

14. Холин Ю.В. Количественный физико-химический анализ комплексообразования в растворах и на поверхности химически модифицированных кремнеземов: содержательные модели, математические методы и их приложения. — Харьков: Фолио, 2000. — 288 с.

15. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. — М.: Госхимиздат, 1962. — С. 187.

©Загальская Е.Ю., Розанцев Г.М., Радио С.В., 2010

Поступила в редакцию 18.09.2009 г.

УДК 538.9+539.2

**Погибко В.М.** (НТЦ «Реактивэлектрон» НАНУ), **Приседский В.В.** (ДонНТУ), **Сидак И.Л.** (НТЦ «Реактивэлектрон» НАНУ), **Верещак В.Г.** (ГБУЗ «Государственный химико-технологический университет», г. Днепропетровск)

### МЕХАНИЗМ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ТИТАНИЛОКСАЛАТА

*Методами ДТА, ТГ и ИК-спектроскопии изучен механизм термического разложения титанилоксалата  $TiOC_2O_4$  — промежуточного продукта высокотемпературной ветви механизма термического разложения титанилоксалатов щелочноземельных элементов. Показано, что при термодеструкции титанилоксалата образует ряд сложных карбонатов с различным содержанием карбоксильной группы.*

*Ключевые слова: титанилоксалат, гравиметрия, дифференциально-термический анализ, ИК-спектроскопия, механизм термодеструкции.*

Для получения высокочистых материалов на основе титанатов со структурой перовскита значительный интерес представляет использование в качестве прекурсоров титанилоксалатов. Исследования механизмов термического распада титанилоксалата бария  $Ba[TiO(C_2O_4)_2] \cdot 4H_2O$  (ТОБ) начались сразу же после того, как У.Клабо предложил оксалатный метод синтеза высокочистого  $BaTiO_3$  [1].

Все авторы указывают на стадийный характер термического разложения ТОБ, однако результаты по характеру этих стадий и возможным промежуточным продуктам существенно различаются.

Схемы термического разложения ТОБ, предложенные в первоначальных исследованиях [2–4], предусматривали образование сложного оксида — титаната бария непосредственно после разложения оксалатных групп лигандов с выделением  $CO$  и  $CO_2$  с сохранением эквимольного соотношения атомов бария и титана на атомно-молекулярном уровне. В качестве промежуточных продуктов разложения, кроме продукта дегидратации ТОБ  $Ba[TiO(C_2O_4)_2]$ , выделяли  $Ba[TiO(C_2O_4)]$  и  $Ba[TiO(CO)_2]$  [2],  $BaTiO_5$  [3],  $Ba[TiO_3(CO)]$  [4–6].

Все эти представления учитывали атомно-молекулярный уровень распределения атомов бария и титана в ТОБ, но не согласовывались с известными ранее сведениями об образовании карбонатов при термическом разложении оксалатов щелочноземельных элементов [7].

Фазовое разделение бария и титана показано в работах [9–12], согласно которым  $Ba[TiO(C_2O_4)_2]$  разлагается на  $TiOC_2O_4$ ,  $Ba[TiO_2CO_3]$  и  $BaCO_3$ .

Противоречивость имеющихся данных объясняется аморфным состоянием большинства промежуточных продуктов разложения, что исключает возможность их однозначной идентификации методами структурного анализа.

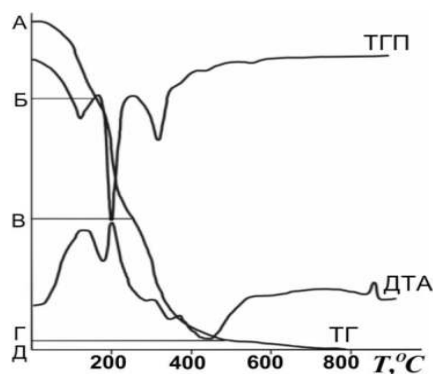
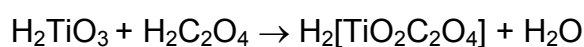


Рис. 1. ДТА и ТГ термодеструкции титанилоксалата. Скорость нагрева 5 °С/мин

В данной работе исследовался процесс термодеструкции промежуточного продукта распада титанилоксалатов щелочноземельных элементов  $TiOC_2O_4$ , методами гравиметрического (ТГ) и дифференциально-термического (ДТА) анализов на дериватографе Paulic–Paulic–Erdei (погрешность измерения температуры 1 °С, погрешность термовесов 0,5 мг) при скорости нагрева образцов 5 °С/мин (рис. 1).

Титанилоксалат получали путем насыщения концентрированного раствора щавелевой кислоты метатитановой кислотой при  $pH \leq 1$



Свежеосажденный осадок титанилоксалата содержит большое количество воды, поэтому для полного завершения процесса растворения необходимо упаривать реакцию смесь до содержания щавелевой кислоты на уровне 10–11М. Далее полученный продукт подвергался сушке в вакуумном сушильном шкафу при  $T=120^\circ C$  и  $P=0,3$  атм. в течение 4 часов.

По данным рентгенофлуоресцентного анализа, выполненного на спектрографе “Спрут-2”, содержание титана в исходном соединении составляло 31,5%, что соответствует формуле  $TiOC_2O_4$ . По данным гравиметрического анализа полученный продукт также соответствует формуле  $TiOC_2O_4$ , что подтверждается и данными ИК-спектроскопии (рис.2).

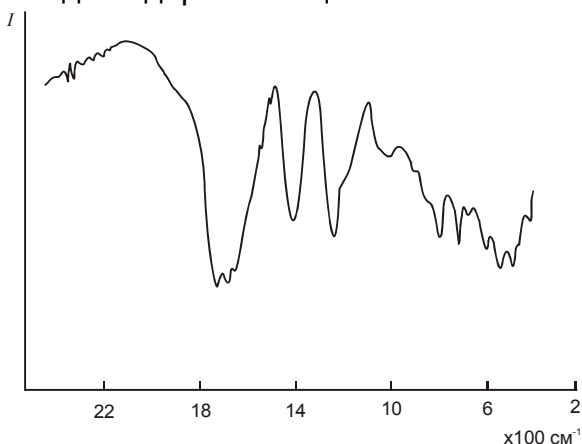


Рис. 2. Инфракрасный спектр титанилоксалата  $TiOC_2O_4$

ИК-спектры снимали на спектрографе Brucker Tenzor №27. В спектре титанилоксалата  $TiOC_2O_4$  обнаруживаются следующие полосы поглощения.

Полосы, отвечающие групповым частотам оксалат-ионов [13,14]:

750–900  $cm^{-1}$  две низкочастотных моды  $C_2O_4$ ,

1100–1600  $cm^{-1}$  три высокочастотных моды  $C_2O_4$ ,

1310–1320  $cm^{-1}$  деформационные колебания  $C_2O_4$ ,

1640–1650  $cm^{-1}$  низкочастотные колебания  $C_2$  в оксалатной группе.

Полосы, отвечающие групповым частотам карбонат-ионов [14,15]:

860–880  $cm^{-1}$  низкочастотные моды колебаний  $CO_3$ ,

1410–1450  $cm^{-1}$  высокочастотные колебания  $CO_3$ ,

1700–1750  $cm^{-1}$  валентные колебания карбонильной группы.

Для наглядности расчета составов продуктов термического распада в различных изучаемых точках ТГ-кривых введем понятие приведенной массы  $M_{пр}$  образца прекурсора в процессе термообработки. Будем понимать под этим массу прекурсора или продуктов его разложения, соответствующую одному молю конечного продукта — титаната бария.

$$M_{np,i} = m_i \cdot \frac{M_{npK}}{m_K}$$

где  $m_i$  — масса образца в данный момент, г;  $m_K$  — масса образца в конце опыта;  $M_{np,K} = M(\text{TiO}_2) = 79,9$  г/моль.

При обработке экспериментальных кривых ТГ (рис.1) определяли длины  $L_i$  вертикальных отрезков между точками, отвечающими начальной массе  $m_H$  образца и его массе  $m_i$  в данный момент процесса разложения. Полная потеря массы  $\Delta m_K = (m_H - m_K)$  соответствует длине  $L_K$ . Тогда текущая масса образца

равна:  $m_i = m_H - \Delta m_i = m_H - \Delta m_K \cdot \frac{L_i}{L_K}$ , а для расчета текущей приведенной

массы получаем соотношение:

$$M_{np,i} = \left( m_H - \frac{L_i \Delta m_K}{L_K} \right) \frac{M_{npK}}{m_K}$$

Удобство введенного понятия приведенной массы продуктов разложения состоит в том, что она равна молярной массе однофазного продукта термоллиза (в расчете на один моль Ti), а для смеси веществ легко определяется по правилу аддитивности молярных масс:

$$M_{np} = \sum_{i=1}^n M_i x_i$$

где  $x_i$  — молярная доля  $i$ -го компонента смеси (по отношению к одному молю  $\text{TiO}_2$ ). Сопоставление величины  $M_{np}$  с молярными массами предполагаемых продуктов разложения  $\text{TiOC}_2\text{O}_4$  позволяет наглядно анализировать возможные механизмы термического распада.

**Таблица 1.** Расчет промежуточных продуктов разложения  $\text{TiOC}_2\text{O}_4$  при скорости нагрева  $5^\circ\text{C}/\text{мин}$

Поз. ТГ	$T, ^\circ\text{C}$	$\Delta m, \text{мг}$	$m, \text{мг}$	$M_{np}$	Состав
А	20	0	680,0	151,9	$\text{TiOC}_2\text{O}_4$
Б	181	125,7	554,3	123,9	$\text{TiOCO}_3$
В	223	224,2	455,8	101,9	$\frac{1}{2} \text{Ti}_2\text{O}_3\text{CO}_3$
Г	317	273,3	406,7	90,9	$\frac{1}{4} \text{Ti}_4\text{O}_7\text{CO}_3$
Д	457	314,9	365,1	81,6	$\frac{1}{26} \text{Ti}_{26}\text{O}_{51} \text{CO}_3$
Е	790	322,0	358,0	79,9	$\text{TiO}_2$

**Таблица 2.** Возможные продукты термического распада  $\text{TiOC}_2\text{O}_4$

Соединение	Молярная масса, г/моль
$\text{TiOC}_2\text{O}_4$	151,92
$\text{TiOCO}_3$	123,91
$\frac{1}{2} \text{Ti}_2\text{O}_3\text{CO}_3$	101,90
$\frac{1}{4} \text{Ti}_4\text{O}_7\text{CO}_3$	90,90
$\frac{1}{26} \text{Ti}_{26}\text{O}_{51} \text{CO}_3$	81,59
$\text{TiO}_2$	79,90

На рис.1 на ТГП и тг кривых отчетливо видна стадийность процесса термического разложения  $TiOC_2O_4$ .

Исходя из величины изменения  $M_{пр}$ , процесс в интервале АБ (20–181°C при скорости нагрева 5°C/мин) отвечает потере одного моля  $CO$ , что свидетельствует о протекании распада по уравнению:



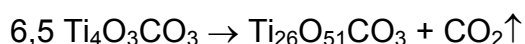
В интервале температур 181–223°C протекает процесс частичной декарбонизации титанил карбоната с образованием дититанил карбоната:



Далее в интервале температур 223–317°C дититанил карбонат разлагается с образованием тетратитанил карбоната:



В интервале температур 317–457°C образуется полититанил карбонат:



Экзоэффект, наблюдаемый при  $T = 870^\circ C$ , соответствует фазовому переходу анатаз – рутил.

Таким образом, при термодеструкции титанилмонооксалата образуется ряд полититанилкарбонатов с общей формулой  $Ti_nO_{2n-1}CO_3$ . По данным термогравиметрии выделяются стадии с величиной  $n = 1, 2, 4$  и  $26$ .

### Литература

1. Clabaugh W.S., Swiggard E.M., Gilchrist R. Preparation of Barium Titanil Oxalate Tetrahydrate for Conversion to Barium Titanate of High Purity // J. Res. Natl. Bur. Std., 1956. — V.56. — No.5. — P. 289–291.
2. Стрижков Б.В., Лапицкий А.В., Власов Л.Г. Получение и термографическое изучение титанилоксалатов Ba, Sr, Pb // Ж. приклад. химии, 1961. — Т. 34. — № 3. — С. 673–674.
3. Saburi Osamu Experimental researches in semiconducting barium titanates // Ceram. Abstr., 1962, August. — P. 202j.
4. Gallagher P.K., Schrey F. Thermal decomposition of some substituted barium titanil oxalates and its effect on the semiconducting properties of the doped materials // J. Amer. Ceram. Soc., 1963. — V. 46. — № 12. — P. 567–573.
5. Термическое разложение некоторых оксалатов / Юпосова Н.В., Осачев В.П., Шейнкман А.И., Клещев Г.В. // Ж. неорг. химии, 1973. — Т. 28. — № 8. — С. 2096–2099.
6. Осачев В.П., Калиниченко И.И., Добровольский И.П. Исследование фазообразования и роста кристаллов  $BaTiO_3$  при термическом разложении титанилоксалата бария // Изв. АН СССР, 1976. — Т. 12. — № 6. — С. 1131.
7. Реми Г. Курс неорганической химии. — М.: ИЛ, 1961. — Т. 1. — 920 с.
8. Gallagher P.K., Thomson J. Thermal analysis of some barium and strontium titanil oxalates // J. Amer. Ceram. Soc., 1965. — V. 48. — No.12. — P. 644–647.
9. К вопросу о термическом разложении титанилоксалата бария / Егорова Т.Н., Курилина Е.В., Прохвятилов В.Г., Гиндина Е.И. // Электрон. техника. Сер. 8. Радиодетали, 1969. — Вып. 1(14). — С. 63–65.
10. Погибко В.М., Приседский В.В. Механизм термической деструкции титанилоксалата стронция/ Наукові праці ДонНТУ. Серія: Хімія і хімічна технологія, 2008. — Вып. 137. — №11. — С. 40–47.

11. Погибко В.М., Приседский В.В. Механизм термической деструкции титанилоксалата стронция/ Донбасс-2020: Наука і техніка виробництву. Матеріали IV науково-практичної конференції 27-28 травня 2008р. Донецьк: ДонНТУ, 2008. — С. 332–338.

12. Погибко В.М., Приседский В.В. Механизм термического разложения оксалатных прекурсоров в процессе твердофазного синтеза титаната стронция// XVII Українська конференція з неорганічної хімії. Львів: 15-19 вересня 2008. — С.178.

13. Лимарь Т.Ф., Слатинская И.Г., Сикора К.П. // ЖНХ, 1964. — Т. 9. — № 10. — С. 2381.

14. Моррисон Р., Бойд Р. Органическая химия. — М.: Мир, 1974. — 1132 с.

15. Справочник химика / Под ред. Б.П. Никольского. — М.-Л.: Химическая литература, 1962. — Т. 1. — С. 1072.

© Погибко В.М., Приседский В.В., Сидак И.Л., Верещак В.Г., 2010

Поступила в редакцию 24.12.2009 г.

УДК 546:661.49:543.22:662.611

**Берестовая А.А., Шаповалов В.В., Прилипко Ю.С. (ДонНТУ)**

### **САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕЕСЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В СИСТЕМАХ $Fe_2(SO_4)_3-ZnO-NaO_2$ И $Fe_2(SO_4)_3-ZnSO_4-NaO_2$**

*На основании экспериментального изучения цинксодержащих систем установлена принципиальная возможность образования ферритов за счет самораспространяющегося взаимодействия.*

*Ключевые слова: сульфат железа, пероксид натрия, самораспространяющееся взаимодействие, скорость СРВ, ИК-спектр, рентгенофазовый анализ, феррит.*

Самораспространяющееся взаимодействие (СРВ) представляет собой твердофазный экзотермический химический процесс, который начинается после инициирования образца кратковременным точечным высокотемпературным импульсом, и далее распространяется по объему образца. Ранее было установлено, что пероксидные соединений натрия ( $Na_2O_2$  или  $NaO_2$ ) способны реагировать с индивидуальными сульфатами ряда металлов в режиме СРВ по суммарной схеме [1]:



По нашему предположению достаточно высокая температура во фронте СРВ, достигающая нескольких сот градусов, перестройка кристаллических решеток реагирующих веществ, образование новых кристаллических структур, а также выделение кислорода должны способствовать образованию оксидов в весьма реакционном состоянии с малыми размерами частиц, вплоть до наночастиц.

Для проверки этой гипотезы были изучены следующие системы:  $Fe_2(SO_4)_3 - ZnO - NaO_2$ ,  $Fe_2O_3 - ZnSO_4 - NaO_2$  и  $Fe_2(SO_4)_3 - ZnSO_4 - NaO_2$ . В первых двух системах активные оксид  $Fe_2O_3$  или  $ZnO$ , образующиеся из  $Fe_2(SO_4)_3$  и  $ZnSO_4$ , будут реагировать с обычными кристаллическими формами  $ZnO$  и  $Fe_2O_3$ , соответственно. В системе  $Fe_2(SO_4)_3 - ZnSO_4 - NaO_2$  как  $Fe_2O_3$ , так и  $ZnO$  одновременно образуются во фронте СРВ в активном состоянии.