

УДК 666.3 : 541.6

С. А. КУТОЛИН, А. И. ВУЛИХ, Н. А. ДРУЗЬ,
А. Е. ШАММАСОВА

ЗАВИСИМОСТЬ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ СОЕДИНЕНИЙ ТИПА A_2BO_3 И ABO_3 ОТ СОСТАВА ГАЗОВОЙ АТМОСФЕРЫ ПРИ ИХ ТЕРМИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ

В существующей литературе отсутствуют данные о влиянии газовой среды на кинетику и механизм образования соединений типа A_2BO_3 и ABO_3 (титанаты, цирконаты, манганиты, ниобаты и танталаты щелочных металлов), если не считать отрывочных, качественного характера сведений о положительной роли, которую оказывает вакуум на процесс образования ниобата натрия и некоторых цирконатов щелочных металлов [1—3].

В работах [4—10] была показана возможность количественного синтеза титанатов, цирконатов, манганитов, метаниобатов и метатанталатов щелочных металлов путем спекания при сравнительно низкой температуре смеси твердых веществ, состоящей из карбоната (гидроокиси) щелочного металла и кислотного окисла в вакууме и токе азота. Было показано, что роль газовой атмосферы сводится не только к удалению газообразных продуктов из зоны реакции, но она влияет также на дисперсность и структуру получаемых соединений.

Накопленный экспериментальный материал по изучению свойств соединений типа A_2BO_3 и ABO_3 , синтезированных в различных газовых средах, позволяет провести подробный анализ зависимости этих свойств от условий синтеза. Исследование этого вопроса, по нашему мнению, не только важно для целей получения и применения данных соединений, но и представляет интерес как характерный пример проявления влияния газовой среды при твердофазной реакции на свойства образующихся веществ.

Ввиду прикладного характера исследования, имеющего целью разработку методов количественного синтеза соединений типа A_2BO_3 и ABO_3 , не представлялось целесообразным изучение влияния на синтез этих соединений газов, корродирующих аппаратуру. Поэтому все исследования проводили с использованием атмосферы воздуха, в вакууме при остаточном давлении 1 мм рт. ст. и в токе азота, очищенного от влаги и кислорода. Методы анализа и идентификации соединений типа A_2BO_3 и ABO_3 приведены в работах [4—14].

В табл. 1. указаны типы решеток, в которых кристаллизуются соединения A_2BO_3 и ABO_3 в зависимости от способа синтеза. Из таблицы следует, что соединения, синтезированные в токе азота, в большинстве случаев кристаллизуются в решетке с более высокой симметрией, чем полученные в вакууме. Метатитанат лития кристаллизуется в вакууме и токе азота в упорядоченной кубической решетке, что согласуется с данными [15, 16]. В атмосфере воздуха это же соединение кристаллизуется в неупорядоченной кубической решетке, рентгеновские данные для которой приведены в работе [17].

Соединение	Метод синтеза		
	на воздухе	в азоте	в вакууме
Li ₂ TiO ₃	Неупорядоченная кубическая структура	Упорядоченная кубическая	Упорядоченная кубическая
Na ₂ TiO ₃	—	Тетрагональная	Кубическая
K ₂ TiO ₃	—	То же	Тетрагональная
Rb ₂ TiO ₃	—	»	То же
Cs ₂ TiO ₃	—	»	Рентгеноаморфен
Li ₂ MnO ₃	—	Рентгеноаморфен	Кристаллический
Na ₂ MnO ₃	—	То же	То же
K ₂ MnO ₃	—	»	»
Li ₂ ZrO ₃	Псевдотетрагональная структура	Тетрагональная	Тетрагональная
LiNbO ₃	—	Ромбоэдрическая в гексагональной установке	Ромбоэдрическая
NaNbO ₃	—	Орторомбическая	Орторомбическая
KNbO ₃	—	Кубическая	То же
CsNbO ₃	—	Кубическая объемноцентрированная структура	Рентгеноаморфен
LiTaO ₃	—	Ромбоэдрическая в гексагональной установке	Ромбоэдрическая в гексагональной установке
NaNbO ₃	—	Кубическая	Орторомбическая
KTaO ₃	—	То же	Кубическая
CsTaO ₃	—	»	Рентгеноаморфен

вакууме, в фазу Na₂TiO₃ (II), синтезированную в азоте и проиндцированную в тетрагональной системе с параметрами, в точности совпадающими с данными, приведенными в работе [16]. Экзотермический эффект у Cs₂TiO₃ при 360°С объясняется монотропным переходом рентгеноаморфной фазы Cs₂TiO₃, синтезированной в вакууме, в кристаллическую, получаемую в токе азота и индцируемую в тетрагональной системе. Индцирование Rb₂TiO₃ и Cs₂TiO₃ в тетрагональной системе не представляло трудностей, так как оказалось, что параметры решеток этих соединений совпадают с данными [16] для Na₂TiO₃. Метатитанат калия кристаллизуется в тетрагональной системе независимо от газовой атмосферы, в которой он получается.

В табл. 2 приведены параметры решетки, объемы и число атомов в элементарных ячейках для метатитанатов щелочных металлов.

Независимо от состава газовой атмосферы и исходных реактивов (карбонаты или гидроксиды щелочных металлов) синтезированные метатитанаты и манганиты щелочных металлов имеют постоянные значения плотностей.

Метатитанаты щелочных металлов имеют также постоянные значения показателей преломления и диэлектрические постоянные, независимо от способа синтеза. У манганитов щелочных металлов значения показателей преломления лежат выше 2,30, а диэлектрические постоянные — выше 150, что не позволило определить эти физико-химические константы.

В табл. 3 приведены физико-химические константы для метатитанатов щелочных металлов. Вычислена полная поляризуемость по формуле Клаузиуса — Масотти и электронная поляризуемость по формуле Лоренца — Лорентца. Последняя сравнивается с рефракциями этих соединений, рассчитанными из данных рефракций ионов. Из сравнения значений электронных поляризуемостей метатитанатов щелочных металлов с реф-

Соединение	Система и параметры решетки			
	кубическая неупорядоченная	кубическая упорядоченная	тетрагональная	моноклинная
Li ₂ TiO ₃	$a = 4,13 \text{ \AA}$ [17]	$a = 8,28 \text{ \AA}$ [15]	—	$a = 5,05 \text{ \AA}$ $b = 8,76 \text{ \AA}$ $c = 28,60 \text{ \AA}$ [16] $\beta = 100^\circ$
Na ₂ TiO ₃	—	$a = 6,60 \text{ \AA}$ $Z = 6$ $V = 438,98 (\text{ \AA}^3)$	$a = 5,26 \text{ \AA}$ $c = 31,50 \text{ \AA}$ [16] $Z = 12$ $V = 871,53 (\text{ \AA}^3)$	—
K ₂ TiO ₃	—	—	$a = 5,47 \text{ \AA}$ $c = 16,60 \text{ \AA}$ $Z = 6$ $V = 496,69 (\text{ \AA}^3)$	—
Rb ₂ TiO ₃	—	—	$a = 5,26 \text{ \AA}$ $c = 31,50 \text{ \AA}$ $Z = 6$ $V = 871,53 (\text{ \AA}^3)$	—
Cs ₂ TiO ₃	—	—	$a = 5,26 \text{ \AA}$ $c = 31,50 \text{ \AA}$ $Z = 5$ $V = 871,53 (\text{ \AA}^3)$	—

Таблица 2

Физико-химические свойства метатитанатов щелочных металлов

Соединение	Температура плавления, °С	Плотность пикнометрическая, D ₂₀	Плотность рентгеновская, D _x	Показатель преломления, N _{ср}	Диэлектрическая проницаемость, ε	Поляризуемость по формуле Клаузиуса — Масотти, $\frac{M}{D} \cdot \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2}$	Поляризуемость по формуле Лоренца — Лорентца, $\frac{M}{D} \cdot \frac{N^2 - 1}{N^2 + 2}$	Refr. index
Li ₂ TiO ₃	1325	3,415	3,42	2,089	18,2	27,37	16,98	18,1
Na ₂ TiO ₃	1025	3,196	3,24	1,804	12,4	35,16	19,05	20,1
K ₂ TiO ₃	820	3,480	3,49	1,910	16,5	41,93	23,46	23,1
Rb ₂ TiO ₃	755	3,006	3,05	1,818	13,5	71,53	31,87	26,1
Cs ₂ TiO ₃	710	3,388	3,44	1,818	8,8	77,04	46,10	32,1

ракциями можно сказать, что Li₂TiO₃, Na₂TiO₃ и K₂TiO₃ являются ионными соединениями, в то время как остальные метатитанаты щелочных металлов; очевидно, обладают значительной долей ковалентной связи.

Из сравнения данных полной и электронной поляризуемости метатитанатов щелочных металлов можно также сделать заключение о значительной доле ионной поляризуемости у этих соединений.

Приведенные данные позволяют сделать вывод о существенном влиянии газовой среды лишь на структуру метатитанатов и манганитов щелочных металлов, в то время как физико-химические свойства этих соединений (значения плотностей, показатели преломления, диэлектрические постоянные) остаются неизменными, независимо от состава используемой газовой атмосферы.

Исключениями, на первый взгляд, являются метатитанаты калия и рубидия, структура которых остается постоянной независимо от газовой среды, в которой осуществляется синтез. Однако не исключена возможность наличия в этих соединениях фазовых переходов второго рода, связанных с кристаллографическими искажениями ячейки K₂TiO₃, Rb₂TiO₃. Последнее может проявиться в наличии очень слабых линий на рентгенограммах

переходов второго рода, связанных с искажениями кристаллографической ячейки, которые надежно фиксируются рентгеновскими методами.

Таблица 4

Влияние газовой атмосферы на тип, параметры решетки и плотность получаемых соединений

Соединение	Тип решетки	Параметры решетки, Å	D_x	D_{20}	Тип решетки	Параметры решетки, Å	D_x	D_{20}	Тип решетки	Параметры решетки, Å	D_x	D_{20}
Li_2ZrO_3	Псевдотетрагональная	$a = 5,39$ $c = 29,85$	4,38	4,12	Тетрагональная	$a = 8,98$ $c = 3,42$	3,68	3,51	Тетрагональная	$a = 8,98$ $b = 3,42$	3,68	3,51
NaNbO_3					Орторомбическая	$a = 5,6$ $b = 16$ $c = 5,6$	5,39	5,33	Орторомбическая	$a = 5,56$ $b = 15,518$ $c = 5,51$	5,70	5,63
KNbO_3					То же	$a = 5,702$ $b = 5,739$ $c = 3,984$	4,57	4,53	Кубическая	$a = 4,01$	4,62	4,66
NaTaO_3					»	$a = 5,524$ $b = 3,883$ $c = 5,478$	7,12	7,08	То же	$a = 3,884$	7,09	7,08
CsNbO_3					Рентгеноаморфен	—	—	4,22	»	$a = 6,13$	3,92	3,93
CsTaO_3					То же	—	—	4,77	»	$a = 7,51$	5,67	5,34

В табл. 4 сопоставлены типы решетки, пикнометрическая и рентгеновская плотности для некоторых метаниобатов и метатанталатов щелочных металлов и метацирконата лития в зависимости от способа синтеза, а в табл. 5 приведены параметры элементарных ячеек некоторых метаниобатов и метатанталатов щелочных металлов по данным различных авторов.

Из приведенных таблиц следует, что газовая среда оказывает влияние на структуру NaTaO_3 , но величина пикнометрической плотности этого соединения остается неизменной.

Метаниобаты натрия, калия, цезия, метатанталат цезия и метацирконат лития в зависимости от газовой среды, в которой осуществляется синтез, меняют не только тип кристаллизации или параметр ячейки, но и величину пикнометрической плотности.

Сопоставление данных табл. 4 и 5 позволяет объяснить кажущуюся противоречивость накопленного различными авторами экспериментального материала и дает возможность предполагать сосуществование различных модификаций метатанталатов и метаниобатов при комнатной температуре.

Из приведенных данных следует, что газовая среда при спекании может оказывать влияние на структурные превращения вещества без изменения его физико-химических констант или с одновременным изменением последних. Кроме того, возможны случаи, когда газовая атмосфера при неизменной структуре вещества может существенно изменить его пикнометрическую плотность и показатель преломления. В табл. 6 приведены такие примеры.

Электронномикроскопическое исследование рентгенокристаллической и рентгеноаморфной фаз CsNbO_3 позволило обнаружить, что рентгеноаморфная фаза CsNbO_3 состоит из частиц, имеющих форму вытянутых игл

LiNbO_3	$a = 5,47$ $a = 56^\circ 01'$ [16, 19]	$a = 5,478$ $a = 56^\circ 01'$ [20]		
NaNbO_3	$a = 5,512$ $b = 5,577$ $c = 15,5$	$a = 5,6$ $b = 16,0$ $c = 5,6$	$a = 5,56$ $b = 16,52$ $c = 5,51$	$a = 3,89$ [24]
KNbO_3	$a = 5,702$ $b = 5,739$ $c = 3,984$ [21]	$a = 4,007$ [25]		
LiTaO_3	$a = 5,459$ $a = 56^\circ 18'$ [20]			
NaTaO_3	$a = 3,884$ [26]	$a = 5,524$ $b = 3,883$ $c = 5,478$		
KTaO_3	$a = 3,980$ [26]			

Таблица 5

Влияние метода синтеза на свойства соединений ABO_3 без изменения их структуры

Соединение	Параметры решетки, Å	D_x	D_{20}	$N_{\text{ср}}$	Рефракция	синтез в вакууме (1 мм пр. ст.)			синтез в токе азота		
						D_x	D_{20}	$N_{\text{ср}}$	D_x	D_{20}	$N_{\text{ср}}$
LiNbO_3	$a = 5,47$ $a = 56^\circ 02'$	4,596	4,280	2,08	18,2	$a = 5,47$ $a = 56^\circ 02'$	4,596	4,870	2,30	18,2	18,2
LiTaO_3	$a = 5,459$ $a = 56^\circ 18'$	7,252	7,101	2,11	17,9	$a = 5,459$ $a = 56^\circ 18'$	7,252	6,955	2,09	17,9	17,9
KTaO_3	$a = 3,980$	6,90	5,427	2,03	25,6	$a = 3,980$	6,90	5,982	2,20	25,6	25,6

(рисунок). Электроннографическое изучение рентгеноаморфной фазы CsTaO_3 также не указывает на сплошность и бесструктурность этого соединения. Эти факты нами связываются с влиянием газовой среды на степень дисперсности получаемых кристаллов (табл. 4).

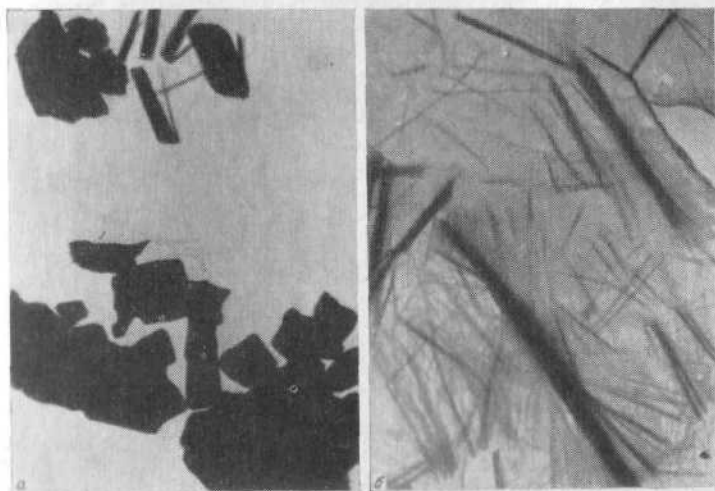
ИК-спектроскопическое исследование метатитанатов щелочных металлов и танталата натрия позволило обнаружить независимость интенсивности пропускания образцов этих соединений от способа синтеза, в то время

Таблица 7

Изменение интенсивности полосы деформационных колебаний октаэдров $[\text{NbO}_6]$ и $[\text{TaO}_6]$ в ИК-спектрах

Соединение	Интенсивность, %		Соединение	Интенсивность, %	
	синтез в вакууме	синтез в токе азота		синтез в вакууме	синтез в токе азота
LiNbO_3	48	14	KTaO_3	56	44
LiTaO_3	68	60	CsTaO_3	60	50
KNbO_3	52	46			

исследование метаниобатов и остальных метатанталатов щелочных металлов обнаруживало изменение интенсивности полосы деформационных колебаний октаэдров $[\text{NbO}_6]$ и $[\text{TaO}_6]$ в зависимости от способа синтеза (табл. 7). Полученные данные говорят о влиянии способа синтеза на величину диэлектрической постоянной, связанную с интенсивностью ИК-спектров этих соединений по теории Крамерса — Кронига, рассмотренную на примере KTaO_3 в работе [28].



Электронномикроскопические фотографии CsNbO_3 . $\times 13100$:

а — рентгенокристаллический образец, полученный в токе азота,
б — рентгеноаморфный образец, полученный в вакууме

В тех случаях, когда газовая среда не оказывает влияния на интенсивность полос в ИК-спектрах поглощения (метатитанаты щелочных металлов и метатанталат натрия), дисперсия диэлектрической постоянной не зависит от способа синтеза, т. е. происходящие под влиянием газовой среды структурные изменения не обуславливают изменения дисперсии диэлектрической постоянной в инфракрасной области.

Исследование ИК-спектров поглощения метатитанатов, метатанталатов метаниобатов щелочных металлов позволило обнаружить наличие широких интенсивных полос, имеющих в большинстве случаев тонкую структуру и связанных с валентными колебаниями октаэдров $[\text{TiO}_6]$, $[\text{NbO}_6]$, $[\text{TaO}_6]$, и узкие полосы в длинноволновой области, связанные с деформационными колебаниями этих октаэдров. Сравнение [11—13, 28—30] полученных ИК-спектров соединений типа A_2BO_3 с ИК-спектрами соединений типа $\text{Ba}(\text{Pb})\text{VO}_3$ и метатанталатов, метаниобатов щелочных металлов позволяет сделать предположение о возможности проявления у метатанталатов щелочных металлов сегнето- или антисегнетоэлектрических свойств. Действительно, почти во всех предложенных теориях сегнетоэлектричества ответственность за сегнетоэлектрические аномалии возлагается на кислородный октаэдр с центральным ионом (Ti^{4+} , Zr^{4+} , Ta^{5+} , Nb^{5+}), поэтому не отводится вспомогательная роль. В работах [31, 32] было отмечено, полосы валентных колебаний сегнетоэлектрических материалов заметно уширены и имеют тонкую структуру, что и наблюдается у мета-

ния перекиси водорода спектральной чистоты на ряде соединений типа A_2BO_3 и ABO_3 , полученных различными способами [14]. В табл. 8 сопоставлены значения удельных поверхностей некоторых соединений типа A_2BO_3 и ABO_3 , полученных различными способами, логарифмы предэкспоненциальных членов и энергии активации для максимума разложения перекиси водорода. Каталитическая активность упорядоченной структуры Li_2TiO_3 , синтезируемой в вакууме, ниже, чем неупорядоченной структуры.

Таблица 8

Характеристика катализаторов разложения H_2O_2

Соединение	Тип решетки	Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$		Логарифм предэкспоненциального члена $\lg A$	Энергия активации E , ккал	$\frac{E}{\lg A}$
		до опыта	после опыта			
Li_2TiO_3	Упорядоченная кубическая структура	1,34	2,98	9,98	17,1	1,71
Li_2TiO_3	Неупорядоченная кубическая структура	1,33	3,24	7,89	13,6	1,72
CsNbO_3	Рентгеноаморфен	1,43	4,79	9,69	15,477	1,59
CsNbO_3	Кубическая структура	0,33	6,50	10,29	16,077	1,56
CsTaO_3	Рентгеноаморфен	1,08	1,21	8,33	13,657	1,60
CsTaO_3	Кубическая структура	0,86	1,52	10,60	16,667	1,57

Энергия активации и предэкспоненциальные члены рентгеноаморфных CsNbO_3 и CsTaO_3 ниже, чем соответствующие значения для рентгенокристаллических CsNbO_3 и CsTaO_3 . Однако независимо от способа синтеза отношение энергии активации к логарифму предэкспоненциального члена остается величиной постоянной [34, 35].

Таким образом, проведенный анализ влияния газовой среды в процессе синтеза на структуру и свойства соединений типа A_2BO_3 и ABO_3 показывает, что это влияние является интенсивным и многообразным.

В процессе синтеза соединений A_2BO_3 и ABO_3 газовая среда способна влиять на размеры элементарной ячейки без изменения типа кристаллографической решетки. Газовая среда может определять тип кристаллографической системы и степень дисперсности соединения в процессе синтеза его в смеси твердых веществ с одновременным изменением физико-химических характеристик соединения и может способствовать изменению физико-химических характеристик соединений без изменения кристаллографической системы соединения при его кристаллизации из смеси твердых веществ или наоборот.

Такое разнообразное и сильное влияние газовой среды на свойства и структуру этих соединений логично объяснить деформируемостью структур A_2BO_3 и ABO_3 , обладающих значительной долей поперечной поляризуемости, податливостью к искажению кислородных октаэдров $[\text{TiO}_6]$, $[\text{NbO}_6]$, $[\text{TaO}_6]$, что несомненно облегчает с позиций кинетики количественный синтез этих соединений.

Приведенный экспериментальный материал позволяет выдвинуть феноменологическое предположение о том, что влияние газовой среды на количественность синтеза соединений будет особенно благоприятным, если синтезируемое соединение обладает значительной долей поперечной поляри-

В свою очередь, установление факта влияния газовой атмосферы на реакцию твердофазного синтеза соединения является предпосылкой для изучения вещества как возможного сегнетоэлектрика.

ВЫВОДЫ

Проведен анализ литературных данных и экспериментальных результатов, полученных авторами при изучении термического синтеза и свойств соединений типа A_2VO_3 и ABO_3 (титанаты, цирконаты, манганиты, ниобаты, танталаты щелочных металлов).

Показано влияние газовой атмосферы в процессе синтеза этих соединений на их структуру и физико-химические свойства.

Литература

1. P. Süe. *Compt. rend.* 198, 1696 (1934).
2. Викт. И. Спицин, А. В. Лапицкий. Сб. статей по общей химии. Изд. АН СССР, М., 1, 1953, стр. 37.
3. H. A. Lehmann, P. Erzberger. *Z. anorgan. allg. Chem.* 301, 233 (1959).
4. С. А. Кутюлин, А. И. Вулих. Авт. свид. 157967; Бюл. изобр. № 20, 12 (1963).
5. С. А. Кутюлин, А. И. Вулих. *Ж. прикл. химии* 37, 2748 (1964).
6. С. А. Кутюлин, А. И. Вулих. *Ж. неорганической химии* 10, 140 (1965).
7. С. А. Кутюлин, А. И. Вулих, Н. А. Друзь. Сб. Промышленность химических реактивов. № 7, М., Изд. ИРЕА, 1965, стр. 42.
8. С. А. Кутюлин, А. И. Вулих. *Ж. неорганические материалы* 1, 236 (1965).
9. С. А. Кутюлин, А. И. Вулих, А. Е. Сергеева. Сб. докл. II Всес. совещания по редким щелочным элементам. Изд. СО АН СССР, Новосибирск, 1966.
10. С. А. Кутюлин, А. И. Вулих, А. Е. Сергеева. *Ж. неорганические материалы* 1, 388 (1965).
11. С. А. Кутюлин. *Ж. неорганические материалы* 1, 928 (1965).
12. С. А. Кутюлин, А. И. Вулих, А. Е. Шаммасова. Сб. Промышленность химических реактивов. № 13, М., Изд. ИРЕА, 1966.
13. С. А. Кутюлин, Н. А. Друзь. *Ж. неорганические материалы* 1, 1590 (1965).
14. С. А. Кутюлин, А. Е. Сергеева. *Ж. физ. химии* 39, 2763 (1965).
15. F. F. Warblan. *Schweiz. Z. Kristallogr., Mineralog., Petrogr. Abt.* B23, 295 (1943).
16. G. Lang. *Z. anorgan. Chem.* 276, 77 (1954).
17. E. Kordes. *Z. Kristallogr.* 92, 139 (1935).
18. W. H. Sachariassen. *Geoch. Vert. d. Elem.* 7, 97 (1926).
19. W. H. Sachariassen. *Geoch. Vert. d. Elem.* 8, 150 (1928).
20. А. В. Лапицкий, Ю. П. Симанов. *Ж. физ. химии* 29, 1201 (1955).
21. E. A. Wood. *Acta crystallogr.* 4, 353 (1951).
22. P. Voudsen. *Acta crystallogr.* 4, 68 (1951).
23. P. Voudsen. *Acta crystallogr.* 4, 545 (1951).
24. А. В. Лапицкий. *Ж. общ. химии* 16, 917 (1946).
25. А. В. Лапицкий. *Ж. общ. химии* 22, 379 (1952).
26. А. В. Лапицкий, Е. П. Артамонова. *Ж. неорганической химии* 7, 1908 (1962).
27. P. Voudsen. *Acta crystallogr.* 4, 373 (1951).
28. R. C. Miller, W. G. Spitzer. *Phys. Rev.* 129, 94 (1963).
29. J. T. Last. *Phys. Rev.* 105, 1740 (1957).
30. W. G. Spitzer, R. C. Miller, D. A. Keiman, L. E. Howarth. *Phys. Rev.* 126, 1710 (1962).
31. А. Ф. Яценко. *Изв. АН СССР. Сер. физ.* 22, 1456 (1958).
32. А. Ф. Яценко. *Изв. АН СССР. Сер. физ.* 24, 1308 (1960).
33. Г. А. Смоленский, Н. В. Кожевникова. *Докл. АН СССР* 76, 519 (1951).
34. Н. И. Кобозев, Н. Н. Соколов. *Ж. физ. химии* 4, 275 (1933).
35. Н. И. Кобозев, Н. Н. Соколов. *Ж. физ. химии* 4, 407 (1933).
36. В. Кенциг. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. Изд. иностр. лит., М., 1960.

Поступила
14 июля 1965 г.