

91458

Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. КУРНАКОВА Академии наук СССР
ЛАБОРАТОРИЯ ПЕРЕКИСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

На правах рукописи

К. И. СЕЛЕЗНЕВА

СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ
ПЕРЕКИСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ NIOBIA

Автореферат диссертации,
представленной на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научные руководители:
профессор, доктор химических наук

С. З. Макаров

Старший научный сотрудник,
кандидат химических наук
Н. К. Григорьева

Москва — 1965.

Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова Академии наук СССР просит Вас и сотрудников Вашего учреждения, интересующихся темой диссертации, принять участие в заседании Ученого Совета или прислать свои отзывы.

О дне и времени защиты будет опубликовано в газете «Вечерняя Москва» за 10 дней.

Защита предлагается в ~~октябрь - ноябрь~~.

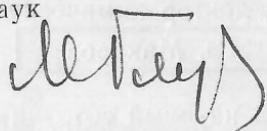
С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Отделения химических наук АН СССР.

Дата рассылки автореферата

Ученый секретарь ИОНХ АН СССР

кандидат хим. наук

(М. А. Глушкова)



Ниобий, подобно V, Ta, Cr, Mo и W, образует комплексные соединения типа пероксокислот и их солей. В этих соединениях Nb выступает в качестве кислотообразующего элемента с той же валентностью + 5 что и в исходных кислотах. При действии перекиси водорода на кислородосодержащую кислоту или соль атомы кислорода замещаются пероксогруппой. Образование пероксокислот и их солей сопровождается увеличением содержания связанного в них кислорода, по сравнению с окислом соответствующим этим соединениям. Пероксокислоты и их соли характеризуются способностью выделять кислород в активной форме. Относясь к производным перекиси водорода эти пероксосоединения при взаимодействии с разбавленными кислотами образуют перекись водорода.

Перекисные соединения ниobia изучаются давно. И хотя известны все формы соединений (мета, пиро, орто), однако, не было ясности в условиях их образования. Литературные данные о составе и свойствах противоречивы. Некоторые из описанных способов получения не воспроизводимы. Наиболее изученными являются ортопероксосоли щелочных метал-

лов, строение которых согласуется с формулой $M_3^+ \left[\begin{matrix} O & O_2 \\ & Nb \\ O_2 & O_2 \end{matrix} \right]^{3-}$

Строение других пероксосоединений ниobia и их физико-химические свойства почти не изучены. В связи с этим возникла необходимость в проведении систематического и более глубокого исследования в области синтеза этих соединений, выделения их в твердом виде и изучения их свойств.

В результате проведенного нами исследования наряду с описанными в литературе, синтезированы перекисные соединения ниobia ранее неизвестные. Уточнены условия образования мета, пиро, орто — форм пероксосоединений ниobia. Разработан метод анализа перекисных соединений ниobia и выявлено их отношение к минеральным кислотам.

Методом дифференциального-термического анализа впервые определена термическая устойчивость и характер распада пероксосоединений ниobia. На основании этого разработан и

внедрен рациональный способ получения высокоосновных ортониобатов натрия и калия.

Методом рентгенофазового анализа определены межплоскотные расстояния для некоторых пероксосолей ниobia, а также определены: плотность, растворимость в воде и перекись водорода, показатели преломления отдельных соединений.

Определение условий образования различных типов перокксосоединений ниobia осуществлялось изучением взаимодействия перекиси водорода с ниобатами щелочных и щелочноземельных металлов с учетом температуры, концентрации перекиси водорода и щелочности среды.

Исходные метаниобаты щелочных металлов готовились сплавлением при 600°C смесей Nb₂O₅ и (Na, K)OH, взятых в весовых отношениях 1:2, с последующим растворением сплава в воде и высаливанием этиловым спиртом.

Метаниобаты щелочноземельных металлов получали обменной реакцией водного раствора ниобата натрия с солями щелочноzemельных металлов. Выделить ортониобаты щелочных металлов сплавлением Nb₂O₅ и (Na, K)OH не удалось из-за легкой подверженности их гидролизу в водно-спиртовых растворах. Эти соли в чистом виде получены по разработанному нами способу через термическое разложение ортопероксениобатов натрия и калия.

Химический анализ ниобатов щелочных и щелочноземельных металлов на содержание Nb, Na, K, Mg, Ca, Sr проводили разложением навески разбавленной кислотой (H₂SO₄, HCl или HNO₃ в зависимости от металла), упариванием почти досуха, с последующим выщелачиванием водой. В осадке определяли Nb в виде Nb₂O₅ — прокаливанием, в растворе щелочные и щелочноземельные металлы. Na, K, Sr — в виде сульфатов, Mg — в виде пирофосфорнокислой соли, Ca — в виде оксалата, титрованием в сернокислой среде 0,1 Н раствором KMnO₄. Связанную CO₂ определяли весовым методом по Фрезениусу. Содержание воды рассчитывали по разности. Содержание металла выражалось в виде окисла.

Синтез перекисных соединений ниobia проводили двумя основными способами:

1. Растворением ниобатов в перекиси водорода с высаливанием пероксосолей спиртом и без высаливания.

2. Обменными реакциями пероксосолей с солями и кислотами.

Синтезированные перекисные соединения ниobia осво-

бождались от маточного раствора, содержащего перекись водорода, промывкой спиртом и эфиром, после этого сушились в эксикаторе над серной кислотой или хлористым кальцием и подвергались химическому анализу. Содержание Nb, Na, K, Mg, Ca, Sr определяли по ранее указанной методике.

Активный кислород определяли перманганатометрическим методом. При этом было установлено, что, в отличие от перекиси водорода, перекиси металлов и других перекисных соединений, перокксокислоты и перокксосоли ниобия в кислой среде более устойчивы. Эти соединения разлагаются полностью, с выделением активного кислорода, в зависимости от типа соединения (мета, пиро, орто), или только при нагревании, или частично на холоде и частично при нагревании.

Нами выделены в твердом состоянии перокксосоединения ниобия в виде следующих основных форм:

1. **Мета-формы:** $\text{HNbO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 3-5$) и ее производные $\text{MeNbO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Me} = \text{Na}, \text{K}; n = 2,5-3,5$), $(\text{Me}(\text{NbO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Me} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}; n = 3-4$) с одним и двумя атомами активного кислорода в молекуле а также $\text{MeNbO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ ($n = 1-1,5; m = 2-3$) и $\text{Me}(\text{NbO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ ($n = 1,5-2; m = 5-7$) малоустойчивые соединения ранее неизвестные.

2. **Пиро-формы:** $\text{Me}_4\text{Nb}_2\text{O}_{11} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Me} = \text{Na}, \text{K}; n = 2$) с четырьмя атомами активного кислорода в молекуле.

3. **Орто-формы:** Me_3NbO_8 и $\text{Me}_2\text{MeNbO}_8 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Me} = \text{Na}, \text{K}; \text{Me} = \text{Mg}, \text{Ca}; n = 4-8$) с четырьмя атомами активного кислорода в молекуле.

Экспериментально установлено, что указанные формы перекисных соединений ниобия, за исключением $\text{HNbO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Me}_2\text{MeNbO}_8 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, образуются по общему принципу, основанному на химическом взаимодействии солей ниобиевых кислот с водными растворами перекиси водорода при различных температурах. При этом, в большинстве случаев, образующиеся перокксосоли выделялись из реакционной смеси высасыванием этиловым спиртом.

Возможность образования всех трех форм перокксосоединений ниобия обусловлена химической устойчивостью мета, пиро и ортониобатов в разбавленных растворах перекиси водорода. В этих растворах, в отличие от водной среды, указанные соли не гидролизуются и реагируют с H_2O_2 , образуя,

в зависимости от состава исходных ниобатов и щелочности среды, пероксокоединения, отвечающие мета-, пиро и орто-форме.

Метапероксониобаты и пероксигидраты метапероксониобатов, щелочных и щелочноземельных металлов образуются при растворении метаниобатов (Na , K , Mg , Ca , Sr) в нейтральных или слабо щелочных растворах перекиси водорода.

Исследование растворимости метаниобатов натрия и калия в перекиси водорода определило условия образования указанных типов соединений.

Была определена растворимость $(\text{Na}, \text{K}) \text{NbO}_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ (где $n = 0,5 - 1,0$) в H_2O_2 исходной концентрации 5—45% вес. при 0°C . Кривые растворимости состоят из двух ветвей. Первая ветвь соответствует образованию устойчивых метапероксониобатов — $\text{MeNbO}_4 \cdot n \text{H}_2\text{O}$. Вторая ветвь — образованию малоустойчивых гидратов пероксигидратов метапероксониобатов типа $\text{MeNbO}_4 \cdot n \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot m \text{H}_2\text{O}$. Их растворимость с повышением исходной концентрации перекиси водорода возрастает.

$(\text{Na}, \text{K}) \text{NbO}_4 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ получали растворением $(\text{Na}, \text{K}) \text{NbO}_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ в 3—5%-ном вес. растворе перекиси водорода при $18 - 20^\circ\text{C}$ по уравнению реакции:



Перокксосоли выделялись в виде белых осадков.

Мольное отношение $\text{Me}_2\text{O} : \text{Nb}_2\text{O}_5 : \text{O}_2$ акт. сохранялось равным 1 : 1 : 1, что соответствует соединениям мета-формы. Эти соли в кислой среде разлагаются, с выделением активного кислорода и титруются 0,1 Н раствором KMnO_4 только при нагревании ($80 - 100^\circ\text{C}$).

Получение $(\text{Na}, \text{K}) \text{NbO}_4 \cdot n \text{H}_2\text{O}_2 \cdot m \text{H}_2\text{O}$ осуществлялось растворением, при -10°C мета-солей натрия и калия в 30%-ной перекиси водорода при весовых отношениях 1 : 10, с последующим высаливанием спиртом. В выделенных бледно-желтых осадках мольное отношение $\text{Me}_2\text{O} : \text{Nb}_2\text{O}_5$ также сохранялось равным 1 : 1 и соединения соответствовали мета-форме.

При растворении метаниобатов щелочноземельных металлов (Mg , Ca , Sr) в перекиси водорода при $18 - 20^\circ\text{C}$, независимо от концентрации H_2O_2 (6—25% вес.), в осадок выделялись всегда только бледно-желтые пероксигидраты пер-

ксониобатов $\text{Me}(\text{NbO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ мета-формы ($\text{MeO} : \text{Nb}_2\text{O}_5 = 1 : 1$).

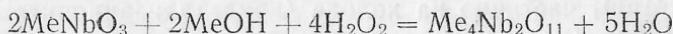
Гидраты пероксигидратов метапероксониобатов щелочных и щелочноземельных металлов разлагаются с выделением активного кислорода в кислой среде и титруются 0,1 Н раствором KMnO_4 частично на холоде (кристаллизационная H_2O_2) и частично (из самой соли) при нагревании. Содержание активного кислорода в этих соединениях больше чем в метапероксониобатах этих элементов и в среднем составляет 10,5—12% весовых. Безводные MeNbO_4 и $\text{Me}(\text{NbO}_4)_2$ содержит 7—9 вес. акт. O_2 .

Так как бледно-желтые гидраты пероксигидратов метапероксониобатов щелочных и щелочноземельных металлов малоустойчивы на воздухе, при хранении или при постепенном нагревании до 100°C они переходят в белые устойчивые гидраты метапероксониобатов.

Однако, в растворах перекиси водорода они ведут себя различно. Пероксигидраты метапероксониобатов щелочных металлов образуются и существуют только в концентрированных растворах перекиси водорода (30—40% вес.) и при низкой температуре (0, —10°C). При повышении температуры до комнатной они постепенно разлагаются и из раствора перекиси водорода выделяются менее растворимые, устойчивые кристаллогидраты метапероксониобатов типа $(\text{Na}, \text{K})\text{-NbO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. В отличие от указанных, устойчивость гидратов пероксигидратов метапероксониобатов щелочноземельных металлов ($\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}$) не зависит от концентрации H_2O_2 . Эти пероксосоединения не разлагаются в растворах перекиси водорода и, как указывалось выше, легко образуются в процессе взаимодействия ниобатов магния, кальция и стронция с перекисью водорода при комнатной температуре, в широком пределе концентраций H_2O_2 . Поэтому устойчивые метапероксониобаты щелочноземельных металлов — $\text{Me}(\text{NbO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ в отличие от $\text{MeNbO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ непосредственным взаимодействием ниобатов этих металлов с перекисью водорода синтезировать нельзя. Эти соединения можно получить только через разложение твердых пероксигидратов метапероксониобатов матния, кальция и стронция.

Пиропероксониобаты щелочных металлов (Na и K) — $\text{Me}_4\text{Nb}_2\text{O}_{11} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ формируются в растворах перекиси водорода (концентрации 4—5% вес.) при комнатной температуре, в щелочной среде, создаваемой при растворении смесей ($\text{MeNbO}_3 + \text{Me}_3\text{NbO}_4$ или $2\text{MeOH} + 2\text{MeNbO}_3$), взятых в

строго стехиометрических отношениях, отвечающих пиро-соединениям. Они выделяются в виде твердых солей высаливанием спиртом и образуются по уравнениям реакций:



Выделенные в виде кристаллогидратов пероксосоли, в которых мольное отношение $\text{Me}_2\text{O} : \text{Nb}_2\text{O}_5 : \text{O}_2$ акт. : H_2O , сохранялось равным 2 : 1 : 4 : 2, отвечают пиро-форме.

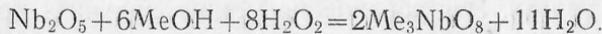
Они разлагаются с выделением активного кислорода в кислой среде и титруются 0,1Н раствором KMnO_4 частично на холоде и частично при нагревании.

Из вышеизложенного следует, что описанный Меликовым и Писаржевским пиропероксониобат калия состава $\text{K}_4\text{Nb}_2\text{O}_{11} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, синтез которого осуществлялся в сильно щелочной среде, через сплавление исходных реагентов Nb_2O_5 и KOH (взятых 1 : 8), не мог образоваться в указанных условиях, и в силу неизвестных причин, возможно неполного сплавления, был получен случайно.

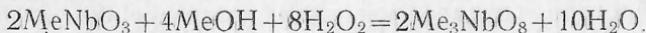
Установлено, что, независимо от весовых отношений, взятых для сплавления Nb_2O_5 и $(\text{Na}, \text{K})\text{OH}$ (1 : 2; 1 : 3; 1 : 4; 1 : 9), всегда превышающих стехиометрические отношения для орто-солей, при растворении сплавленной массы в разбавленной перекиси водорода неизменно образуются пероксанониобаты — Me_3NbO_8 , отвечающие орто-форме. Следовательно, в отличие от мета и пиропероксосолей, ортопероксониобаты щелочных металлов выделяются из сильно щелочных растворов перекиси водорода.

Me_3NbO_8 получали двумя способами:

1. При растворении сплава, состоящего из смеси Nb_2O_5 и $(\text{Na}, \text{K})\text{OH}$ (в вес. отношениях 1 : 3), в 30—40%-ном вес. растворе перекиси водорода, согласно уравнения реакции:



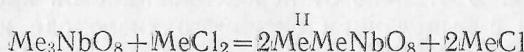
2. Минуя сплавление из водных растворов метаниобатов натрия и калия и сильно щелочных 3—5%-ном вес. растворов перекиси водорода (18—20°C) по реакции:



Из реакционной смеси в обоих случаях перокксосединения выделяли спиртом.

Мольное отношение $\text{Me}_2\text{O} : \text{Nb}_2\text{O}_5 : \text{O}_2$ акт. сохранялось равным 3 : 1 : 4, что отвечает соединениям орто-формы. Эти соли разлагаются с выделением активного кислорода в кислой среде и титруются 0,1Н раствором KMnO_4 частично на холоде (3 атома акт. О) и частично при нагревании (1 атом акт. О).

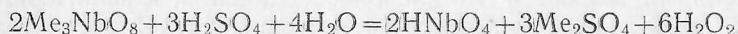
Таким образом, создавая щелочность среды за счет исходных ниобатов и щелочных растворов перекиси водорода, можно выделить три основные формы перокксосоединений ниobia мета, пиро и орто. Ортопероксениобаты щелочных металлов способны к обменным реакциям. На этом свойстве основан способ получения двойных перокксосолей орто-формы. Соли получали согласно уравнения реакции:



действием раствора хлоридов магния и кальция на насыщенный водный раствор ортопероксениобатов натрия и калия при 30—40°C. Соли выпадают в виде кристаллогидратов. Мольное отношение $\text{MeO} : \text{Me}_2\text{O} : \text{Nb}_2\text{O}_5 : \text{O}_2$ акт., сохраняется равным 2 : 1 : 1 : 4, что отвечает соединениям орто-формы. Подобно Me_3NbO_8 в кислой среде три атома активного кислорода из двойных перокксосолей выделяется на холоде и один атом при нагревании.

Перокксосоединения ниobia мета, пиро и орто-формы являются производными пероксениобиевых кислот, из которых только метапероксениобиевая кислота может быть выделена в свободном состоянии в виде кристаллогидрата желтого-лимонного цвета состава $\text{HNbO}_4 \cdot n \text{H}_2\text{O}$, при комнатной температуре, действием разбавленных кислот на водные растворы этих перокксосолей.

Реакция разложения перокксосолей Me_3NbO_8 до HNbO_4 в кислой среде выражается следующим уравнением:



Оно показывает, что из четырех атомов активного кислорода исходного Me_3NbO_8 , после осаждения свободной HNbO_4 , содержащей один атом активного кислорода, три атома акт. О переходят в раствор в виде H_2O_2 .

Полное разложение перокксосолей в кислой среде происходит только при нагревании, т. е. при разложении перокссиобиевой кислоты, с выделением оставшегося, четвертого атома активного кислорода:



Нами показано, что $\text{HNbO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ в твердом виде можно также выделить из растворов перекиси водорода и ниобиевой кислоты ($\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), упариванием над серной кислотой при комнатной температуре.

В перокссиобиевой кислоте мольное отношение $\text{H}_2\text{O} : \text{Nb}_2\text{O}_5 : \text{O}_2\text{акт.}$ равно 1:1:1, что отвечает соединению мета-формы. Как ранее указывалось, метаперокссиобиевая кислота относится к химическим устойчивым перекисным соединениям. В отличие от пероксованадиевой кислоты она разлагается с выделением активного кислорода и титруется 0,1Н раствором KMnO_4 только при длительном нагревании ($\sim 100^\circ\text{C}$). Это подтверждает, что перокксокислота имеет формулу $\text{HNbO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где пероксогруппа внедрена в молекулу соединения, а не формулу малоустойчивого пероксигидрата типа $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, как считают Холл и Смит.

Термический анализ также подтвердил формулу $\text{HNbO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Разложение этого соединения с выделением активного кислорода и воды начинается при 100°C и как показала кривая газовыделения, характеризуется эндотермическим эффектом. Выше 200°C удаляется весь активный кислород и кристаллизационная вода. При 250°C образуется метаниобиевая кислота $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Исследование условий образования и изучение свойств перекисных соединений ниobia мета, пиро и орто-формы показало различное отношение этих соединений к действию разбавленной серной кислоты и разложения их с выделением перекиси водорода. Это явление, как было показано выше, проявляется при анализе перокксосоединений ниobia на активный кислород. Наиболее химически устойчивыми соединениями являются метаперокксосоединения, разлагающиеся с выделением активного кислорода в кислой среде только при нагревании. Наименее устойчивы — гидраты перокксигидратов метаперокссиобатов.

Однако, для всех указанных форм перокксосоединений ниobia характерно ступенчатое разложение с выделением активного кислорода в кислой среде. Разложение протекает

через образование промежуточных, более устойчивых, по сравнению с исходными, перокксосоединений, соответствующих метапероксониобиевой кислоте, HNbO_4 . Последняя выделяет активный кислород в этих условиях только при нагревании. Особенno четко ступенчатое разложение в кислой среде проявляется у ортопероксониобатов.

Специфическим свойством почти всех пероксониобатов мета, пиро и орто-форм является также их устойчивость по отношению к воде, при комнатной температуре. В отличие от перекисей металлов, они в воде растворяются без разложения. Только при кипячении гидролизуются с выделением активного кислорода. Гидраты пероксигидратов метапероксониобатов щелочных и щелочноземельных металлов в воде разлагаются с выделением активного кислорода из кристаллизационной H_2O_2 и превращаются в устойчивые кристаллогидраты метапероксониобатов.

Исследование термического разложения показало, что гидраты пероксигидратов метапероксониобатов щелочных и щелочноземельных металлов относятся к термически неустойчивым перокксосоединениям. Их разложение протекает ступенчато и сопровождается образованием более устойчивых метапероксониобатов. Эти соли разлагаются с выделением активного кислорода при более высокой температуре.

Термограммы, полученные для указанных соединений характеризуются наличием экзотермических эффектов, связанных с разложением кристаллизационной перекиси водорода (50 — 80°C) и образующихся метапероксониобатов (100 — 180°C). Эндотермические эффекты, начинающиеся при 70 — 100°C и выше 180 — 200°C обусловлены удалением воды, которое происходит также ступенчато. Конечными продуктами распада являются безводные метапероксосоли, образующиеся около 300°C . Интересно отметить, что термическое разложение этих перокксосоединений, протекающее ступенчато, согласуется с процессом разложения соединений в кислой среде. Это дает основание отнести их к группе комплексов, в которых, по-видимому, часть молекул воды и кристаллизационная перекись водорода, расположены во внешней сфере, остальные молекулы воды и активный кислород метапероксосоли находятся во внутренней сфере комплекса, координационно связанные с ниобием.

В отличие от гидратов пероксигидратов метапероксониобатов щелочных и щелочноземельных металлов, кристаллогидраты метапероксониобатов указанных металлов

термически более устойчивы. Их разложение, с выделением активного кислорода, начинается около 100°C и сопровождается экзотермическим эффектом. Эндотермические эффекты на термограммах, связанные с удалением воды наблюдаются при 190 и выше 200°C. Эти перокксосоединения, возможно относятся к группе комплексов, во внутреннюю сферу которых входят пероксо и акво группы. Поэтому активный кислород с таким трудом (только при нагревании) выделяется при действии серной кислоты.

Кристаллогидраты пиропероксениобатов натрия и калия устойчивы выше 100°C. Они разлагаются около 120°C с интенсивным выделением активного кислорода, сопровождающимся экзотермическим эффектом.

Безводные ортопероксениобаты натрия и калия наиболее термически устойчивые по сравнению с мета и пиропероксосоединениями. Их интенсивное разложение с выделением активного кислорода начинается при 120—140°C (для K_3NbO_8) и также сопровождается экзотермическим эффектом.

Двойные ортопероксениобаты — $Me_2MeNbO_8 \cdot nH_2O$ разлагаются выше 100°C с эндотермическим эффектом, отвечающим выделению активного кислорода и дегидратации кристаллогидратов. Для двойных солей магния, содержащих большое число молекул воды (7—8), термограммы подобны и характеризуются двухступенчатым выделением воды, отвечающим двум эндотермическим эффектам. Возможно эти соли относятся к группе комплексов более сложного состава (подобно метаперокксосоединениям щелочных и щелочноzemельных металлов) и содержат пероксо и акво группы во внутренней сфере и часть воды во внешней сфере комплекса.

Термограммы двойных пероксосолей кальция также подобны. В отличие от термограмм магниевых солей они имеют один эндотермический эффект, связанный с разложением и дегидратацией этих солей, содержащих значительно меньшее число молей кристаллизационной воды (4 моля). Полное разложение мета, пиро, ортопероксениобатов, с выделением всего активного кислорода, заканчивается около 300—350°C. Химическим анализом установлено, что конечными продуктами распада пероксосолей являются безводные чистые ниобаты соответствующей формы (мета, пиро, орто).

Характеристика термической стойкости различных форм

пероксокоединений ниобия показывает, что их устойчивость при нагревании возрастает от мета к пиро и орто-соединениям. Иными словами, с повышением основности соли или с увеличением числа атомов катиона (щелочного металла) термическая устойчивость пероксокоединений повышается.

Исследование термического распада пиро и орто-пероксониобатов щелочных металлов и двойных пероксосолей в различных условиях (постепенным нагреванием до различных температур 120—250°C и в изотермических условиях) показало, что наиболее термически устойчивым соединением в указанных условиях является эртопероксониобат калия — K_3NbO_8 . Также установлено, что процесс распада пероксосолей проходит ступенчато и характеризуется, по-видимому, образованием промежуточных пероксокоединений той же формы (пиро и орто) типа $Me_4Nb_2O_8$; Me_3NbO_5 ; $MeMeNbO_5$ (с одним атомом активного кислорода), более устойчивых по сравнению с исходными пероксосолями.

Промежуточные пероксосоли соответствуют метапероксониобиевой кислоте NbO_4 , которая образуется из этих солей при действии разбавленной серной кислоты.

Конечными продуктами полного термического распада пероксокоединений ниобия являются чистые и безводные пиро и ортониобаты $Me_4Nb_2O_7$; Me_3NbO_4 ; $MeMeNbO_4$ ($Me = Na, K; Me = Mg, Ca$). Эти соли, образующиеся при термическом распаде пероксосолей, в изотермических условиях можно получить нагреванием при 150—170°C в течение 2—3 часов. Выделить же их другими способами в чистом и безводном состоянии, из-за легкой подверженности гидролизу, чрезвычайно трудно. Пиро и артониобаты, полученные в указанных условиях с разбавленной перекисью водорода, снова образуют соответствующие пероксониобаты.

Рентгенометрическое исследование показало аморфную природу кристаллогидратов пероксокоединений мета-формы и характерное кристаллическое строение безводных пероксокоединений орто-формы.

Для K_3NbO_8 получены межплоскостные расстояния, аналогичные рассчитанным, на основании данных параметров решетки, ранее определенных Вилсоном.

Исследованием взаимодействия солей ниобиевых кислот с водными растворами перекиси водорода, в зависимости от температуры, концентрации и щелочности среды, доказа-

на возможность получения в твердом виде трех основных форм перокксосоединений ниобия (мета, пиро, орто). Соединения мета-формы (кроме $\text{KNbO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) получены впервые.

Термический анализ твердых перокксосолей ниобия позволил обосновать и разработать способы получения чистых безводных ниобатов.

Впервые разработан и внедрен на заводе «Красный химик» метод синтеза высокоосновного ортониобата калия K_3NbO_4 термическим разложением ортоперокксиобата калия — K_3NbO_8 в изотермических условиях при 170 или 200°C в течение двух-трех часов. Содержание основного продукта 98—99%. Выход по металлу составляет 85—87%.

Основное содержание диссертации изложено
в следующих статьях:

1. Н. К. Григорьева, К. И. Селезнеза и В. М. Дуганова.
Изв. АН СССР, ОХН 937 (1962).
2. Н. К. Григорьева, К. И. Селезнева. Изв. АН СССР,
ОХН 1137 (1962).
3. С. З. Макаров, Н. К. Григорьева, К. И. Селезнева.

Химия перекисных соединений. М., АН СССР, 177 (1963).
4. К. И. Селезнева. Изв. АН СССР, сер. хим. 2084 (1964).
5. К. И. Селезнева. Изв. АН СССР, сер. хим. 1292 (1965).

СОВЕТСКОЕ ПОСЛОВИЦА И ПРЕДСКАЗАНИЯ
В ТЕЛЕВИДЕНИИ
Книга 2. Составил и В. Н. Григорьев
— (2001) — СОВ. ОЧИТАН. № 109.
— (2001) — СОВ. ОЧИТАН. № 110.
— (2001) — СОВ. ОЧИТАН. № 111.
— (2001) — СОВ. ОЧИТАН. № 112.
— (2001) — СОВ. ОЧИТАН. № 113.
— (2001) — СОВ. ОЧИТАН. № 114.
— (2001) — СОВ. ОЧИТАН. № 115.
— (2001) — СОВ. ОЧИТАН. № 116.
— (2001) — СОВ. ОЧИТАН. № 117.
— (2001) — СОВ. ОЧИТАН. № 118.
— (2001) — СОВ. ОЧИТАН. № 119.
— (2001) — СОВ. ОЧИТАН. № 120.
— (2001) — СОВ. ОЧИТАН. № 121.
— (2001) — СОВ. ОЧИТАН. № 122.

Т-11412 от 3/VIII-65 г. Об'ем 1 л. л. Тир. 150. Зак. 4826:

Типография «На боевом посту». Павловская, 8.