Доклады Академии наук СССР
1955. Том 104, № 2

ХИМИЯ

Е. И. КРЫЛОВ

ОБ АНАЛОГАХ ВОЛЬФРАМОВЫХ БРОНЗ

(Представлено академиком И. И. Черняевым 18 IV 1955)

На основании аналогии по диагонали, по Д. И. Менделееву, а также из соображений об изоморфизме можно предсказать возможность получения кислородных солей ниобия (IV) и титана (III), аналогичных вольфрамовым бронзам. Действительно, ближайшим аналогом вольфрама по диагонали является ниобий, а более дальним — титан (см. табл. 1).

Таблица 1

Аналогия по диагонали

IV гр.	V гр.	VI гр.
Ti	V	Cr
Zr	Nb	Mo
Hf	Ta	W

Эти элементы в соединениях, аналогичных N — W-бронзам, должны иметь валентность на единицу меньше характеристичной (по закону диагональных рядов А. Е. Ферсмана).

Исходя из высказанных соображений, можно составить гетеровалентный ряд положительно заряженных атомов, с почти одинаковыми ионными радиусами:

$$Ti^{3+}(0{,}69\ Å) — Nb^{4+}(0{,}69\ Å) — W^{5+}(0{,}68\ Å).$$

Этот ряд является основой для синтеза следующих, еще не открытых соединений:

$$Y^{3+}Ti^{3+}O_3 \text{ и } Ca^{2+}Nb^{4+}O_3,$$

которые должны находиться в отношении гетеровалентного изоморфизма с $Na^{1+}W^{5+}O_3$.

Выбранный ряд катионов:

$$Y^{3+}\ (1{,}06\ Å) — Ca^{2+}\ (1{,}01\ Å) — Na^{1+}\ (0{,}98\ Å)$$

отвечает условиям изоморфизма — близости ионных радиусов и постоянству суммы зарядов катионов и центрального атома в анионе во всех рассматриваемых соединениях.

В настоящем сообщении представлены результаты исследования по синтезу и свойствам ниобиевых бронз. Для более полной характеристики этого нового класса химических соединений ниобия мы синтезировали совместно с А. А. Шариным не только $CaNbO_3$, но и ниобиевые бронзы других щелочноземельных и щелочных металлов (см. табл. 2). Титановые бронзы в данном сообщении не рассматриваются.

Для получения ниобиевых бронз мы использовали реакцию взаимодействия двуокиси ниобия с окисями щелочноземельных и карбонатами щелочных металлов.

Опыты по получению ниобиевых бронз щелочноземельных металлов и лития производились без доступа воздуха при температурах 1200—1350°

в тигельной вакуумной электрической печи, с вольфрамовым нагревателем. Для получения ниобиевых бронз натрия и калия требуется более низкая температура (950—1100°), поэтому реакция между карбонатом натрия (или калия) и двухокисью ниобия производилась в эвакуирован-

Таблица 2

Состав и свойства ниобиевых бронз

Химическая формула	Анализ бронзы		Атомн. отношен. M : Nb	d^{20}	Цвет
	$Me_2O(MeO)$, %	NbO_2, %			
$LiNbO_3$	15,91	78,38	1,70	4,3	Серый с метал. блеском
$Na_4Nb_3O_8$	19,93	78,09	1,24	4,85	Розовый
$Ka_2Nb_2O_5$	26,79	68,09	1,03	3,56	Серый с метал. блеском
$CaNbO_3$	27,48	70,78	0,87	4,47	Темносиний
$SrNbO_3$	44.0	55,6	0,90	5,11	Сине-фиолетовый
$BaNBO_3$	45,05	49,70	0,75	5,20	Красно-фиолет.

ной кварцевой трубке (остаточное давление $2 \cdot 10^{-4}$ мм рт. ст.), нагреваемой в трубчатой силитовой печи.

Все синтезированные нами вещества были проанализированы при участии В. А. Самариной на содержание двуокиси ниобия и окиси щелочного или щелочноземельного металла. При расчетах анализов мы считали весь ниобий связанным в виде NbO_2, однако ни в одном из анализов сумма весов основного и кислотного (NbO_2) окислов не равнялась ста. Это можно объяснить тем, что в ниобиевых бронзах присутствует и пятивалентный ниобий. Точные химические формулы для ниобиевых бронз, так же как и для вольфрамовых, не могут быть установлены, так как они являются твердыми фазами с переменным числом атомов в элементарной ячейке (1).

Таблица 3

Межплоскостные расстояния, интенсивность линий и параметры кристаллических решеток ниобиевых бронз

№ линий	$CaNbO_3$			$SrNbO_3$		
	I	*d*	*a*	*I*	*d*	*a*
1	ср.	3,87	3,87	—	—	—
2	оч. с.	2,73	3,86	оч. с.	2,80	3,97
3	с.	1,942	3,88	с.	1,983	3,96
4	сл.	1,745	3,90	сл.	1,791	4,00
5	с.	1,593	3,89	с.	1,625	3,97
6	ср.	1,379	3,90	„	1,410	3,98
7	„	1,301	3,90	оч. сл.	1,331	3,99
8	„	1,234	3,90	с.	1,258	3,97
9	сл.	1,176	3,90	оч. сл.	1,200	3,98
10	ср.	1,124	3,89	ср.	1,151	3,98
11	сл.	1,083	3,90	сл.	1,098	3,96
12	ср.	1,044	3,89	ср.	1,067	3,99
	Средн...		3,89	Средн.. .		3,98

Таблица 4

Соединение	Плотность, г/см³	
	рентг.	пикн.
$Ca_{0,87}NbO_3$	4,41	4,47
$Sr_{0,9}NbO_3$	5,38	5,11

Рентгенографическое исследование ниобиевых бронз, выполненное нами совместно с А. К. Штольц, показало, что бронзы $Ca_{0,87}NbO_3$ и $Sr_{0,9}NbO_3$ обладают структурой типа перовскита ($CaTiO_3$).

Результаты расчета порошкограмм, полученных на железном излучении, в камерах с диаметром кассеты 57,4 мм, представлены в табл. 3.

Исходя из структуры перовскита и рентгенографических данных, с учетом степени заполнения элементарной ячейки, определены плотности этих соединений. Они оказались очень близкими к полученным пикнометрическим методом (см. табл. 4).

Электрическое сопротивление мелких кристаллов ниобиевых бронз щелочноземельных металлов измерялось при температуре 18° методом двойного моста на приборе типа ДМЛ-48, с точностью $\pm 0{,}05\%$. Порошок ниобиевой бронзы в процессе измерения подвергался сжатию на гидравлическом прессе до 50 кГ/см². В табл. 5 приведены величины удельного электрического сопротивления и удельной электропроводности.

Таблица 5

Вещество	ρ ом·см	σ $см^{-1} \cdot ом^{-1}$
Ca—Nb-бронза	3,25	0,308
Sr—Nb-бронза	0,029	34,5
Ba—Nb-бронза	0,0014	714,3
N—W-бронза (коричневая)	—	0,830
То же (фиолетовая)	—	0,918
» » (синяя)	—	0,962
» » (золотисто-желтая)	—	1,031

В табл. 5 для сравнения приведены данные О. Е. Звягинцева ([2]), измерившего электропроводность Na — W-бронз разного состава.

Измерение магнитной восприимчивости ниобиевых бронз щелочных и щелочноземельных металлов показало, что все они проявляют слабый парамагнетизм, в то время как вольфрамовая бронза $Na_{0,93}WO_3$ оказалась диамагнитной.

Химически ниобиевые бронзы являются очень стойкими к воздействию различных кислот и щелочей. В этом отношении они также напоминают вольфрамовые бронзы, детально изученные Спицыным ([3]) и др.

Уральский политехнический институт
им. С. М. Кирова

Поступило
17 I 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Е. С. Макаров, Строение твердых фаз с переменным числом атомов в элементарной ячейке, Изд. АН СССР, 1947. [2] А. А. Календия, О. Е. Звягинцев, ЖОХ, 11, 1181 (1941). [3] Викт. И. Спицын, ЖРФХО, ч. хим., 58, 474 (1926); Викт. И. Спицын, Л, И. Каштанов, ЖРФХО, 60, 1230, 1340 (1928).