

УДК 546.831.4'34.07

ЛИТИЙ ЦИРКОНАТ

С. А. КУТОЛИН, А. И. ВУЛИХ

Li_2ZrO_3

М. в. 153,09

Цирконат лития находит применение в керамической промышленности и атомной технике [1—3].

В литературе описывается синтез цирконата лития сплавлением карбоната лития с двуокисью циркония, но этот процесс требует сравнительно высоких температур, при которых осложняется выбор материала для реакционных сосудов [4, 5].

Нами разработана методика синтеза стабильной формы метацирконата лития спеканием едкого лития с двуокисью циркония [6, 7].

СХЕМА СИНТЕЗА ЛИТИЯ ЦИРКОНАТА



Характеристика основного сырья

Литий едкий, ч., ЦМТУ 2062—48.

Цирконий двуокись, ч., МХТУ 2487—53.

Условия получения

Тщательно смешивают 61 г едкого лития (53% LiOH) с 85 г двуокиси циркония и полученную шихту загружают в корундовый тигель, который помещают в муфельную печь. Спекание производят в течение 4 часов при 950° . Спек измельчают, получая белый порошок.

Выход лития цирконата равен 100 г, что составляет 97% от теоретического. Продукт содержит около 98% лития цирконата; уд. в. $3,508 \pm 0,003$; т. пл. 1530° . В воде постепенно гидролизуется.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сб. «Литий», Под ред. В. Е. Плющева, М., ИЛ, 1959, стр. 7.
2. Б. И. Коган, Литий, области освоенного и возможного применения, М., ВИНТИ, 1960, стр. 23.
3. J. Schenk. *Nucleonics*, **10**, 54 (1952).
4. А. А. Гризик, В. Е. Плюшев. *Ж. неорган. химии*, **6**, 2249 (1961).
5. Н. А. Lehmann, P. Erzberger. *Z. anorgan. und allgem. Chem.*, **301**, 293 (1959).
6. С. А. Кутолин, Н. А. Друзь, А. И. Вулих. *Ж. неорган. химии*, **9**, 2359 (1964).
7. С. А. Кутолин, А. И. Вулих, Н. А. Друзь. *Промышленность химических реактивов*, вып. 1 (7), М., ИРЕА, 1965, стр. 42.

Поступила в декабре 1965 г.

ЦЗЛ

МЕТАНИОБАТЫ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

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

LiNbO_3	Литий ниобат	(мета)	М.в. 147,84
NaNbO_3	Натрий ниобат	(мета)	М.в. 163,89
KNbO_3	Калий ниобат	(мета)	М.в. 180,00
RbNbO_3	Рубидий ниобат	(мета)	М.в. 226,37
CsNbO_3	Цезий ниобат	(мета)	М.в. 273,80

Ниобаты щелочных металлов находят применение в качестве сегнетоэлектриков [1—3].

В литературе описываются методы получения метаниобатов путем сплавления или длительного спекания соответствующих карбонатов с пятиокисью ниобия, иногда в присутствии минерализаторов, в серебряных или платиновых тиглях при высокой температуре. Существуют также гидрохимические методы синтеза метаниобатов щелочных металлов с прокаливанием на заключительной стадии [4—9]. Эти методы длительны и неэкономичны для применения их в промышленности химических реактивов.

Нами разработана методика количественного синтеза метаниобатов щелочных металлов путем спекания карбонатов щелочных металлов с пятиокисью ниобия в вакууме без применения минерализаторов при сравнительно низкой температуре [10, 11].

СХЕМА СИНТЕЗА

ЛИТИЯ, НАТРИЯ, КАЛИЯ РУБИДИЯ И ЦЕЗИЯ



Характеристика основного сырья

Литий углекислый, ч., ЦМТУ 2006—48.
 Натрий углекислый, ч.д.а., ГОСТ 83—41.
 Калий углекислый, ч.д.а., ГОСТ 4221—57.
 Рубидий углекислый, ч., МРТУ 6-09-227—63.
 Цезий углекислый, ч., МРТУ 6-09-1721—64.
 Ниобий пятиокись, ч., РЭТУ 675—61.

Условия получения

Синтез всех соединений проводится в аппаратуре, описанной в статье *Метатангалаты щелочных металлов* и помещенной в настоящем сборнике.

Литий метаниобат. Тщательно смешивают 26,3 г карбоната лития с 94,6 г пятиокиси ниобия. Приготовленную смесь в фарфоровом сосуде помещают в вакуум-электрическую печь и выдерживают при $750^{\circ}/1$ мм рт. ст. в течение 2—2,5 часа. Полученный спек измельчают.

Выход лития метаниобата равен 100 г, что соответствует 97% от теоретического; плотность вещества $4,28$ г/см³; т. пл. 1140° ; показатель преломления — 2,08. Соотношение $\text{Li}_2\text{O}:\text{Nb}_2\text{O}_5=1\pm 0,05$.

По внешнему виду метаниобат лития представляет собой белое кристаллическое вещество, нерастворимое в воде. Кристаллы гексагональные с параметрами ячейки: $a=5,15$ Å, $c=13,82$ Å.

Натрий метаниобат. Тщательно смешивают 33,5 г углекислого натрия с 84,4 г пятиокиси ниобия. Шихту в фарфоровом тигле помещают в горизонтальную вакуум-электрическую печь и выдерживают при температуре $800^{\circ}/1$ мм в течение 2,5—3 часов. Спек измельчают в фарфоровой ступке или мельнице.

Выход натрия метаниобата равен 100 г, что составляет 98% от теоретического. Соотношение $\text{Na}_2\text{O}:\text{Nb}_2\text{O}_5=1\pm 0,05$.

Метаниобат натрия представляет собой белый кристаллический порошок. В воде не растворяется. Физические свойства: плотность $5,33$ г/см³; т. пл. 1300° ; показатель преломления 2,21. Кристаллы орторомбические ($a=b=5,6$ Å; $c=16,0$ Å).

Калий метаниобат. Тщательно смешивают 39 г углекислого калия с 77,7 г пятиокиси ниобия. Приготовленную шихту в фарфоровой чашке загружают в вакуум-электрическую горизонтальную печь и выдерживают при $700^{\circ}/1$ мм в течение 2—2,5 часа. Полученный спек измельчают.

Выход калия метаниобата равен 100 г, что составляет 97% от теоретического. Соотношение $\text{K}_2\text{O}:\text{Nb}_2\text{O}_5=1\pm 0,05$.

По внешнему виду метаниобат калия представляет собой желтое (иногда серое с голубым оттенком) кристаллическое

вещество, нерастворимое в воде. Его плотность равна $4,53$ г/см³; т. пл. 1160° ; показатель преломления 2,17. Кристаллы орторомбические ($a=5,70$ Å, $b=5,74$ Å; $c=3,98$ Å).

Рубидий метаниобат. Тщательно перемешивают 52,61 г рубидия углекислого с 61,55 г пятиокиси ниобия. Шихту в фарфоровой чашке помещают в горизонтальную вакуум-электрическую печь и выдерживают при температуре $750^{\circ}/1$ мм в течение 2,5—3 часов. Образовавшийся спек измельчают.

Выход рубидия метаниобата равен 100 г, что составляет 98% от теоретического. Соотношение $\text{Rb}_2\text{O}:\text{Nb}_2\text{O}_5=1\pm 0,05$.

По внешнему виду метаниобат рубидия представляет собой белый кристаллический порошок, нерастворимый в воде; его плотность $4,81$ г/см³; т. пл. 940° ; показатель преломления 1,995; кристаллы кубические ($a=7,47$ Å).

Цезий метаниобат. Тщательно смешивают 62,3 г цезия углекислого с 51,31 г ниобия пятиокиси. Смесь в фарфоровом сосуде помещают в горизонтальную вакуум-электрическую печь и выдерживают при температуре $650-700^{\circ}/1$ мм в течение 3—3,5 часа. Спек измельчают.

Выход цезия метаниобата равен 100 г, что составляет 97% от теоретического. Соотношение $\text{Cs}_2\text{O}:\text{Nb}_2\text{O}_5=1\pm 0,05$.

По внешнему виду метаниобат цезия представляет собой белый порошок. Его плотность равна $4,22$ г/см³; т. пл. 1250° ; показатель преломления 2,01. В воде не растворяется; рентгеноаморфен.

В нижеследующей таблице приведен химический состав соединений, синтезированных по данной методике.

Состав метаниобатов щелочных металлов

Формула соединения	Химический состав, %				
	Me ₂ O (±1%)	Nb ₂ O ₅ (±1%)	Ta; Ti	Fe; Mn; Zn	Cu; Ni; Co
LiNbO ₃	10	90	<1·10 ⁻¹	<5·10 ⁻²	<5·10 ⁻⁴
NaNbO ₃	19	81	каждой	каждой	каждой
KNbO ₃	26	74	примеси	примеси	примеси
RbNbO ₃	41	59			
CsNbO ₃	51,5	48,5			

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. И. Коган. Литий, области освоения и возможного применения, М., ВИНТИ, 1960, стр. 45.
2. Volger. J. Research., 7, 6, 230 (1954).
3. И. Н. Беляев. Изв. АН СССР, сер. физ., 22, 12 (1958).
4. Руководство по препаративной неорганической химии, М., 1956, стр. 506.

5. J. Carriere, H. Guier. Chem. Revs, 216, 568 (1943).
6. А. В. Лапицкий, Ю. П. Симанов. Вестн. Моск. ун-та, 2,69 (1954).
7. А. В. Лапицкий. Ж. общ. химии, 22, 38 (1952).
8. М. А. Пчелкина, А. В. Лапицкий. Ж. общ. химии, 24, 1101 (1954).
9. А. В. Лапицкий, Ю. П. Симанов. Ж. физ. химии, 29, 1201 (1955).
10. С. А. Кутюлин, А. И. Вулих, А. Е. Сергеева. Тезисы II Всесоюзн. совещания по редким щелочным элементам, М., изд. «Наука», 1964, стр. 13.
11. С. А. Кутюлин, А. И. Вулих, А. Е. Сергеева. Изв. АН СССР, сер. Неорганич. материалы, 1, 399 (1965).

Поступила в декабре 1965 г.

ЦЗЛ

УДК 546.883.5'311.07

МЕТАТАНТАЛАТЫ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

С. А. КУТЮЛИН, А. И. ВУЛИХ, А. Е. ШАММАСОВА

LiTaO ₃	Литий танталат (мета)	М.в. 235,89
NaTaO ₃	Натрий танталат (мета)	М.в. 251,95
KTaO ₃	Калий танталат (мета)	М.в. 268,05
RbTaO ₃	Рубидий танталат (мета)	М.в. 314,42
CsTaO ₃	Цезий танталат (мета)	М.в. 361,85

Танталаты щелочных металлов могут найти применение в качестве сегнетоэлектриков, как танталсодержащие микроудобрения и др. [1, 2].

В литературе описываются методы получения танталатов путем нагревания соответствующих карбонатов с пятиокисью тантала в платиновых сосудах при 800°. Этот процесс весьма длителен; указывается, что он может быть ускорен применением минерализаторов или нагреванием смеси в вакууме, но конкретные условия не разработаны [1, 3—6].

Нами проверена и уточнена методика получения ряда метатанталатов щелочных металлов путем спекания карбонатов щелочных металлов с пятиокисью тантала в вакууме.

СХЕМА СИНТЕЗА МЕТАТАНТАЛАТОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ



где Me=Li, Na, K, Rb, Cs.

Характеристика основного сырья

- Литий углекислый, ч., ЦМТУ 2006—48.
Натрий углекислый, ч., ГОСТ 83—41.
Калий углекислый, ч., ГОСТ 4221—57.
Рубидий углекислый, ч., МРТУ 6-09-227—63.
Цезий углекислый, ч., МРТУ 6-09-1721—64.
Тантал пятиокись, ч., ВТУ ГКХ 1589—61.

Условия получения

Для проведения синтезов используется горизонтальная ретортная вакуум-электрическая печь с нихромовыми или силитовыми нагревателями. Реторта диаметром ~ 100 мм и длиной ~ 600 мм изготавливается из нержавеющей стали. Вакуум создается и поддерживается с помощью лабораторного вакуум-насоса, например ВН-461, и измеряется манометром Мак-Леода. Температура поддерживается на заданном уровне (с точностью $\pm 20^\circ$) с помощью терморпары и потенциометра ЭПД-12.

Литий метатанталат. В фарфоровой ступке тщательно смешивают 15,5 г карбоната лития с 95,1 г пятиоксида тантала. Приготовленную смесь в фарфоровом тигле или чашке загружают в вакуум-электрическую печь и выдерживают при 750° и остаточном давлении около 1 мм рт. ст. в течение 2,5—3 часов. Полученный спек измельчают.

Выход продукта равен 100 г, что составляет 97% от теоретического; соотношение $\text{Li}_2\text{O}:\text{Ta}_2\text{O}_5=1,00\pm 0,03$. Метатанталат лития представляет собой белое кристаллическое вещество, нерастворимое в воде; его плотность $7,1 \text{ г/см}^3$, т. пл. 1325° .

Натрий метатанталат. Тщательно смешивают 21,2 г карбоната натрия с 88,5 г пятиоксида тантала. Приготовленную шихту загружают в фарфоровый тигель и выдерживают в вакууме при температуре 800° и остаточном давлении не более 1 мм рт. ст. в течение 3—3,5 часа. Полученный спек измельчают.

Выход продукта равен 100 г, что соответствует 98% от теоретического; соотношение $\text{Na}_2\text{O}:\text{Ta}_2\text{O}_5=1,00\pm 0,03$. Метатанталат натрия представляет собой белое кристаллическое вещество, нерастворимое в воде; его плотность $7,08 \text{ г/см}^3$, т. пл. 1310° .

Калий метатанталат. Смешивают 26,2 г карбоната калия с 83,7 г пятиоксида тантала. Смесь в фарфоровом тигле помещают в вакуумную печь и выдерживают при 750° и остаточном давлении около 1 мм рт. ст. в течение 3—3,5 часа. Спек измельчают.

Получают 100 г продукта, что составляет 98% от теоретического; соотношение $\text{K}_2\text{O}:\text{Ta}_2\text{O}_5=1,00\pm 0,02$.

Метатанталат калия представляет собой белое кристаллическое вещество; его плотность $5,43 \text{ г/см}^3$, т. пл. 1360° . В воде труднорастворим, но медленно гидролизует.

Рубидий метатанталат. Смешивают 38 г карбоната рубидия с 72 г пятиоксида тантала. Шихту загружают в фарфоровый тигель, помещают в печь и выдерживают при температуре 750° в вакууме (остаточное давление не более 1 мм рт. ст.) в течение 2,5—3 часов. Спек измельчают.

Получают 100 г продукта, что соответствует 98% от теоретического выхода; соотношение $\text{Rb}_2\text{O}:\text{Ta}_2\text{O}_5=1,00\pm 0,02$.

Рубидий метатанталат представляет собой мелкокристаллическое вещество белого цвета, нерастворимое в воде; его плотность $4,32 \text{ г/см}^3$, т. пл. 1320° .

Цезий метатанталат. Смешивают 48 г карбоната цезия и 62 г пятиоксида тантала. Смесь загружают в фарфоровый тигель, помещают в вакуумную печь и выдерживают в течение 3 часов при 700° и остаточном давлении около 1 мм рт. ст. Образовавшийся спек измельчают, получая 100 г продукта, что составляет 98% от теоретического выхода; соотношение $\text{Cs}_2\text{O}:\text{Ta}_2\text{O}_5=1,00\pm 0,02$.

Метатанталат цезия — белое кристаллическое вещество; его плотность $4,77 \text{ г/см}^3$, т. пл. 1300° . В воде труднорастворим, но постепенно гидролизует.

ЛИТЕРАТУРА

1. Я. Г. Горощенко. Химия ниобия и тантала, Киев, изд. «Наукова думка», 1965, стр. 42, 179—213.
2. D. Wainer, C. Wentworth. J. Amer. Ceram. Soc., 35, 8, 207 (1952).
3. L. Quill. Z. anorgan. und allgem. Chem., 208, 270 (1932).
4. М. А. Пчелкина, А. В. Лапицкий. Ж. общ. химии, 24, 1105 (1954).
5. А. В. Лапицкий, Ю. В. Симанов. Ж. физ. химии, 29, 1201 (1955).
6. Руководство по препаративной неорганической химии, Под ред. Г. Брауера, М., ИЛ, 1956, стр. 608.

Поступила в декабре 1965 г.

137