

1. *Тананаева Н. Н., Костромин Н. А., Новикова Л. Б.* Исследование смешанных комплексов неодима с этилендиаминтетраацетатом и нитрилотриацетатом.— Журн. неорганической химии, 1971, 16, № 6, с. 1560.
2. *Костромин Н. А., Тананаева Н. Н.* Исследование смешанных комплексов лантана и лютеция с ЭДТА и НТА методом ПМР.— Теорет. и эксперим. химия, 1971, 7, № 1, с. 67.
3. *Тананаева Н. Н., Костромин Н. А.* Исследование смешанных комплексов европия с этилендиаминтетраацетатом и нитрилотриацетатом.— Журн. неорганической химии, 1972, 17, № 9, с. 2383.
4. *Костромин Н. А., Терновая Т. В.* Спектры поглощения комплексов эрбия с глицином и некоторыми комплексодами.— Журн. прикл. спектроскоп., 1968, 8, № 1, с. 128.
5. *Костромин Н. А., Тананаева Н. Н.* Исследование комплексообразования европия с диэтилтриаминпентаацетатом спектрографическим методом.— Там же, 1971, 14, № 2, с. 302.
6. *Новикова Л. Б., Костромин Н. А., Тананаева Н. Н.* Спектрографическое исследование комплексообразования неодима с нитрилоуксусной кислотой.— Там же, 1972, 16, № 1, с. 160.

Институт общей и неорганической химии АН УССР,
Киев

Поступила 11.01.83

УДК 542,65/546:42+546,82+536.45

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КАРБОНАТА БАРИЯ С ГИДРАТИРОВАННЫМ ДИОКСИДОМ ТИТАНА

А. А. Двернякова, Г. Н. Новицкая, Л. Л. Чмель, В. В. Шимановская

Метатитанат бария с заданным размером частиц используется для производства полупроводниковых, пьезо- и сегнетоэлектрических материалов с требуемыми свойствами. В промышленном масштабе его получают путем нагревания эквимолярной смеси TiO_2 и BaO при температуре 1300° и выше [1]. Дисперсность получаемого при этом продукта зависит от дисперсности исходных компонентов и степени помола шихты. Продукт, полученный керамическим способом, обычно имеет полидисперсный состав. При совместном осаждении бария и титана аммиаком и карбонатом аммония из хлоридных или нитратных растворов с мольным соотношением $Ba : Ti = 1 : 1$ получают гомогенный осадок, состоящий из карбоната бария и гидроксида титана [2]. Осадок прокачивают при 1000° , получают титанат бария в виде порошка с размером кристаллов до 1 мкм. Известны и другие способы получения титаната бария: термическое разложение титанил оксалата бария $BaC_2O_4 \cdot TiOC_2O_4 \cdot 4H_2O$, гидролиз сложных эфиров титановой кислоты в водных и щелочных растворах, содержащих ионы бария. Для получения кристаллов титаната бария с размером частиц $100-200 \text{ \AA}$ используют гидротермальный способ [3].

Выбор способа синтеза титаната бария должен обеспечивать получение продукта с заданными характеристиками: фазовой и химической чистотой, гранулометрическим составом, величиной удельной поверхности, насыпным весом, сыпучестью, спекаемостью. Это, в свою очередь, дает возможность производить полупроводниковые, сегнето- и пьезоэлектрические материалы с особыми физическими и механическими параметрами. Исследование взаимодействия гидратированного диоксида титана с карбонатом стронция показало [4], что гранулометрический состав и степень выхода титаната стронция зависят от размера частиц гидратированного диоксида титана и степени его гидратации.

В данной работе изучали фазовый состав исходных компонентов гидратированного карбоната бария $BaCO_3 \cdot nH_2O$ к гидратированному диоксиду титана $TiO_2 \cdot xH_2O$ рутильной и анатазной модификаций и их эквимолярных смесей при нагревании в интервале температур $100-1150^\circ$. Исследовали кинетику синтеза титаната бария из гидратированного диоксида титана рутильной и анатазной модификаций с размером частиц $0,5-1, 5-7$ и $12-15$ мкм.

При исследовании использовали термический, рентгенофазовый и микроскопический методы анализов. Термограммы продуктов синтеза снимали на дериватографе МОП. Непрерывный нагрев со скоростью 10 град/мин дает возможность регистрировать пики лишь при значительной скорости реакции, тогда как для реакций, протекающих с замедленной скоростью, критические точки могут оказаться незамеченными. Поэтому использовали также периодический способ нагрева. Исходные компоненты и их смеси нагревали до достижения постоянного веса через каждые 50—100° в интервале температур 100—1150°.

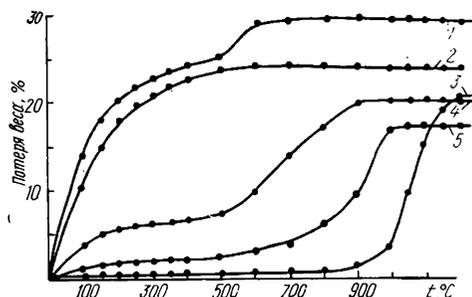
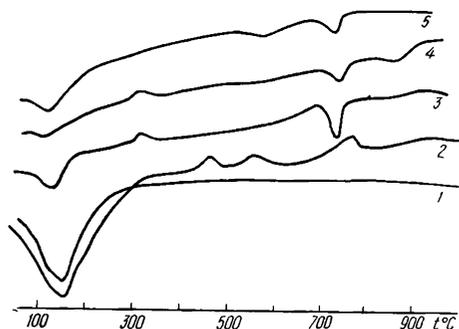


Рис. 1. Дериватограммы нагревания ДТА гидратированных рутила $\text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (1), анатаза $\text{TiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ (2), карбоната бария $\text{BaCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (3), гидратированного рутила и карбоната бария (4), гидратированного анатаза и карбоната бария (5).

Рис. 2. Кривые потери веса при периодическом нагреве гидратированных анатаза (1), рутила (2), карбоната бария (3), гидратированного анатаза и карбоната бария (4), гидратированного рутила и карбоната бария (5).

Рентгенофазовый анализ выполнен на аппарате ДРОН-1 с применением FeK_α -излучения. Микроскопические исследования проводили на микроскопе МИМ-8М с $\times 240$. Степень выхода титаната бария оценивали по свободному BaO.

Исходные вещества $\text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ и $\text{BaCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ имели высокую химическую чистоту по примесям: Fe, Mn, Cr, Ni, Cu, V, Co и др. (не более $1 \cdot 10^{-4}$ % каждой) [5]. На рис. 1 представлены дериватограммы ДТА исходных компонентов и продуктов их взаимодействия (соответственно кривые 1—3 и 4, 5). На всех кривых виден эндоэффект при 120—150°, отвечающий потере неструктурной воды. При дальнейшем нагревании на кривой 1 тепловые эффекты отсутствуют. На кривой 2 имеется три небольших экзоэффекта при 450, 550, 750°, отвечающих перекристаллизации анатаза в рутил, и два размытых эндоэффекта, которые можно объяснить удалением структурных групп OH^- . На кривой 3 имеется небольшой экзоэффект при 300°, который, возможно, отвечает появлению новой фазы, и эндоэффект при 750°, отвечающий началу разложения карбоната бария. Из литературы [6] известно, что реактивный карбонат бария начинает разлагаться при температуре выше 1400°. Свежеосажденный гидратированный карбонат бария в процессе нагревания отличается большей химической активностью. На кривых нагревания продуктов взаимодействия гидратированного диоксида титана модификаций рутила и анатаза (соответственно кривые 4 и 5) с карбонатом бария тепловые эффекты в основном соответствуют тепловым эффектам чистого карбоната бария, и лишь на кривой 5 заметен незначительный эндоэффект при 580°, отвечающий, очевидно, отщеплению гидратированных групп от анатаза.

На рис. 2 приведены статические кривые потери веса гидратированных анатаза, рутила, карбоната бария и их эквимольных смесей (соответственно кривые 1—3 и 4, 5). По кривым 1 и 2 рассчитали количество структурно связанной воды в гидратированных анатазе и рутиле. Установлено, что исследуемые образцы последних имеют соответственно составы $\text{TiO}_2 \cdot 0,45\text{H}_2\text{O}$ и $\text{TiO}_2 \cdot 0,3\text{H}_2\text{O}$. Ступенчатое отщепление OH^- -групп от гидратированного анатаза (кривая 1) позволяет

Таблица 1

Фазовый состав (мас. %) продуктов нагревания гидратированного диоксида титана, карбоната бария и их эквимольных смесей

T, °C	P, % TiO ₂ ·0,3 H ₂ O	A, % TiO ₂ ·0,45 H ₂ O	BaCO ₃ ·n H ₂ O	Ba:Ti=1:1	
				на рутиле	на анатазе
150	75+X*	100	90 BaCO ₃ I+10 BaCO ₃ III	85 BaCO ₃ I+15 BaCO ₃ III	80 BaCO ₃ I+20 BaCO ₃ III
200	75+X	100	90 BaCO ₃ I+10 BaCO ₃ III	85 BaCO ₃ I+15 BaCO ₃ III	80 BaCO ₃ I+20 BaCO ₃ III
300	75+X	100	85 BaCO ₃ I+15 BaCO ₃ III	80 BaCO ₃ I+20 BaCO ₃ III	70 BaCO ₃ I+30 BaCO ₃ III
400	80+X	100	80 BaCO ₃ I+20 BaCO ₃ III	80 BaCO ₃ I+20 BaCO ₃ III	70 BaCO ₃ I+30 BaCO ₃ III
500	90+X	98A+2 P	80 BaCO ₃ I+20 BaCO ₃ III	70 BaCO ₃ I+10 BaCO ₃ III+20 BaTiO ₃	65 BaCO ₃ I+35 BaCO ₃ III
600	95+X	90A+10 P	80 BaCO ₃ I+20 BaCO ₃ III	65 BaCO ₃ I+5 BaCO ₃ III+30 BaTiO ₃	60 BaCO ₃ I+30 BaCO ₃ III+10 BaTiO ₃
700	100	60A+40 P	70 BaCO ₃ I+30 BaCO ₃ III	35 BaCO ₃ I+5 BaCO ₃ III+60 BaTiO ₃	40 BaCO ₃ I+15 BaCO ₃ III+45 BaTiO ₃
800	100	100 P	70 BaCO ₃ I+30 BaCO ₃ III	10 BaCO ₃ I+90 BaTiO ₃	35 BaCO ₃ I+5 BaCO ₃ III+60 BaTiO ₃
900	100	100 P	70 BaCO ₃ I+30 BaCO ₃ III	5 BaCO ₃ I+95 BaTiO ₃	18 BaCO ₃ I+2 BaCO ₃ III+80 BaTiO ₃
1000	100	100 P	80 BaCO ₃ I+II+20 BaCO ₃ III	98 BaTiO ₃ +2 Ba ₂ TiO ₄	93 BaTiO ₃ +7 Ba ₂ TiO ₄
1100	100	100 P	90 BaCO ₃ I+II+10 BaCO ₃ III	98 BaTiO ₃ +2 Ba ₂ TiO ₄	95 BaTiO ₃ +5 Ba ₂ TiO ₄
1150	100	100 P	95 BaCO ₃ I+II+5 BaCO ₃ III	100 BaTiO ₃	97 BaTiO ₃ +3 Ba ₂ TiO ₄
1200	100	100 P	95 BaCO ₃ I+II+5 BaCO ₃ III	100 BaTiO ₃	97 BaTiO ₃ +3 Ba ₂ TiO ₄

* Кристаллическая часть продукта неоднозначной интерпретации.

предположить, что TiO_2 связана с OH^- -группами двумя видами связей различной прочности.

Свежеосажденный и высушенный при 100° карбонат бария $BaCO_3 \cdot nH_2O$ (кривая 3) при нагревании теряет лишь 1 % веса, что свидетельствует о незначительном содержании в нем структурной воды. При 900° происходит плавление порошкообразного образца, а при нагревании выше 1000° наблюдается значительное изменение веса ($>20\%$). Из кривых 4, 5 видно, что эквимольные смеси гидратированных анатаза и рутила с карбонатом бария начинают заметно терять в весе при $500-700^\circ$, что объясняется началом образования титаната бария.

В табл. 1 приведены результаты рентгенофазового анализа продуктов нагревания исходных компонентов и их эквимольных смесей. Высушенный при 150° гидратированный рутил (Р) содержит 75 % рутила и 25 % гидратированной фазы X, состав которой не описан в литературе. При нагревании до 700° фаза X полностью превращается в рутил без заметного теплового эффекта. Гидратированный анатаз (А), высушенный при 150° , по данным рентгенофазового анализа, состоит из 100 %-ного анатаза. Однако из рис. 2 следует, что продукт теряет в этом интервале на один моль TiO_2 до 0,45 моля связанной воды, то есть гидратированная форма анатаза рентгеноаморфна. Фазовый состав гидратированного анатаза почти до 500° не меняется, при этом гидратированная форма превращается в анатаз. При 500° и выше появляется фаза рутила, а при 700° наступает 100 %-ная рутилизация.

Таблица 2
Рентгенографические данные для $BaCO_3$ (III)

I/I_0	$d, \text{Å}$	I/I_0	$d, \text{Å}$
25	3,55	16	1,585
17	3,38	10	1,557
20	3,10	25	1,515
12	3,03	14	1,495
25	2,85	25	1,303
12	2,50	12	1,120
45	2,12	5	1,194
100	1,934	8	1,165
20	1,670		

В литературе известны две модификации $BaCO_3$ (I и II) [7, 8]. Мы обнаружили, что при нагревании свежеосажденного и высушенного при 100° $BaCO_3 \cdot nH_2O$ в интервале температур $150-1000^\circ$ содержится $BaCO_3$ (I) и ряд дифракционных максимумов, обозначенных $BaCO_3$ (III), интенсивность которых возрастает с ростом температуры до 1000° . Рентгенографические данные для $BaCO_3$ (III) приведены в табл. 2. Так как они для фазы (III) $BaCO_3$ не совпадают с соответствующими данными для гидроксида, оксида и двух известных модификаций $BaCO_3$ (I и II), а интенсивность и количество дифракционных линий с повышением температуры возрастают, то мы предполагаем существование новой, ранее не изученной модификации $BaCO_3$ (III). При 1000° и выше появляется высокотемпературная модификация $BaCO_3$ (II), доля которой с повышением температуры возрастает [9]. В закристаллизованном расплаве $BaCO_3$, полученном при высоких температурах (выше 1000°), после охлаждения рентгенофазовым анализом не обнаружено дифракционных линий, характерных для BaO , хотя при этих температурах отмечается значительная потеря веса образца (рис. 2, кривая 3). Возможно, BaO замаскирован расплавленным $BaCO_3$.

Рентгенофазовый анализ эквимольных смесей карбоната бария с гидратированным рутилом и анатазом показывает, что до появления фазы титаната бария при температуре 600° в продуктах нагревания не

проявляются фазы рутила и анатаза. Это, очевидно, также можно объяснить тем, что карбонат бария, обволакивая частицы гидратированного диоксида титана, маскирует их. Поэтому фазовый анализ отмечает только преобразования, происходящие в фазе карбоната бария. Титанат бария появляется при температуре 600° , что соответствует данным рис. 2. С гидратированным рутилом взаимодействие начинается и протекает активнее, чем с анатазом, что подтверждается фазовым составом и кривыми потери веса. Очевидно, это можно объяснить тем, что анатаз гидратирован в большей степени, частицы дисперсностью

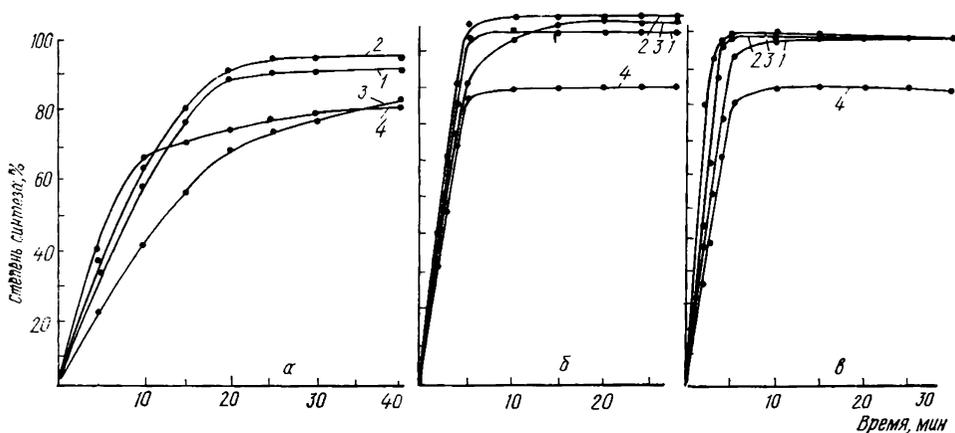


Рис. 3. Степень взаимодействия гидратированного диоксида титана с карбонатом бария при 1000° (а), 1100° (б), 1150° (в) с различным размером частиц гидратированных рутила (1—3) и анатаза (4), мкм: 1—0,5—1,0; 2—5—7; 3—12—15; 4—0,5—1,0.

до 1 мкм легко спекаются в монолитную массу и процесс взаимодействия компонентов переходит в диффузионную область. При 700° рутил, взаимодействуя с карбонатом бария, образует до 90 % $BaTiO_3$. При 1150° рутил дает 100 %-ный выход титаната бария, а анатаз — 95 %-ный. При дальнейшем нагревании до 1200° состав продуктов синтеза почти не изменяется.

В настоящее время известны две модификации $BaTiO_3$ [10, 11]. В исследованных нами продуктах взаимодействия образуется только низкотемпературный титанат бария, который имеет тетрагональную решетку с параметрами: $a=3,994 \text{ \AA}$, $c=4,038 \text{ \AA}$. Высокотемпературная модификация $BaTiO_3$, имеющая кубическую решетку, в исследованном интервале температур (до 1200°) не обнаружена. Кинетику синтеза титаната бария исследовали на гидратированном рутиле и анатазе с размером частиц 0,5—1, 5—7 и 12—15 мкм при температурах 1000, 1100 и 1150° . Смесь при соотношении $Ba : Ti=1 : 1$ нагревали до 600° , переносили в печь с постоянной температурой и выдерживали при этой температуре определенное время. Затем быстро охлаждали и определяли содержание свободного оксида бария.

На рис. 3, а приведены кинетические кривые синтеза титаната бария при температуре 1000° на гидратированном диоксиде титана с различным размером частиц. Из рисунка видно, что взаимодействие карбоната бария с анатазом (кривая 4) начинается и протекает несколько быстрее, чем с рутилом, однако выход $BaTiO_3$ при этой температуре достигает 76 %, и затем процесс практически прекращается. С рутилом взаимодействие начинается и протекает несколько медленнее, однако выход титаната бария выше. Из кривых 1—3 видно, что выход титаната бария в значительной степени зависит от дисперсности частиц исходного гидратированного диоксида титана. Более мелкие гидратированные частицы легче спекаются между собой и с продуктом взаимодействия, и процесс из кинетической области переходит в диффузионную. При температуре 1100° (рис. 3, б) начало реакции практически не зависит от исходной дисперсности, однако синтез титаната бария с максимальным выходом осуществляется на рутиле с размером частиц

5—7 мкм (кривая 2). На рис. 3, в, где представлены кривые выхода титаната бария при температуре 1150°, видно, что синтез протекает быстрее и с большим выходом на частицах гидратированного рутила с размером частиц 5—7 и 12—15 мкм.

Это объясняется тем, что даже при высокой температуре сферические частицы и пористые гидратированного рутила, активно взаимодействуя с карбонатом бария, не спекаются в монолитную керамическую массу и синтез почти полностью протекает в кинетической области. В течение 5 мин выход титаната бария на гидратированном рутиле

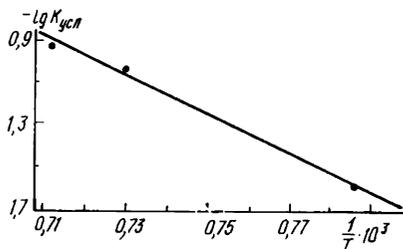


Рис. 4. Логарифмическая зависимость константы скорости реакции взаимодействия гидратированного диоксида титана с карбонатом бария от обратной температуры.

с размером частиц 5—7 и 10—15 мкм достигает 99,8 %. Так как в продукте реакции обнаружена только фаза BaTiO₃, можно считать, что взаимодействие протекает по уравнению



Кинетические кривые анализировали с помощью уравнения $1 - \sqrt[3]{1 - \alpha} = K_{усл}t$, где α — доля одного из реагирующих компонентов; t — время взаимодействия; $K_{усл}$ — условная константа скорости реакции. Энергия активации, рассчитанная по тангенсу угла наклона прямой Аррениуса (рис. 4), составляет величину, равную 36,6 ккал/моль. Микроскопические исследования исходного гидратированного диоксида титана и титаната бария показали, что диоксид титана задает размер кристаллам титаната. На гидратированном рутиле с размером 5—7 и 12—15 мкм получается титанат бария в виде порошка с размером кристаллов 10—15 и 20—25 мкм соответственно.

Таким образом, на основании проведенных исследований было установлено существование кристаллической гидратированной формы рутила и карбоната бария новой модификации. Изучена кинетика взаимодействия гидратированных рутила, анатаза с карбонатом бария и установлено влияние фазового состава и дисперсности исходных компонентов на скорость и степень синтеза титаната бария. Размер и форма частиц исходного диоксида титана определяют размер и форму кристаллитов титаната бария.

1. Окадзаки К. Технология керамических диэлектриков.— М.: Энергия, 1976.— 303 с.
2. Савоськина А. И., Лимарь Т. Ф., Кисель Н. Г. Образование BaTiO₃ из продуктов совместного осаждения.— Изв. АН СССР. Неорган. материалы, 1975, 11, № 12, с. 2245—2247.
3. Kaneko Shoji, Imoto Fumio. Synthesis of barium titanate.— Nippon Kagaku kaishi, 1975, N 6, p. 985—990.
4. Двернякова А. А., Новицкая Г. Н., Чмель Л. Л. Взаимодействие гидратированной двуокиси титана с карбонатом стронция.— Укр. хим. журн., 1981, 47, № 11, с. 1204—1209.
5. Двернякова А. А., Новицкая Г. Н., Хоменко Б. С. Исследование кристаллообразования и роста частиц рутила из гидратированной двуокиси титана.— Укр. хим. журн., 1982, 48, № 8, с. 795—798.
6. Карякин Ю. В., Ангелов И. Н. Чистые химические вещества.— М.: Химия, 1974.— 406 с.
7. Powder Diffraction File Search Manual: Joint Committee of powder diffraction standards. Pennsylvania, 1973, p. 5—378.
8. Powder Diffraction File Search Manual: Joint Committee of powder diffraction standards. Pennsylvania, 1973, p. 11—697.
9. Powder Diffraction File Search Manual: Joint Committee of powder diffraction standards. Pennsylvania, 1973, p. 22—1056.

10. *Powder Diffraction File Search Manual: Joint Committee of powder diffraction standards*. Pennsylvania, 1973, p. 5—626.
11. *Powder Diffraction File Search Manual: Joint Committee of powder diffraction standards*. Pennsylvania, 1973, p. 8—372.

Институт общей и неорганической химии АН УССР,
Киев

Поступила 08.04.83

УДК 546.821:171.1+541.123.21

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ГЕКСАФТОРОТИТАНАТОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ С АММИАКОМ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

П. В. Нога, Ю. К. Делимарский

В работе [1, 2] впервые было обнаружено двухстадийное образование осадка гидроксида титана при взаимодействии водных растворов фторотитанатов щелочных металлов с аммиаком. При добавлении аммиака к раствору фторотитана щелочного металла выпадает осадок гидроксида титана. После его отделения из фильтрата через некоторое время (1—30 мин) выпадает второй осадок гидроксида титана. Такое двухстадийное выпадение его происходит только при наличии в растворе галогенидных ионов (Cl^- , Br^- , I^-). Время между выпадением первого и второго осадков тем больше, чем ниже температура. Так, при температуре 10° оно достигает 30 мин.

О причинах такого своеобразного явления была высказана гипотеза, в соответствии с которой двухстадийное образование осадка гидроксида титана связано с гидролизом комплексных анионов, обладающих различной прочностью [1]. В данной работе приведены результаты дополнительных исследований, подтверждающих справедливость этого предположения.

На первый взгляд сущность открытого в работе [1] явления можно было бы объяснить на основе коллоидно-химических представлений и двухстадийное образование осадка гидроксида титана объяснить процессами явной и скрытой коагуляции. Появление первого осадка — это процесс «явной» коагуляции. Благодаря пептизирующему действию хлористого аммония может иметь место еще и «скрытая» коагуляция, в результате чего появляется второй осадок.

В соответствии с коллоидно-химической гипотезой оба осадка могут образовываться в результате гидролиза ионов одного типа, например TiF_6^{2-} . При скрытой коагуляции всегда отмечается наличие эффекта Тиндаля в соответствующих коллоидных растворах [3], что наблюдалось и при образовании гидрозолей диоксида титана путем его пептизации [4, 5]. Для проверки справедливости коллоидно-химического объяснения двухстадийного образования гидроксида титана мы провели опыты по рассеиванию света в растворах после выпадения первого осадка.

Для этого 50 мл 0,0491 М гексафторотитаната натрия, содержащего добавку HCl (при атомном соотношении $\text{Ti}:\text{F}:\text{Cl}=1:6:7$), и 50 мл раствора аммиака смешивали при температуре 10° . В этих условиях происходило двухстадийное образование гидроксида титана. Выпавший первый осадок отфильтровывали. Маточный раствор помещали в стеклянную кювету и при помощи линзы пропускали направленный пучок света. Опыты проводили в темной камере. При этом эффект Тиндаля не наблюдался. Следовательно, фильтрат после удаления первого осадка является не коллоидным, а молекулярным раствором. Таким образом, на основании коллоидно-химических представлений двухстадийное выпадение гидроксида титана не может быть объяснено. Кроме того, влияние галогенидных ионов здесь не учитывается.