

Министерство высшего и среднего специального  
образования РСФСР

Объединенный межвузовский Совет по присуждению  
ученых степеней по химическим наукам и технологии  
при Томском государственном университете  
имени В. В. Куйбышева

---

*На правах рукописи*

С. А. КУТОЛИН

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА  
НЕКОТОРЫХ СОЕДИНЕНИЙ ТИПА  $A_2BO_3$  И  $ABO_3$   
В ВАКУУМЕ И ИНЕРТНОЙ АТМОСФЕРЕ

Автореферат  
диссертации на соискание ученой степени кандидата  
химических наук

Издательство Томского университета  
Томск — 1966

Работа выполнена на Новосибирском заводе химических реактивов.

Просим Вас и сотрудников Вашего учреждения, интересующихся темой диссертации, принять участие в заседании ученого совета или прислать свои отзывы по адресу: г. Томск, проспект Ленина, 36, университет, химический факультет.

Предварительно защита назначена на \_\_\_\_\_  
1966 г.

Дата отправки автореферата \_\_\_\_\_ 1966.

Ученый секретарь Совета,  
кандидат химических наук

Е. А. Круликовская

В настоящее время перед промышленностью химических реактивов поставлены задачи получения и исследования материалов со специальными физическими и химическими свойствами для обеспечения нужд электрокерамической промышленности, техники полупроводников, высоких температур, машино- и приборостроения, автоматики, химической и металлургической промышленности.

Эта задача может быть успешно решена путем внедрения в промышленность химических реактивов эффективных в экономическом отношении методов синтеза, позволяющих сократить число трудоемких операций, время и условия синтеза реактивов, повысить выход получаемого продукта и уменьшить затраты на очистку синтезируемых материалов от примесей, обуславливаемых методом синтеза.

В 1962—1965 гг. на Новосибирском заводе химических реактивов были исследованы методы получения химических соединений, проводимые в атмосфере инертного газа и в вакууме путем спекания смесей твердых веществ (карбонатов или гидроокисей щелочных металлов с кислотными оксидами титана, циркония, ниобия, тантала и марганца), с целью количественного синтеза (без применения минерализаторов) химических реактивов: метатитанатов, метащирконатов, метаниобатов, метатанталатов и манганитов щелочных металлов, т. е. соединений типа  $A_2VO_3$  и  $ABO_3$ , находящих в последнее время возрастающее применение в различных отраслях техники и промышленности.

Описанные в литературе методы синтеза этой группы соединений осуществляются гидрохимическими, гидро-термальными способами, используются методы сплавления или спекания исходных веществ в присутствии минерализаторов. Эти методы связаны с использованием больших объемов, необходимостью утилизации отходов, с безвозвратными потерями ценного сырья и неизбежной очисткой от примесей, загрязняющих продукт. Кроме того, например, методы сплавления длительны и требуют применения коррозионно- и термоустойчивых материалов, методами же спекания не достигается количественного синтеза этих соединений без применения минерализаторов, однако использование последних требует специального выделения в дальнейшем чистого химического соединения.

Физико-химические свойства соединений названной группы в настоящее время изучены еще сравнительно слабо, а имеющиеся литературные данные противоречивы. Поэтому наряду с вопросами разработки простых и надежных способов синтеза химических соединений типа  $A_2BO_3$  и  $ABO_3$  были исследованы некоторые физико-химические свойства этих соединений и изучена связь этих свойств с условиями синтеза.

Реферлируемая работа содержит около 235 страниц машинописного текста, 31 иллюстрацию, 75 таблиц и список литературы, включающей 317 источников. Она состоит из 7 нижеследующих глав:

### Глава I. Литературный обзор применения, методов синтеза и свойств соединений типа $A_2BO_3$ и $ABO_3$

В разделе о применении соединений типа  $A_2BO_3$  и  $ABO_3$  акцентируется внимание на важной роли, которую играют соединения данного типа при переработке тантало-ниобиевых руд, генетическими спутниками которых являются титан и цирконий.

Отмечается возрастающая потребность в метатитанатах щелочных металлов и рассматриваются различные области применения этой группы соединений в оптической, металлургической и керамической промышленности. Уделяется внимание рассмотрению вероятных областей применения титанатов щелочных металлов (люминесцентные материалы, сегнетокерамика).

Обсуждается литература о применении метаниобатов и метатанталатов щелочных металлов в качестве керамических сегнетоконденсаторов (пьезоэлектрических преобразователей), обладающих величинами электрофизических констант того же порядка, что и у метатитаната бария. Приводятся указания на перспективность использования данных материалов при создании оптических затворов и модуляторов, работающих с частотой не менее  $10^{10}$  гц.

В разделе о способах получения соединений типа  $A_2BO_3$  и  $ABO_3$  анализируется опубликованный литературный и патентный материал, касающийся различных способов синтеза соединений этого типа.

Отмечается, что гидрохимические методы синтеза сложны, длительны и недостаточно удобны для производства безводных соединений типа  $A_2BO_3$  и  $ABO_3$  в сравнительно большом масштабе.

Методы сплавления карбонатов (тироокисей) щелочных металлов и кислотных окислов при температурах выше  $1000^\circ C$  также длительны и сложны для получения данных соединений в условиях производства. Хотя процесс протекает количественно при высоких температурах в расплаве, но требует соблюдения строгого режима охлаждения для установления равновесия процесса и применения коррозионно- и термоустойчивых материалов и оборудования.

Методы спекания на воздухе карбонатов (гидроокисей) щелочных металлов с кислотными окислами при сравнительно низких температурах (до  $950^\circ$ ) не приводят к количественному синтезу метатитанатов, метаниобатов и метатанталатов щелочных металлов или требуют дошихтовки, применения избытка исходных реактивов по сравнению с расчетными коэффициентами расхода сырья, прессования и многократного спекания.

Методы спекания в присутствии минерализаторов позволяют количественно синтезировать соединения типа  $A_2BO_3$  и  $ABO_3$ . Однако они требуют для получения соединений квалификационной чистоты применения соответствующих методов очистки от минерализатора.

Все это значительно усложняет и удорожает методы препаративного синтеза соединений типа  $A_2BO_3$  и  $ABO_3$ .

Особое внимание уделяется изученности систем  $A_2O-TiO_2$ ,  $A_2O-Nb_2O_5$ ,  $A_2O-Ta_2O_5$ . Отмечается весь-

ма слабая изученность и противоречивость литературного материала, касающегося числа и состава соединений в этих системах.

В разделе о свойствах соединений типа  $A_2BO_3$  и  $ABO_3$  обсуждается литературный материал по физико-химическим характеристикам этих соединений (плотность, температура плавления, показатель преломления, диэлектрическая проницаемость при комнатной температуре), структура соединений типа  $A_2BO_3$  и  $ABO_3$  при различных температурах, термографическая и ИК-спектроскопическая изученность данной группы соединений.

Отмечается противоречивость и слабая изученность физикохимических свойств и характеристик соединений типа  $A_2BO_3$  (за исключением метатитанатов лития и натрия).

Несмотря на обширный литературный материал, опубликованный в работах советских и зарубежных исследователей и касающийся изучения физико-химических свойств и характеристик метаниобатов и метатанталатов щелочных металлов, окончательное решение вопроса об идентификации свойств этой группы соединений еще далеко от завершения ввиду значительных противоречий в оценке их физико-химических свойств (температура плавления, плотность, структура и т. д.).

## Глава. II. Основные направления в изучении влияния состава газовой атмосферы на протекание реакций в смесях твердых веществ

Глава II состоит из пяти разделов. В первом разделе отмечается роль русских ученых Н. Н. Бекетова, Д. К. Чернова, П. А. Аносова, В. Н. Вернадского, Р. Ю. Левинсона-Лессинга, благодаря работам которых был открыт путь к широкому теоретическому и экспериментальному изучению реакций в смесях твердых веществ.

Работами советских ученых А. А. Байкова, П. П. Будникова, А. С. Бережного, П. В. Гельда, А. М. Гипстлинга, И. С. Кайнарского, Л. И. Карякина, И. И. Кигайгородского, П. С. Мамыкина, В. Н. Юнга и др. показана существенная роль, которую играет жидкая и газообразная фаза в механизме реакций в смесях твердых веществ.

Особое внимание уделено рассмотрению воззрений зарубежных ученых Таммана, Хедвала, Гюттинга, Яндера и их школ на физикохимические закономерности протекания реакций в смесях твердых веществ.

Отмечается, что исследование твердофазных процессов, протекающих в различной газовой атмосфере, представляет теоретический и практический интерес ввиду исключительно важной роли, которую играет состав газовой атмосферы в геологических процессах, при синтезе материалов полупроводниковой чистоты, в процессах дегидратизации, декарбонизации, активации окислов и т. д.

В следующем разделе, посвященном изучению влияния состава газовой атмосферы ( $H_2$ ,  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $HCl$ ,  $SO_2$  и др.) на полиморфные превращения и спекание окислов, рассматриваются экспериментальные результаты, полученные в этой области в работах Гюттинга и Хедвала с сотрудниками, Гольмквиста, Форестье, Андерсена, Гарнера, Шунро с сотрудниками, Файткнехта и др. Отмечается возможность изменения температуры полиморфного превращения, замедления или ускорения такого рода процессов при изменении состава газовой атмосферы.

В разделе 3 данной главы рассматриваются основные экспериментальные результаты, полученные при изучении влияния состава газовой атмосферы на процессы термического разложения веществ в работах Гюттинга с сотрудниками, Бишоффа, Гарнера и Беркумшоу, Хаула и его сотрудников, Б. Ф. Ормонта с сотрудниками, Макдональда, В. В. Болдырева и др. Рассматривается влияние газовой атмосферы на степень дисперсности, кристалличность, кинетику и направление процессов термического разложения твердых веществ.

Анализируются предложенные различными авторами концепции о причинах влияния газовой атмосферы на процессы термического разложения твердых веществ: газовая атмосфера как катализатор, минерализатор, теплопередающая среда, адсорбционные гипотезы активации и дезактивации процессов термического разложения веществ и т. д.

Рассматривается приложение термодинамики к такому рода процессам, осуществленное в работах С. З. Рогинского, В. А. Киреева и нашедшая подтверждение в ряде экспериментальных работ Г. И. Чуфарва с сотрудни-

ками, А. С. Мькулинского и Е. М. Подтымченко, Завадского и Бретснайдера и др.

В четвертом разделе данной главы анализируются экспериментальные результаты, касающиеся влияния состава газовой атмосферы на процессы синтеза химических соединений, отмечаются положительные результаты, достигнутые в этой области рядом исследователей (Гюттинг, Хедвалл, Форестье с сотрудниками). Обращается внимание на то, что рядом исследователей (Сю. В. И. Спицин, А. В. Лапицкий, Лемани, Эрцбергер) отмечается положительная роль вакуума в процессе синтеза метаниобата натрия и метацирконатов при температуре ниже температуры плавления компонентов исходной смеси.

На основании проведенного анализа литературного материала, делается заключение о целесообразности постановки исследования по синтезу соединений типа  $A_2BO_3$  и  $ABO_3$  путем спекания карбонатов (гидроокисей) щелочных металлов с кислотными окислами при сравнительно низкой температуре без применения минерализаторов в различной газовой атмосфере.

### Глава III. Экспериментальная часть. Препаративный термический синтез в вакууме и инертной атмосфере соединений типа $A_2BO_3$ и $ABO_3$

Глава состоит из II разделов. В первом разделе обосновывается целесообразность проведения исследования спекания карбонатов (гидроокисей) щелочных металлов с кислотными окислами в интервале температур 500—900°C. На основании чисто прикладных соображений делается вывод о необходимости исследования возможности термического синтеза соединений типа  $A_2BO_3$  и  $ABO_3$  в атмосфере воздуха, токе азота и вакууме. Рассматриваются два аспекта изучения синтеза соединений типа  $A_2BO_3$  и  $ABO_3$ :

а) собственно препаративный синтез соединений типа  $A_2BO_3$ ,  $ABO_3$  и методы контроля синтеза (аналитические методы контроля, рентгенофазовый анализ, измерение удельной поверхности спеков и т. д.);

б) изучение физико-химических свойств и характеристик синтезированных соединений в зависимости от условий синтеза (пикнометрическая плотность, температура

плавления, показатель преломления, диэлектрическая проницаемость, структура соединений, рентгеновская плотность, ИК-спектроскопия и т. д.).

Во втором разделе обосновывается выбор исходных реактивов, вспомогательных материалов, подготовка шихты к спеканию.

В качестве исходных материалов были выбраны карбонаты лития, натрия, калия, рубидия и цезия, гидроокиси лития, натрия и калия, окислы:  $TiO_2$ ,  $ZrO_2$ ,  $NiO_2$ ,  $MnO_2$ ,  $Nb_2O_5$ ,  $Ta_2O_5$  квалификационной чистоты, предусматриваемой соответствующим ГОСТом и ТУ. Проводятся основные показатели качества исходных реактивов, а также некоторые физико-химические свойства, полученные для исходных реактивов (температура плавления, пикнометрическая плотность, показатель преломления, типичные рентгенометрические константы). Проводится сравнение чистоты исходных реактивов с чистотой реактивов, используемых разными исследователями при приготвлении данной группы соединений для физических целей. Обосновывается степень измельчения исходной шихты и принимается за стандартную степень измельчения исходной шихты равная 200 меш.

В разделе 3 приводится описание экспериментальных установок и методика исследования. Спекание смеси твердых веществ на воздухе осуществлялось в муфельной печи, в вакууме (в вакуум-электрической печи) и в токе азота, очищенного от влаги и кислорода (в цилиндрической печи). Описывается методика измерения вакуума, скорости тока азота, температуры спекания, оценивается градиент температуры печного пространства реторты при разных температурах. Скорость подъема температуры в печном пространстве могла достигать 45°/мин. Особое внимание обращено на очистку азота от влаги и кислорода и на выбор оптимальной скорости тока азота в печном пространстве. Линейная оптимальная скорость газового потока азота составляла 5,1 см/сек.

Обосновывается и описывается методика проведения прерывных опытов на одном образце вещества во всей области исследуемых температур и времени спекания по сравнению с другими экспериментальными методиками.

Исследовалось влияние различных факторов: температуры (типичный интервал 500—900°C), времени (типичный интервал 60—180 мин.) газовой атмосферы (воз-

дух, вакуум, азот) на спекание смеси твердых веществ (измельчение 200 меш), взятых при соотношении исходных компонентов 1:1 (для получения соединения  $A_2VO_3$  или  $AVO_3$  стехиометрического состава).

В разделе 4 описываются вспомогательные экспериментальные установки: установка для определения удельной поверхности спекаемой шихты методом адсорбции воздуха и установка для измерения электропроводности спекаемой шихты.

Разделы 5—7 посвящены описанию методик химического, химического фазового, рентгенофазового и кристаллооптического исследования спекаемой шихты. В опытах спекания контролировалась также величина потери веса в результате реакции взаимодействия, позволяющая оценивать степень разложения карбоната в спекаемой шихте. Фазовый химический анализ, основанный на практически полной нерастворимости двуокисей титана, циркония и гафния в разбавленных кислотах в отличие от продуктов взаимодействия, позволял рассчитывать степень взаимодействия исходных веществ, которая вычислялась как доля «связанной» двуокиси (т. е. растворимой в кислотах) в процентах к теоретическому содержанию ее в образце стехиометрического состава. Для выполнения анализа пробу разлагали разбавленной кислотой (1:1)  $HCl$  или  $H_2SO_4$ . В фильтрате определяли объемным (комплексометрическое титрование трилоном Б с индикаторами эриохромом черным Т или ксиленоловым оранжевым) или весовым методом содержание двуокисей подгруппы титана.

Приводятся подробные методики весового анализа спеков на содержание окислов лития, рубидия, цезия, титана, циркония, гафния, ниобия и тантала в спекаемых образцах. Кроме того, содержание окислов щелочных металлов определялось методом пламенной фотометрии. Спектральным методом анализировалось содержание примесей в продуктах спекания: железо, марганец, никель, кобальт, медь, алюминий, кремний.

Особое внимание уделялось приготовлению и использованию стандартных реактивов для выполнения аналитических работ.

Рентгенофазовое исследование спеков осуществлялось на аппаратах УРС-70 и УРС-50-И. Образцы для съемки готовились с учетом свойств исследуемого образца. При-

менялись как отфильтрованные, так и неотфильтрованные излучения  $Si$ . Однако во всех случаях просчитывались  $\beta$ -линии. Межплоскостные расстояния определялись после внесения необходимых поправок. Рентгеновские данные, полученные в качестве индивидуальных характеристик синтезированных соединений, рассчитывались как средние значения ряда промеров одной и той же и разных дебаграмм. Осуществлялось индентирование рентгенограмм соответствующих индивидуальным продуктам.

Кристаллооптическое исследование спеков осуществлялось с помощью бинокулярного стереоскопического микроскопа и различных систем поляризационных микроскопов. В распоряжении исследователя находился, кроме обычного иммерсионного набора ИЖ-1, высокопреломляющий иммерсионный набор, разработанный в ИХ СО АН СССР Е. Д. Ручкиным, сплавы серы с селеном, промеренные на гониометре ГС-5; использовалась также методика определения показателя преломления прессованием образца в галогенидах таллия, разработанная Е. Д. Ручкиным, Ю. И. Весниным и С. С. Бацановым в ИХ СО АН СССР.

В разделе 8 настоящей главы приводится термодинамический анализ процессов термического синтеза некоторых соединений типа  $A_2VO_3$  в атмосфере воздуха при 760 мм. рт. ст. Полученные данные по изменению изобарного потенциала с температурой, рассчитанные по имеющимся экспериментальным или эмпирическим данным, разработанным рядом исследователей (Л. А. Жаркова, М. Х. Карапетьянц, Н. Н. Дрозин, А. Ф. Капустинский и К. Б. Яцимирский, Н. А. Ландия, О. П. Мчедлов-Петросян и др.), подтверждают экспериментальные данные, полученные в этой области, о невозможности синтеза данной группы соединений при температурах ниже  $1000^\circ$ .

В разделах 9—10 представлены результаты экспериментальных исследований препаративного синтеза соединений типа  $A_2VO_3$  и  $AVO_3$  и приводятся оптимальные условия количественного синтеза этих соединений в зависимости от используемой газовой атмосферы, температуры и времени спекания.

Отмечается, что интенсивность линий исходных компонентов на дебаграммах спекаемой шихты падает с повышением температуры и времени синтеза, но при полном исчезновении линий исходных компонентов в образцах,

спекаемых в вакууме и токе азота, последние присутствуют во всех образцах, спекаемых при тех же условиях в атмосфере воздуха. По результатам химического, химического фазового анализа и изменению веса образца в процессе синтеза обнаружено, что степень разложения карбоната в спекаемой шихте и степень химического взаимодействия кислотных окислов с окислами щелочных металлов возрастает по мере повышения температуры и времени спекания.

Однако степень химического взаимодействия кислотных окислов и степень разложения карбоната щелочного металла в спекаемой шихте при проведении процесса в вакууме или токе азота по мере повышения температуры и времени спекания (особенно при приближении к оптимальным условиям синтеза) практически одинаковы и при значительной (>50%) степени превращения спекаемой шихты в продукт синтеза составляет разницу около 4% абс. В то же время при спекании в тех же условиях, но в атмосфере воздуха степень химического взаимодействия кислотного окисла и степень разложения карбоната в шихте существенно различаются. Эти явления особенно детально исследованы на примере метатитанатов щелочных металлов.

Термический синтез соединений  $A_2VO_3$  и  $ABO_3$  в значительной степени зависит от реакционной способности исходных компонентов шихты. Обнаружено, что газовая атмосфера оказывает существенное влияние на процессы термического синтеза соединений типа  $A_2VO_3$  и  $ABO_3$  тогда, когда степень превращения спекаемой шихты в продукт синтеза сравнительно велика при данных условиях спекания на воздухе (преимущественно более 50%). В противном случае газовая атмосфера не оказывает существенного влияния на степень превращения спекаемой шихты в продукт синтеза. Это отмечается на примере изучения реакционной способности двуокиси циркония и гафния с карбонатами щелочных металлов. Реакционная способность карбонатов щелочных металлов при спекании с окислами  $TiO_2$ ,  $Nb_2O_5$ ,  $Ta_2O_5$  возрастает как правило по ряду  $Na > K > Li > Cs > Rb$ , т. е. почти симбатно температурам плавления карбонатов щелочных металлов.

По данным рентгенофазового анализа обнаружено, что при синтезе соединений типа  $ABO_3$  не происходит

образование свободной окиси щелочного металла, что свидетельствует о вероятности непосредственного взаимодействия карбонатов щелочных металлов с пятиокисью ниобия и тантала. В процессе синтеза соединений типа  $A_2VO_3$  методами рентгенофазового и химического анализа установлено образование свободной окиси щелочного металла в качестве промежуточного продукта при разложении карбоната. Обнаружено на примере метатитаната лития специальными опытами, что окись щелочного металла в момент разложения карбоната более активна, чем обычная окись лития, используемая в качестве исходного сырья.

На примере синтеза соединений типа  $A_2VO_3$  (манганиты щелочных металлов, метатитанаты лития и калия) обнаружено, что использование в качестве исходного материала гидроокисей вместо карбонатов щелочных металлов не приводит к изменению физико-химических констант (пикнометрическая плотность и температура плавления) соединений (исключение составляет метацирконат лития), однако способствует некоторому понижению оптимальной температуры синтеза.

Найдено оптимальное значение остаточного давления при синтезе соединений  $A_2VO_3$  и  $ABO_3$ , равное для этой группы соединений 0,5—1 мм рт. ст. Увеличение остаточного давления приводит к уменьшению степени превращения шихты в продукт синтеза, а уменьшение до 0,02 мм рт. ст. сказывается на кристалличности продукта (более размытые линии на рентгенограммах).

Обнаружено существенное влияние газовой атмосферы на кристалличность и состав фаз получаемых продуктов. Этот вопрос более детально обсуждается в следующей главе.

На основании проведенных исследований (методами химического, химического фазового, рентгенофазового анализа, измерениями удельной поверхности образцов в процессе спекания) делается предположение о хемосорбции кислорода воздуха или углекислого газа шихтой в процессе спекания ее на воздухе, что приводит к торможению процесса синтеза продукта.

При спекании шихты в токе азота или в вакууме отмечается увеличение удельной поверхности спекаемой шихты по сравнению с поверхностью при спекании шихты на воздухе. Это сопровождается, вероятно, уменьше-

нием хемосорбции газообразных продуктов реакции кислорода воздуха и приводит к увеличению поверхности соприкосновения фаз реагирующих компонентов, т. е. к увеличению скорости протекания процесса в смеси твердых веществ.

В табл. 1 приведены оптимальные условия количественного синтеза соединений типа  $A_2VO_3$  и  $AVO_3$ .

Таблица 1

Оптимальные условия количественного синтеза некоторых соединений типа  $A_2VO_3$  и  $AVO_3$

Синтезируемое соединение	Молекулярный состав шахты	Синтез в токе азота		Синтез в вакууме (остаточное давление ~1 мм рт. ст.)	
		температура, °C	время спекания, ч	температура, °C	время спекания, ч
$Li_2TiO_3$	$Li_2CO_3 + TiO_2$	700	2,5	700	2
$Na_2TiO_3$	$Na_2CO_3 + TiO_2$	800	2,5	800	2
$K_2TiO_3$	$K_2CO_3 + TiO_2$	800	2,5	800	2
$Rb_2TiO_3$	$Rb_2CO_3 + TiO_2$	600	3,0	600	3,0
$Cs_2TiO_3$	$Cs_2CO_3 + TiO_2$	650	2,5	650	2,5
$Li_2ZrO_3$	$Li_2CO_3 + ZrO_2$	800	4-5	800	4-5
$Li_2MnO_3$	$Li_2CO_3 + MnO_2$	700	3,5	700	3,0
$LiNbO_3$	$Li_2CO_3 + Nb_2O_5$	750	3,5	750	3,0
$KNbO_3$	$K_2CO_3 + Nb_2O_5$	750	3,0	750	3,0
$CsNbO_3$	$Cs_2CO_3 + Nb_2O_5$	700	2,5	700	2,0
$LiTaO_3$	$Li_2CO_3 + Ta_2O_5$	750	2	750	2
$KTaO_3$	$K_2CO_3 + Ta_2O_5$	750	3	750	3
$CsTaO_3$	$Cs_2CO_3 + Ta_2O_5$	700	2	700	2
$NaTaO_3$	$Na_2CO_3 + Ta_2O_5$	800	3,5	800	3,5
$NaNbO_3$	$Na_2CO_3 + Nb_2O_5$	800	3,5	800	3,0

Содержание примесей меди, кобальта, никеля, марганца, цинка меньше  $1 \cdot 10^{-3}$ — $5 \cdot 10^{-3}\%$ , железа  $2 \cdot 10^{-2}$ . Отмечается, что содержание примесей в синтезированных соединениях зависит от чистоты исходного сырья и практически не зависит от метода синтеза.

Установлена удовлетворительная линейная зависимость между оптимальной температурой синтеза соединений типа  $A_2VO_3$  и  $AVO_3$  и температурой плавления соответствующего карбоната щелочного металла:  $T_{\text{синтеза}} = 0,93 \div 0,98 T_{\text{пл карбоната}}$ .

#### Глава IV. Исследование некоторых физико-химических свойств и характеристик соединений типа $A_2VO_3$ и $AVO_3$ , синтезированных в токе азота и в вакууме

Глава состоит из 7 разделов.

В разделе «Физико-химическая характеристика индивидуальных свойств соединений типа  $A_2VO_3$  и  $AVO_3$ , синтезированных в токе азота и в вакууме» приводится описание определений температуры плавления, пикнометрического значения плотности, среднего значения показателя преломления и значения диэлектрической проницаемости при комнатной температуре. Подробно рассматривается вопрос о воспроизводимости и точности приводимых констант. В табл. 2 приведены некоторые физико-химические константы исследуемых соединений.

Таблица 2

Соединение	Способ синтеза							
	в вакууме				в азоте			
	$T_{\text{пл}}$ , °C	$D_{20}$ , г/см <sup>3</sup>	$N_{\text{ср}}$	$\epsilon$	$T_{\text{пл}}$ , °C	$D_{20}$ , г/см <sup>3</sup>	$N_{\text{ср}}$	$\epsilon$
$Na_2TiO_3$	1025	3,196	1,804	12,4	1030	3,191	1,808	12,5
$Rb_2TiO_3$	755	3,006	1,818	13,5	755	3,010	1,818	13,6
$Cs_2TiO_3$	710	3,388	1,812	8,8	710	3,391	1,815	8,9
$LiNbO_3$	1140	4,280	2,080	>150	1140	4,870	2,30	>150
$NaNbO_3$	1300	5,327	2,210	>150	1320	5,630	2,218	>150
$NaTaO_3$	1310	7,080	2,030	>150	1330	7,080	2,030	>150
$CsNbO_3$	1250	4,220	2,010	>150	1250	3,950	2,005	>150

Из приводимых данных следует, что в ряде случаев независимо от способа синтеза физико-химические характеристики остаются постоянными. Обнаружены случаи одновременного изменения показателя преломления и плотности синтезируемого соединения. Иногда же изме-



няется только плотность, а показатель преломления практически остается постоянным и не зависит от способа синтеза.

Отмечается, что в вакууме образуются преимущественно более мелкие кристаллы, в то время как в токе азота более крупные. Последние иногда достигают размеров 0,1 мм. Иногда габитус кристаллов, образующихся в вакууме (метаниобат натрия), имеет дендритное строение, в то время как в токе азота синтезируются кристаллы того же соединения, имеющего совершенную огранку.

В следующем разделе приводятся результаты индексирования рентгенограмм соединений типа  $A_2BO_3$  и  $ABO_3$ . Анализ рентгенограмм соединений позволяет обнаружить, что число рентгенометрических констант и интенсивность линий для соединений, синтезируемых в вакууме, преимущественно меньше, чем число рентгенометрических констант для этих же соединений синтезируемых в атмосфере азота. В вакууме синтезируются преимущественно мелкодисперсные и даже рентгеноаморфные соединения (метатитанат, метаниобат и метатанталат цезия), в то время как образцы, полученные в токе азота, являются рентгенокристаллическими (исключение составляют манганиты щелочных металлов). В табл. 3 приведены данные относительно типа кристаллической решетки и ее параметров для некоторых соединений типа  $A_2BO_3$  и  $ABO_3$  в зависимости от способа синтеза.

Из приведенных данных следует, что газовая атмосфера может оказывать существенное влияние на тип кристаллизации и параметры решетки в процессе термического синтеза данных соединений в смеси твердых веществ.

В последующих разделах приводятся результаты термографического, ИК-спектроскопического и электронномикроскопического исследования соединений типа  $A_2BO_3$  и  $ABO_3$ .

Методом термографического исследования удалось установить температуры перехода рентгеноаморфной фазы в рентгенокристаллическую (метатитанат цезия), тепловые эффекты, связанные с монотропным превращением одной модификации в другую (переход кубической модификации метатитаната натрия в тетрагональную).

Таблица 3

Соединение	Способ синтеза								
	на воздухе			в вакууме			в азоте		
	тип решетки	$D_x$ г/см <sup>3</sup>	параметры А	тип решетки	$D_x$ г/см <sup>3</sup>	параметры А	тип решетки	$D_x$ г/см <sup>3</sup>	параметры А
$Li_2ZrO_3$	Псевдотетрагональная	4,38	a=5,39 c=29,85	Тетрагональная	3,67	a=8,98 c=3,42	Тетрагональная	3,67	a=8,98 c=3,42
$Na_2TiO_3$	Не синтезирован			Кубическая	3,21	a=7,60	Тетрагональная	3,24	a=5,26 c=31,50
$Cs_2TiO_3$				Рентгеноаморфн	—	—		3,44	a=5,26 c=31,50
$KNbO_3$				Орторомбическая	4,57	a=5,702 b=5,739 c=3,984	Кубическая	4,64	a=4,01
$Li_2MnO_3$				Тетрагональная	3,02	a=4,82 c=11,05	Рентгеноаморфн	—	—

эффекты деполяризации (метаниобат и метатанталат лития).

Методом ИК-спектроскопии у соединений  $A_2BO_3$  и  $ABO_3$  обнаружено две полосы поглощения, связанные с валентным и деформационным колебаниями октаэдра  $B(O/2)_6$ . Тип кристаллической решетки оказывает относительно слабое влияние на смещение валентной и деформационной полосы колебаний октаэдра  $B(O/2)_6$ .

Способ синтеза соединений преимущественно влияет на изменение полуширины валентной полосы поглощения, если в зависимости от способа синтеза меняется тип кристаллической решетки соединения. Валентная полоса поглощения октаэдра у соединений  $A_2BO_3$  и  $ABO_3$  всегда заметно уширена, имеет тонкую структуру особенно в высокочастотной области, часто характеризуется наличием уступов в низкочастотной или высокочастотной области по отношению к валентной полосе поглощения.

Методом электронной микроскопии также подтверждается влияние способа синтеза на структуру и дисперсность синтезируемых соединений. В частности обнаружено, что рентгеноаморфная фаза метаниобата цезия при увеличении 12900X состоит из частиц, имеющих форму вытянутых игл, которые по мере отжига на воздухе или в атмосфере азота при температуре  $415^\circ$  претерпевают монотропный переход в кубическую модификацию метаниобата цезия, синтезированную в атмосфере азота.

В разделе 7 приводятся результаты исследования каталитических свойств данной группы соединений в зависимости от способа синтеза на примере модельной реакции разложения перекиси водорода. В табл. 4 приведена характеристика некоторых катализаторов разложения  $H_2O_2$  в зависимости от типа структуры и способа синтеза.

Энергия активации и значение предэкспоненциально члена для данной группы катализаторов зависят от способа их синтеза, однако отношение  $E/ig A$  для 22 исследованных образцов остается величиной постоянной и в среднем равной 1,71 ККАЛ.

Проведенное исследование свойств соединений  $A_2BO_3$  и  $ABO_3$  доказывает, что газовая атмосфера оказывает существенное влияние на индивидуальные свойства этой группы соединений при их термическом синтезе в смеси твердых веществ.

Т а б л и ц а 4

Соединение	Способ синтеза	Тип решетки	Удельная поверхность, $M^2/g$		Логарифм предэкспоненциального члена, $igA$	Энергия активации, $E$ , ККАЛ	$E/igA$ ккал
			до опыта	после опыта			
$Li_2TiO_3$	В вакууме	Упорядоченная кубическая	1,34	2,98	9,98	17,1	1,71
$Li_2TiO_3$	На воздухе	Неупорядоченная кубическая	1,33	3,24	7,89	13,6	1,72
$Li_2ZrO_3$	На воздухе	Псевдотетрагональная	0,14	1,74	7,63	13,3	1,79
$Li_2ZrO_3$	В вакууме	Тетрагональная	не являлся катализатором				
$CsNbO_3$	В азоте	Кубическая	0,33	6,50	10,29	16,08	1,56
$CsNbO_3$	В вакууме	Рентгеноаморфен	1,43	4,79	9,69	15,477	1,59

Глава V. Зависимость структуры и свойств соединений типа  $A_2BO_3$  и  $ABO_3$  от состава газовой атмосферы при их термическом синтезе

В главе систематизируется экспериментальный материал, полученный при физико-химическом исследовании данной группы соединений в зависимости от способа синтеза.

Установлено, что соединения, синтезированные в токе азота, в большинстве случаев имеют тенденцию к кристаллизации в решетке с более высокой симметрией, чем в вакууме.

Газовая атмосфера может способствовать изменению структуры получаемого соединения в процессе его кристаллизации при протекании реакции в смеси твердых веществ, так что физико-химические свойства получаемых соединений остаются неизменными (это положение доказывается на примере синтеза метатитанатов щелочных металлов, метаниобата и метатанталата рублидия,

метатанталата натрия). Плотность, показатель преломления, диэлектрическая проницаемость и, следовательно, значения полной и электронной поляризуемости остаются для этой группы соединений постоянными независимо от способа синтеза. Из сравнения данных о полной и электронной поляризуемости делается заключение о значительной доле ионной поляризуемости у этих соединений.

Обнаружено на примере синтеза соединений  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ ,  $\text{NaNbO}_3$ ,  $\text{KNbO}_3$ ,  $\text{CsTaO}_3$ ,  $\text{CsNbO}_3$ , что газовая атмосфера оказывает влияние а изменение типа кристаллизации в процессе синтеза, параметры решетки, одновременно изменяя физико-химические свойства соединений. Отмечается, что изменение типа кристаллизации для одного и того же соединения приводит к резкому изменению полной и электронной поляризуемостей.

На примерах  $\text{LiNbO}_3$ ,  $\text{LiTaO}_3$ ,  $\text{KTaO}_3$  показано, что газовая атмосфера может способствовать изменению физико-химических констант этих соединений в процессе их термического синтеза, в то время как тип кристаллической решетки и ее параметры остаются постоянными и на зависят от способа синтеза. Однако экспериментальные значения рефракций, вычисленные для этих соединений остаются постоянными.

Такое разнообразное и сильное влияние газовой атмосферы на свойства и структуру соединений типа  $\text{A}_2\text{BO}_3$  и  $\text{ABO}_3$  представляется логичным объяснить деформируемостью структур  $\text{A}_2\text{BO}_3$  и  $\text{ABO}_3$ , обладающих значительной долей ионной поляризуемости, податливостью к искажению кислородных октаэдров этих соединений, что и облегчает количественный синтез этих соединений.

Приведенный экспериментальный материал позволил выдвинуть феноменологическое предположение о том, что влияние вакуума и атмосферы азота на количественный синтез соединений будет оказываться особенно благоприятным, если синтезируемое соединение обладает значительной долей ионной поляризуемости, как это имеет место для соединений типа  $\text{A}_2\text{BO}_3$  и  $\text{ABO}_3$ .

#### Глава VI. О возможных направлениях применения соединений типа $\text{A}_2\text{BO}_3$ и $\text{ABO}_3$

Путем сравнения представленных в литературе ИК-спектров метатитанатов, цирконатов, гафнатов щелочно-

земельных металлов и ИК-спектров, полученных для соединений  $\text{A}_2\text{BO}_3$  делается предположение о возможности проявления у данной группы соединений сегнето-, или антисегнетоэлектрических свойств.

Кроме того, для соединений  $\text{A}_2\text{BO}_3$  и  $\text{ABO}_3$  рассчитывается геометрический фактор  $t$ , полная и электронная поляризуемости. Полученные значения сравниваются с соответствующими величинами для известных сегнето- и антисегнетоэлектриков. Это позволяет отнести  $\text{LiNbO}_3$ ,  $\text{LiTaO}_3$ ,  $\text{NaTaO}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{TiO}_3$  к вероятным антисегнетоэлектрикам, соединения  $\text{Rb}_2\text{TiO}_3$ ,  $\text{Cs}_2\text{TiO}_3$ ,  $\text{RbTaO}_3$ ,  $\text{CsNbO}_3$  и другие к вероятным сегнетоэлектрикам.

#### Глава VII. Техничко-экономическое сопоставление исследованных методов синтеза на примере соединений типа $\text{A}_2\text{BO}_3$

Осуществляется технико-экономическое сравнение методов синтеза, приводимых в данной работе, с гидрохимическими методами синтеза некоторых соединений типа  $\text{A}_2\text{BO}_3$  используемыми в настоящее время промышленностью химических реактивов в Союзе. Отмечается значительная экономическая эффективность предлагаемых методов синтеза.

Подчеркивается, что преимущества предлагаемых методов синтеза не исчерпываются их экономической эффективностью, так как позволяет синтезировать соединения с различными свойствами.

Отмечается, что на основе разработанных методов синтеза на Новосибирском заводе химических реактивов освоен выпуск 16 соединений типа  $\text{A}_2\text{BO}_3$  и  $\text{ABO}_3$ , ранее не выпускавшихся в СССР, и усовершенствованы методы получения соединений.

#### Заключение

1. Выполнен анализ литературного материала, относящийся к изучению существующих способов синтеза, физико-химических свойств и областей применения соединений типа  $\text{A}_2\text{BO}_3$  и  $\text{ABO}_3$ .

Проведенный анализ литературного материала позволил установить, что существующие методы синтеза соединений типа  $\text{A}_2\text{BO}_3$  и  $\text{ABO}_3$  нельзя считать удачными,

так как они или не являются количественными, или требуют применения минерализаторов, загрязняющих продукт, использования специальной высокотемпературной и коррозионноустойчивой аппаратуры, длительны во времени.

Отмечается слабая изученность и противоречивость литературных данных в отношении физико-химических свойств соединений типа  $A_2VO_3$  и  $AVO_3$ . Указываются области применения соединений  $A_2VO_3$  и  $AVO_3$ .

2. С целью выбора и разработки простых и надежных методов синтеза соединений типа  $A_2VO_3$  и  $AVO_3$  проведено исследование литературного материала, касающегося изучения влияния газовой атмосферы на протекание реакций в смесях твердых веществ. Отмечено, что газовая атмосфера оказывает в ряде случаев благоприятное влияние на протекание физико-химических процессов в смесях твердых веществ.

3. Разработана методика эксперимента и изучено взаимодействие в смеси твердых веществ — карбонатов (гидроокисей) щелочных металлов с кислотными оксидами — с целью синтеза соединений типа  $A_2VO_3$  и  $AVO_3$  в интервале температур  $550-850^\circ\text{C}$  при 1—4-часовом спекании в атмосфере воздуха, токе азота и в вакууме.

4. Установлена возможность количественного синтеза соединений типа  $A_2VO_3$  и  $AVO_3$  при спекании карбонатов лития, натрия, калия, рубидия, цезия с кислотными оксидами ( $TiO_2$ ,  $ZrO_2$ ,  $Ta_2O_5$ ,  $Nb_2O_5$ ,  $MnO_2$ ) в соотношении 1:1 в вакууме и атмосфере азота при сравнительно невысокой температуре и непродолжительном (2—4 час.) времени синтеза.

Установлены оптимальные условия синтеза этих соединений и показано, что чистота получаемых соединений зависит от чистоты исходных реактивов и не зависит от способа синтеза.

Синтезированные соединения (метаниобаты лития, натрия, калия, рубидия, цезия и метатанталаты лития, натрия, калия, рубидия, цезия) могут быть использованы в частности для приготовления сегнетокерамики реактивной чистоты. Разработанные методы синтеза соединений выгодно отличаются от существующих простотой и надежностью, позволяя синтезировать как мелкокристаллические соединения, так и сравнительно крупнокристаллические с размерами кристаллов до 0,01—0,1 мм.

5. Определены плотности, показатели преломления, диэлектрические проницаемости соединений типа  $A_2VO_3$  и  $AVO_3$ , осуществлено рентгеноструктурное, термографическое ИК-спектроскопическое, электронно-микроскопическое исследование, которые наряду с изучением модельной реакции разложения перекиси водорода в жидкой фазе на данных соединениях, позволили не только установить индивидуальные свойства синтезированных соединений, но и доказать влияние газовой атмосферы на структуру и свойства получаемых соединений.

6. Проведен анализ влияния газовой атмосферы на процесс синтеза, структуру и свойства соединений типа  $A_2VO_3$  и  $AVO_3$  и показано, что газовая атмосфера оказывает влияние на изменение типа кристаллографической системы, степень дисперсности и физико-химические свойства синтезируемых соединений.

Разработаны характерные примеры влияния газовой атмосферы на структуру и свойства соединений в процессе термического синтеза.

7. На основании проведенных исследований рассмотрены вероятные причины влияния газовой атмосферы на кинетику и механизм синтеза соединений типа  $A_2VO_3$  и  $AVO_3$ .

8. На основании проведенных исследований выдвинуто феноменологическое предположение о том, что влияние вакуума и атмосферы азота на количество термического синтеза соединений будет оказываться особенно эффективным, если синтезируемое соединение обладает значительной долей ионной поляризуемости, как это имеет место для соединений типа  $A_2VO_3$  и  $AVO_3$ .

9. На основании проведенных исследований указывается на вероятность проявления у ряда ранее не исследованных соединений типа  $A_2VO_3$  сегнето- (антисегнето-) электрических свойств.

10. На основе разработанных методов синтеза на Новосибирском заводе химических реактивов освоен выпуск 16 соединений типа  $A_2VO_3$  и  $AVO_3$ , ранее не выпускавшихся в СССР.

Основное содержание диссертации изложено  
в следующих работах

1. С. А. Кутюлин, А. И. Вулих. Авторское свидетельство СССР № 157967: Бюлл. изобретений № 20, 1963.
2. С. А. Кутюлин, А. И. Вулих. Ж. прикладной химии, 37, 2748 (1964).
3. С. А. Кутюлин, А. И. Вулих. Ж. неорганической химии, 10, 140 (1965).
4. С. А. Кутюлин, Н. А. Друзь, А. И. Вулих. Ж. неорганической химии, 9, 2359 (1964).
5. С. А. Кутюлин, А. И. Вулих. Известия АН СССР, Сер. неорган. материалы, 1, 236 (1965).
6. С. А. Кутюлин, А. И. Вулих, А. Е. Сергеева. Известия АН СССР, Сер. неорган. материалы, 1, 388 (1965).
7. С. А. Кутюлин, Известия АН СССР, серия неорган. материалы, 1, 928 (1965).
8. С. А. Кутюлин, Н. А. Друзь. Известия АН СССР, сер. неорган. материалы, 1, вып. 9 (1965).
9. С. А. Кутюлин, А. И. Вулих, Н. А. Друзь. Сб. «Промышленность химических реактивов». Выпуск 1 (7) 42 (1965).
10. С. А. Кутюлин. Ж. физической химии, 38, 1269 (1964).
11. С. А. Кутюлин. Известия СО АН СССР, сер. хим. наук, вып. 1, 101 (1964).
12. С. А. Кутюлин. Известия СО АН СССР, сер. хим. наук, вып. 2, 141 (1965).
13. С. А. Кутюлин, А. Е. Сергеева. Ж. физ. химии, 39, вып. 11, 2763 (1965).
14. С. А. Кутюлин, А. И. Вулих, А. Е. Сергеева. Тезисы докладов на II Всесоюзном совещании по редким щелочным элементам. М., 1964, стр. 13—14 «Редкие щелочные элементы». Сборник докладов II Всесоюзного совещания по редким щелочным элементам. Новосибирск 1966 (в печати).
15. С. А. Кутюлин, А. И. Вулих, Н. А. Друзь, А. Е. Шаммасова. Известия АН СССР, сер. неорган. материалы, в (печати).
16. С. А. Кутюлин, А. Е. Сергеева. Ж. физической химии, 1966 г. (в печати).
17. С. А. Кутюлин, А. И. Вулих, А. Е. Шаммасова. Сб. «Промышленность химических реактивов», 1966 г. (в печати).

---

К300609. Сдано в набор 22/ХІІ-65 г. Подписано к печати 22/І-66 г.  
Формат 84×108<sup>1</sup>/<sub>32</sub>; печ. л. 0,75; уч.-изд. л. 1,2.  
Заказ 8679. Тираж 180 экз.

---

Томск, Издательство ТГУ, проспект Ленина, 34.  
Областная типография № 1 Управления по печати,  
г. Томск, Советская, 47.