ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXIV, № 6, 1971

УДК 541.127+546.74+546.882

СИНТЕЗ И КИНЕТИКА ОБРАЗОВАНИЯ НИОБАТОВ НИКЕЛЯ

Р. Т. МКРТЧЯН, С. А. БАБАЯН и Г. Г. БАБАЯН

Ереванский государственный университет

Поступило I VII 1970

Синтезированы образцы мета-, орто-, диорто- и оксиортониобата никеля. Изучены кинетика их образования, некоторые физико-химические свойства ниобатов и рассчитаны энергии активации и константы скорости реакции.

Рис. 3, табл. 1, библ. ссылок. 8.

Тугоплавкие металлы в большинстве случаев обладают переменной валентностью, что обусловливает некоторые ценные свойства их соединений. В этом отношении очень перспективны ниобаты и танталаты, уже нашедшие применение в новой технике: радиокерамике, квантовой оптике и т. д.

В настоящей работе нами изучались кинетика образования ниобатов никеля и их некоторые физико-химические свойства.

Согласно литературным данным [1—6], в системе $NiO—Nb_2O_5$ образуются несколько соединений. В приведенных работах нет диаграммы состояния системы, не приводятся пути синтеза чистых соединений и их физико-химические свойства.

Мы исходили из предположения, что в системе $NiO—Nb_2O_5$ могут образовываться метаниобаты с радикалом $[NbO_3]$; ортониобаты—$[NbO_4]$, диортониобаты—$[Nb_2O_7]$, оксиортониобаты—$[NbO_4]O$, а остальные структуры—ленты, слои и каркасы, образуются сочленениями вышеуказанных радикалов. При расчете оказалось, что соединения с указанными радикалами образуются при различной стехиометрии исходных окислов. Принимая во внимание устойчивость кристаллической решетки при наименьшей энергии, мы остановились на четырех стехиометрических составах, образующих вышеназванные соединения никеля:

$NiO \cdot Nb_2O_5$,	$Ni[NbO_3]_2$,	(1 : 1) — метаниобат;
$2NiO \cdot Nb_2O_5$;	$Ni_2[Nb_2O_7]$,	(2 : 1) — диортониобат;
$3NiO \cdot Nb_2O_5$;	$Ni_3[NbO_4]_2$,	(3 : 1) — ортониобат;
$4NiO \cdot Nb_2O_5$,	$Ni_4[NbO_4]_2O$,	(4 : 1) — оксиортониобат.

Исходные составы приготовлялись из закиси никеля марки «ч.» и пятиокиси ниобия, полученной прокаливанием металлического ниобия при 1100° в течение 3 часов. Смесь окислов для гомогенизации перемешивалась в агатовой ступке в течение 1,5 часов в среде спирта. После химического анализа смесь корректировалась и снова перемешивалась. Из смеси прессовались таблетки в прессформах из оргстекла.

Обжиг образцов производился в печи с силитовыми нагревателями при 700, 800, 900, 1000, 1100, 1200, 1300°, регулировка печи при заданной температуре проводилась визуально при помощи автотрансформатора РНО—250/10 с точностью ±10°. Образцы выдерживались при каждой температуре в течение 1, 2, 3 и 4 часов. Количество свободной закиси никеля определялось растворением ее в 10%-ной HCl с последующим титрованием раствором трилона «Б»; в качестве индикатора использовался мурексид [7]. При кристаллооптическом анализе применялся иммерсионный метод, рентгенограммы снимались методом порошка в камерах РКД на рентгеновском аппарате УРС—70.

Химический анализ образцов проводился методом сплавления навески с Na_2CO_3 с последующим растворением сплава в 10%-ной HCl. Количество NiO определялось титрованием трилоном «Б», Nb_2O_5—по разности.

На основании экспериментальных данных рассчитаны эффективные энергии активации каждой реакции по уравнению Яндера [8].

Спек состава $NiO:Nb_2O_5$ (1:1) макроскопически представляет собой образование лимонно-желтого цвета, под микроскопом зеленоватого цвета, интерференционная окраска желто-фиолетовая. Погасание косое, с углом 51°. Показатели преломления высокие, порядка 1,9—2,0. Оптически отрицательный.

Таблица

Формула спека	Содержание NiO, %	
	найдено	вычислено
$NiO \cdot Nb_2O_5$	20,77	20,71
$2NiO \cdot Nb_2O_5$	35,98	36,01
$3NiO \cdot Nb_2O_5$	45,95	45,88
$4NiO \cdot Nb_2O_5$	52,93	52,89

Как видно из таблицы, состав образца соответствует стехиометрическому. Рентгенографические данные образца (рис. 1) подтверждают индивидуальность спека. Кинетические кривые образования ниобата состава 1:1 (рис. 2*а*) показывают, что в зависимости от времени выдержки содержание NiO в спеке меняется незначительно; при 1300° реакция идет до конца. Энергия активации реакции (рис. 3) в интервале 700—1300° равна 16,5 *ккал/г*. Это соединение идентифицировано нами как метаниобат никеля—$Ni[NbO_3]_2$.

Спек состава $4NiO:Nb_2O_5$ (4:1) макроскопически представляет образование коричневого цвета, под микроскопом зеленовато-желтого цвета. Интерференционная окраска желто-оранжевая. Погасание косое, с углом 54°. Показатели преломления высокие, порядка 2,0—2,1. Оптически отрицательный.

Как видно из кинетических кривых (рис. 2б), усвоение закиси никеля происходит в две стадии. До 1100° усваивается около 30% закиси никеля. Выше 1100° ее усвоение идет очень интенсивно и кончается при 1300°. На кривой $\lg k$ (рис. 3) при 1100° наблюдается излом. Рассчитаны энергии активации реакций: в интервале 700—1100° $a=15{,}4$ *ккал/г*. 1100—1300° $a=44{,}7$ *ккал/г*. Это указывает, что реакция образования ниобата состава 4:1 проходит в две стадии: в интервале 700—1100° образуется метаниобат никеля по реакции:

$$4NiO + Nb_2O_5 \longrightarrow NiO \cdot Nb_2O_5 + 3NiO,$$

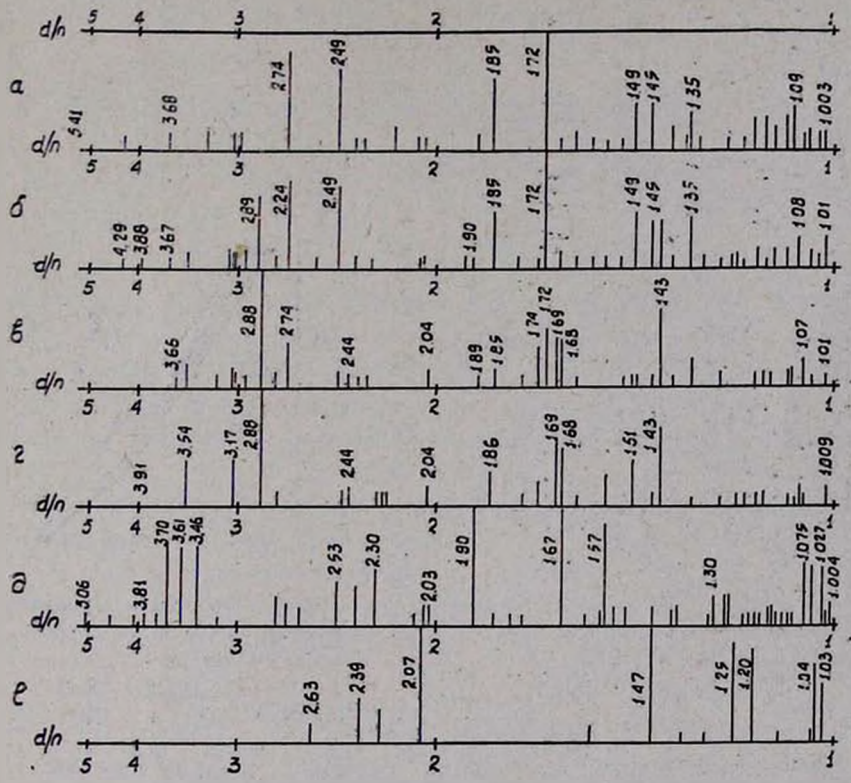

Рис. 1. Рентгенограммы образцов: а — $4NiO \cdot Nb_2O_5$; б — $3NiO \cdot Nb_2O_5$; в — $2NiO \cdot Nb_2O_5$; г — $NiO \cdot Nb_2O_5$; д — Nb_2O_5; е — NiO.

а выше 1100° закись никеля входит в реакцию с метаниобатом никеля с образованием соединения 4:1

$$NiO \cdot Nb_2O_5 + 3NiO \longrightarrow 4NiO \cdot Nb_2O_5$$

Последнее соединение идентифицировано нами как оксиортониобат никеля $Ni_4O[NbO_4]_2$ (рис. 1).

Спек состава $2NiO:Nb_2O_5$ (2:1) (табл.) макроскопически представляет собой образование светло-коричневого цвета, с различной интерференционной окраской, под микроскопом зерна зеленого цвета. Наблюдаются две фазы: I—зелено-фиолетовая; II—желто-оранжевая. Пога-

сание косое. Показатели преломления двух фаз высокие. Спек представляет собой смесь трех фаз мета- и оксиортониобатов никеля и Nb_2O_5 (рис. 1).

Как видно из кинетических кривых, образование спека (рис. 2*в*) идет в две стадии: I—в интервале 700—1100° метаниобат никеля (усваивается около 50% NiO), II—выше 1200° оксиортониобат никеля. На кривой $\lg k$ наблюдается излом при 1100° (рис. 3).

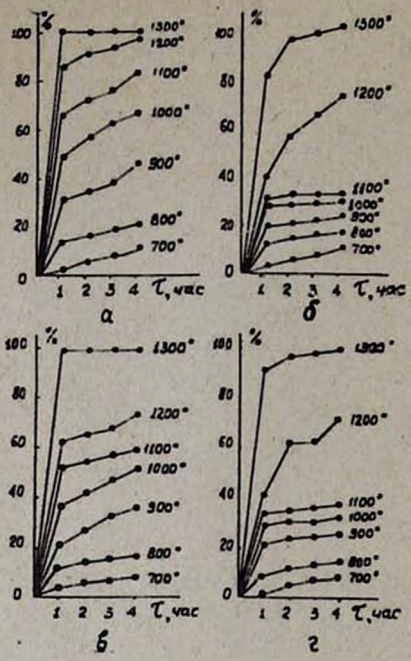

Рис. 2. Кинетические кривые образования ниобатов никеля: а — $NiO \cdot Nb_2O_5$; б — $4NiO \cdot Nb_2O_5$; в — $2NiO \cdot Nb_2O_5$; г — $3NiO \cdot Nb_2O_5$.

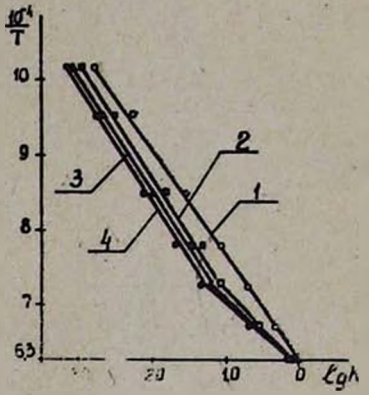

Рис. 3. Зависимость константы равновесия реакции образования ниобатов никеля от температуры. 1 — $NiO \cdot Nb_2O_5$; 2 — $3NiO \cdot Nb_2O_5$; 3—$2NiO \cdot Nb_2O_5$; 4 — $4NiO \cdot Nb_2O_5$.

Рассчитана энергия активации реакции, которая при 700—1100° равна 12 *ккал/г*, при 1100—1300°—35 *ккал/г*. Реакция образования спека происходит в две стадии:

а) $2NiO + Nb_2O_5 \longrightarrow NiO \cdot Nb_2O_5 + NiO$,

б) $5NiO + 5(NiO \cdot Nb_2O_5) \longrightarrow 2(NiO \cdot Nb_2O_5) + 2(4NiO \cdot Nb_2O_5) + Nb_2O_5$.

Спек состава $3NiO:Nb_2O_5$ (3:1)—образование коричневого цвета. Под микроскопом видны кристаллы желто-зеленого цвета с желто-оранжевой, изредка с зелено-фиолетовой интерференционными окрасками.

Согласно рентгенограмме (рис. 1), образец представляет собой смесь оксиорто- и метаниобатов никеля и Nb_2O_5. Как видно из кинетических кривых (рис. 2 *г*), реакция образования спека идет в две стадии. На кривой изменения $\lg k$ (рис. 3) при 1100° наблюдается излом.

Образование опека характеризуется следующими реакциями: I—образование метаниобата никеля:

$$3NiO + Nb_2O_5 \longrightarrow NiO \cdot Nb_2O_5 + 2NiO.$$

В реакции участвует до 35% закиси никеля. Энергия активации реакции 13 *ккал/г.*

II—образование смеси оксиорто- и метаниобата никеля и Nb_2O_5:

$$7(NiO \cdot Nb_2O_5) + 14NiO \longrightarrow NiO \cdot Nb_2O_5 + 5(4NiO \cdot Nb_2O_5) + Nb_2O_5$$

с энергией активации 41 *ккал/г.*

ՆԻԿԵԼԻ ՆԻՈԲԱՏՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ ԵՎ ԱՌԱՋԱՑՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱՆ

Ռ. Տ. ՄԿՐՏՉՅԱՆ, Ս. Ա. ԲԱԲԱՅԱՆ և Հ. Գ. ԲԱԲԱՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո ւ մ

Սինթեզված և ուսումնասիրված են 4 բաղադրության 1:1, 2:1, 3:1 և 4:1 $NiO \cdot Nb_2O_5$ *նիոբատներ։ Ապացուցված է, որ այդ սիստեմում առաջանում են 2 միացություններ՝* $Ni(Nb_2O_3)_2$ *— մետանիոբատ և* $Ni_4(NbO_4)_3O$ *— օքսիօրթոնիոբատ։ Բյուրեղաօպտիկական և ռենտգենագրաֆիական ուսումնասիրությունների և ակտիվացման էներգիաների հաշվելու միջոցով ապացուցվեց, որ մինչև 1100°* $NiO : Nb_2O_5$ *2 : 1, 3 : 1 և 4 : 1 հարաբերության դեպքում առաջանում է նիկելի մետանիոբատ, ջերմատիճանը մինչև 1300° բարձրացնելիս նիկելի ազատ հնթօքսիդը ռեակցիայի մեջ է մտնում մետանիոբատի հետ, առաջացնելով օքսիօրթոնիոբատ։*

Կատարված են նաև սինթեզված մաքուր միացությունների բյուրեղաօպտիկական և ռենտգենագրաֆիական ուսումնասիրություններ։

ЛИТЕРАТУРА

1. *E. Bertaut*, J. Phys. Chem. Solids, 21, № 3—4, 234 (1961).
2. *H. J. Goldschmidt*, Metallurgia, 62, № 373, 211 (1960).
3. *A. Larsson*, Z. anorg. Chem., 12, 188 (1896).
4. *Е. В. Синяков, Е. А. Стафийчук*, Физ. тв. тела, 2, 71 (1960).
5. *P. Sue*, Ann. Chem. Phis., 7, 493 (1937).
6. *H. Bystrom, J. Hök, W. Masson*, Arkiv Kemy, Mineral Geol., 15 B, 1, 37 (1941).
7. *Р. Пришибил*, «Комплексоны в химическом анализе», Изд. ИЛ, Москва, 1960.
8. *Г. В. Куколев*, «Химия кремния и физическая химия силикатов», Изд. «Высшая школа», Москва, 1966.