

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

УСПЕХИ ХИМИИ

ВЫПУСК 2

ФЕВРАЛЬ — 1978 г.

ТОМ XLVII

МОСКВА

ЖУРНАЛ ОСНОВАН В 1932 ГОДУ
ВЫХОДИТ 12 РАЗ В ГОД

УДК 541.11;546 : 831,832,821/824

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТИТАНАТОВ, ЦИРКОНАТОВ И ГАФНАТОВ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

Л. А. Резницкий, А. С. Гузей

Рассмотрены проблемы, возникающие при критическом анализе и выборе рекомендованных значений термодинамических констант ряда важнейших перовскитов-сегнетоэлектриков — титанатов, цирконатов и гафнатов щелочноземельных металлов, находящих применение в современной радиоэлектронике. Приведены рекомендуемые значения стандартных термодинамических величин — теплосемкости C_p , 298, изменения энталпии $H_{298} - H_0$, энтропии S_{298} , теплоты образования ΔH_f , 298, свободной энергии образования ΔG_f , 298, температур и теплот фазовых переходов с указанием погрешности принятых значений. Обсуждено влияние примесей на термические константы фазовых переходов. Рассмотрены вопросы взаимосвязи термодинамических характеристик перовскитов с кристаллической структурой и влияние орторомбических искажений идеальной решетки перовскита на энтропию соединений. Наряду с термодинамическими методами исследования значительное внимание удалено другим физическим методам, с помощью которых получены сведения о температурных областях фазовых превращений, точках Кюри и температурах перехода из сегнетоэлектрического в паразелектрическое состояние. Подчеркивается важность физических методов исследования в тех случаях, когда фазовые превращения сопровождаются незначительными энергетическими изменениями и не фиксируются при измерениях теплоемкости.

Библиография — 289 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	177
II. Низкотемпературная теплоемкость и энтропия	178
III. Высокотемпературная теплоемкость и фазовые переходы	189
IV. Энталпия и свободная энергия образования	199
V. Обсуждение термодинамических характеристик перовскитов	203

I. ВВЕДЕНИЕ

Основное количество термодинамических данных для титанатов, цирконатов и гафнатов щелочноземельных металлов получено в последние два — три десятилетия. В настоящей работе на основании критического рассмотрения литературных данных, с учетом публикаций по 1976 г., систематизированы и избраны рекомендованные термодинамические характеристики указанных соединений.

Во всех случаях по экспериментальным данным проводился независимый расчет стандартных энтропий и энталпий при 298,15 К по методике, принятой в^{1,2}. При этих расчетах использовались независимо интерполированные значения теплоемкостей с шагом 5° в интервале 5—100 К и с шагом 10° в интервале 100—300 К. Особое внимание уделено связи термодинамических характеристик с кристаллической структурой. В большинстве случаев проведено сопоставление рекомендованных значений с наиболее новыми справочными данными^{3,4}.

Установлена связь между термохимическими характеристиками образования перовскитов из простых окислов и трансформацией кислородного координационного полиэдра вокруг катионов. Вычислены энергии предпочтения катионов щелочноземельных металлов Ca, Sr и Ba к кислородному икосаэдру в перовскитах, а также энергии перехода ионов циркония и гафния в октаэдрическое окружение ионов кислорода из термодинамически стабильных модификаций ZrO_2 и HfO_2 . Установлена линейная зависимость теплот образования перовскитов из простых окислов от суммы энергий катионных переходов при формировании структуры перовскита. Выявлена связь толерантного фактора Гольдшмидта с изменением энтропии образования перовскитов из простых окислов.

II. НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ И ЭНТРОПИЯ

1. Титанаты магния

$MgO \cdot TiO_2$. Низкотемпературную теплоемкость образца $MgTiO_3$, содержащего 0,8% $MgSiO_3$, измерил Шомейт⁵ в интервале температур 52,6—296,2 К. Для теплоемкости и энтропии при 298 К автор получил значения 21,93 и $17,8 \pm 0,1$ кал/моль·К. Экстраполирование к 0°К проводилось с использованием функций Дебая и Эйнштейна $D(365/T) + E(383/T) + 3E(711/T)$. Независимый расчет по данным⁵ дал хорошо согласующееся значение $S_{k, 298} = 17,8230$ э. е. В качестве рекомендованного примем значение $S_{k, 298} = 17,82 \pm 0,10$ э. е.; это же значение принято в^{3,4}. Расчет энталпии по данным дает $H_{298} - H_0 = 3239,2$ кал/моль, что хорошо согласуется со значением 3240 кал/моль, принятым в^{3,4}. В качестве рекомендованного примем это округленное значение с погрешностью ± 20 кал/моль. Для стандартной теплоемкости $MgTiO_3$ при 298 К в^{3,4} принято значение 21,960 кал/моль·К, несколько отличное от данных⁵; расхождение с данными⁵ не объяснено. Экстраполирование высокотемпературных измерений энталпии⁶ дает $C_{p, 298} = 21,92$ кал/моль·К. В качестве рекомендованного примем значение $C_{p, 298} = 21,96 \pm 0,03$ кал/моль·К.

$MgO \cdot 2TiO_2$. Низкотемпературную теплоемкость образца $MgTi_2O_5$ (чистота 99,5%) измерил Тодд⁷ в интервале температур 52,5—296,4 К. Экстраполяция к 0°К проводилась с использованием функций Дебая и Эйнштейна $D(246/T) + 4E(420/T) + 3E(906/T)$. Для стандартной энтропии $MgTi_2O_5$ им принято после округления значение $S_{k, 298} = 30,4 \pm 0,2$ э. е., хотя непосредственно рассчитано значение 30,41 э. е. Независимый расчет по данным⁷ дает $S_{k, 298} = 30,415$ э. е. В⁴ принято значение 30,42 э. е., что еще лучше соответствует результатам независимого расчета. В³ с учетом катионного разупорядочения $MgTi_2O_5$ при 0°К и конгруэнтного характера его плавления принято оценочное значение $S_{k, 298} = 32,41 \pm 1,5$ э. е.

Введение поправки на ненулевое значение энтропии при 0°К требует специального обсуждения кристаллической структуры $MgTi_2O_5$ и расположения катионов в полиэдрах. Дититанат магния стабилен по

отношению к MgTiO_3 и TiO_2 лишь при высоких температурах и распадается на гейкиелит и рутил при низких температурах. Это связано с возможным неупорядочением расположения ионов Mg^{2+} и Ti^{4+} в кристаллографически неэквивалентных позициях в MgTi_2O_5 . Если предположить, что все ионы Mg^{2+} и Ti^{4+} расположены беспорядочно, то величина $\Delta S = 3R \ln 2 = 3,79 \text{ э. е.}$ должна быть добавлена к $S = 30,41 \text{ э. е.}$ Это дает наиболее вероятное значение энтропии $S_{k, 298} = 34,2 \text{ э. е.}$, которое наряду с принятым в ³ будет использовано в дальнейших расчетах. При допущении, что все ионы Mg^{2+} и половина ионов Ti^{4+} расположены неупорядоченно, получаем $S_{k, 298} = 30,4 + 2,75 = 33,15 \text{ э. е.}$ Рентгеноструктурный анализ MgTi_2O_5 , закаленного от 1500°C , показал распределение по позициям, отвечающее формуле $(\text{Mg}_{0,684}\text{Ti}_{0,316})_{4c} \cdot (\text{Mg}_{0,316}\text{Ti}_{1,684})_{8t}\text{O}_5$, т. е. степень беспорядка $x = 0,316$ ($x = 0$ для нормального распределения катионов, $x = 2/3$ для полного беспорядка и $x = 1$ для обращенного катионного распределения).

Для стандартной теплоемкости MgTi_2O_5 Тодд ⁷ получил $C_{p, 298} = 35,15 \text{ кал/моль}\cdot\text{К}$. Это же значение принято в ⁴ и соответствует высокотемпературным измерениям энталпии ⁸, но отличается от принятого в ³ значения 35,10. В качестве рекомендованного примем значение $C_{p, 298} = 35,15 \pm 0,05 \text{ кал/моль}\cdot\text{К}$.

Энталпию дититаната магния Тодд не рассчитывал. Расчет по его данным дает $H_{298} - H_0 = 5361 \text{ кал/моль}$. В ³ принято значение 5363 кал/моль, а в ⁴ — 5428 кал/моль, последнее значение не соответствует хорошей сходимости результатов независимого расчета энтропии. Примем в качестве рекомендованного округленное значение $H_{298} - H_0 = 5360 \pm 40 \text{ кал/моль}$.

$2\text{MgO}\cdot\text{TiO}_2$. Низкотемпературная теплоемкость Mg_2TiO_4 (шпинель $[\text{MgTi}]\text{MgO}_4$, чистота 99,5%) измерена Тоддом ⁷ в интервале температур $52,38$ — $296,5 \text{ К}$. Экстраполирование к 0°K проводилось с использованием функций Дебая и Эйнштейна $D(305/T) + 3E(447/T) + 3E(823/T)$. Для стандартной энтропии Тодд получил $S_{k, 298} = 24,76 \pm 0,15 \text{ э. е.}$, которое совпадает с результатами независимого расчета по его данным. В ⁴ принято $S_{k, 298} = 26,13 \text{ э. е.}$, а в ³ — $27,51 \pm 1,5 \text{ э. е.}$ Это связано с различной оценкой энтропии упорядочения. Ортотитанат магния является обращенной шпинелью, в которой ионы магния занимают тетраэдрические (A) и октаэдрические (B) положения. Катионное распределение может быть записано в виде $\text{Mg}[\text{MgTi}]\text{O}_4$, где в скобках — ионы, находящиеся в октаэдрическом окружении ионов кислорода. Поэтому к величине энтропии, полученной из данных по теплоемкости, следует прибавить энтропию упорядочения катионов в B-положениях $2R \ln 2 = 2,75 \text{ э. е.}$, что приводит к $S_{k, 298} = 27,51 \text{ э. е.}$ Это значение примем в качестве рекомендованного. Отметим, что значение ⁴ является промежуточным, в котором энтропия упорядочения составляет $R \ln 2 = 1,38 \text{ э. е.}$

Для стандартной теплоемкости Тодд принял значение $C_{p, k, 298} = 30,76 \text{ кал/моль}\cdot\text{К}$. Примем его в качестве рекомендованного с погрешностью $\pm 0,02 \text{ кал/моль}\cdot\text{К}$. Оно согласуется с высокотемпературными измерениями энталпии ⁸ и несколько отличается от принятой в ⁴ величины 30,75.

Энталпию ортотитаната Тодд не рассчитывал. Расчет по его данным дает значение $H_{298} - H_0 = 4502 \text{ кал/моль}$, что совпадает с значениями, принятыми в ^{3, 4}. В качестве рекомендованного примем округленное значение $H_{298} - H_0 = 4500 \pm 30 \text{ кал/моль}$.

2. Титанаты кальция

$\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2$. Низкотемпературную теплоемкость CaTiO_3 (чистота выше 99%) измерил Шомейт⁵ в интервале 52,5—296,3 К. Экстраполирование к 0°К проводилось с использованием суммы D ($256/T$) + $2E$ ($375/T$) + $+2E$ ($768/T$). Для стандартной энтропии CaTiO_3 Шомейт получил значение $S_{h, 298} = 22,38 \text{ э. е.}$, что совпадает с результатами независимого расчета по его данным и значением, принятым в⁴. Примем это значение в качестве рекомендованного с погрешностью $\pm 0,10 \text{ э. е.}$

Для стандартной теплоемкости CaTiO_3 при 298 К в⁵ получено $23,34 \text{ кал/моль} \cdot \text{К}$. Это же значение принято в^{4, 9}. Экстраполирование высокотемпературных измерений энталпии⁶ дает 23,35. В качестве рекомендованного примем значение $C_p = 23,34 \pm 0,05 \text{ кал/моль} \cdot \text{К}$, несколько увеличенная погрешность которого отражает отсутствие поправок на наличие примесей в исследованном⁵ образце.

Стандартную энталпию CaTiO_3 Шомейт не рассчитывал. Расчет по его данным дает $H_{298} - H_0 = 3800,7 \text{ кал/моль}$. В качестве рекомендованного примем округленное значение $H_{298} - H_0 = 3800 \pm 20 \text{ кал/моль}$.

$3\text{CaO} \cdot 2\text{TiO}_2$. Низкотемпературную теплоемкость $\text{Ca}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ измерил Кинг¹⁰ в интервале 52,6—296,9 К. Химический анализ образца дал 48,61% TiO_2 (теоретически 48,71%). Экстраполирование к 0°К проводилось с использованием суммы функций D ($158/T$) + $5E$ ($333/T$) + $+5E$ ($652/T$) + E ($781/T$). Для стандартной энтропии Кинг рекомендует значение $S_{h, 298} = 56,1 \pm 0,4 \text{ э. е.}$, которое примем в качестве рекомендованного. С ним после округления совпадает величина 56,057 э. е., полученная независимой обработкой данных¹⁰, это же значение принято в⁴.

Для стандартной теплоемкости $\text{Ca}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ в соответствии с данными¹⁰ примем $C_p, 298 = 57,20$ с погрешностью $\pm 0,05 \text{ кал/моль} \cdot \text{К}$. Энталпию этого соединения Кинг не рассчитывал; отсутствует ее значение и в⁴. Расчет по данным¹⁰ дает $H_{298} - H_0 = 9418,6 \text{ кал/моль}$. После округления примем в качестве рекомендованного значение $H_{298} - H_0 = 9420 \pm 70 \text{ кал/моль}$.

3. Титанаты стронция

$\text{SrO} \cdot \text{TiO}_2$. У SrTiO_3 можно считать четко зафиксированными четыре низкотемпературных фазовых перехода второго рода: при 0,06, 35, 65 и 107 К.

1) Переход от высокотемпературной кубической к тетрагональной структуре в области 100—110 К зафиксирован более, чем в 50 работах.

Первое сообщение об этом переходе сделал в 1956 г. Грэнишер¹¹, наблюдавший анизотропию диэлектрической проницаемости ниже 100 К, а затем Мюллер¹², обнаруживший из ЭПР-измерений кристаллов SrTiO_3 , допированных Fe^{3+} , наличие тетрагональных доменов ниже 100 К. По данным ЭПР¹²⁻²¹, низкотемпературная фаза тетрагональна с соотношением $c/a = 1,0003$ при 77 К. Удалось получить прямое указание на это изменение структуры рентгеноструктурным методом²²⁻²⁴, несмотря на ряд неудачных попыток^{13, 20, 25}. Однако величина осевых отношений и их температурная зависимость²³ не соответствует данным ЭПР, что показано в²⁶. Установлено, что существенная часть изменения псевдокубической структуры с $c/a = 1,00008$ ²³ состоит во вращении соседних кислородных октаэдров вокруг первоначальной кубической оси. Угол поворота ϕ рассматривается как параметр упорядочения этого фазового перехода второго рода. Это же подтверждено нейтронографическими исследованиями²⁶⁻³¹. Кубическая структура первовскита SrTiO_3 относится к O_h -симметрии, а низкотемпературная тетрагональная —

к D_{4h} -симметрии^{20, 32, 33}. С этим фазовым переходом связано резкое изменение упругих констант³⁴⁻⁵³, рэлеевских³⁸ и рамановских^{32, 33, 54-59} спектров, двойного лучепреломления^{22, 24}, уменьшение амплитуды ЯМР⁸⁷ Sr⁶⁰, увеличение термодиффузии и теплопроводности⁶¹ и постепенное расщепление ЭПР-спектров кристаллов с магнитными примесями^{12, 13, 15-21}. Анизотропия электрических свойств^{11, 62-66} и термического напряжения^{67, 68} подтверждают несовершенство высокотемпературной кубической структуры SrTiO₃. В^{46, 47, 69} отмечена зависимость температуры перехода от чистоты образца, давления и степени восстановления.

Почти во всех указанных работах обсуждается механизм перехода. Наиболее подробное их обобщение сделано Рещиковой⁷⁰, резюмирующей, что этот фазовый переход $O_h \rightleftharpoons D_{4h}$, сопровождающийся уменьшением объема элементарной ячейки, может быть отнесен к переходам типа смещения, связанным с наличием мягких мод колебаний решетки в кубической фазе с отличным от нуля волновым вектором и «вымерзанием» этих колебаний при фазовом переходе. В отдельную группу входят работы, не уточнявшие температуру перехода, но исследовавшие или обсуждающие механизм перехода и структуру равновесных фаз⁷¹⁻⁸⁴. Некоторые авторы не обнаружили аномалий электрических^{85, 86} и оптических⁸⁷ свойств в области перехода. Возможные причины этого проанализированы и объяснены Люти и Мораном⁴⁷.

Непосредственно в области перехода теплоемкость SrTiO₃ измерялась в^{61, 66, 69, 88}. Гарниер⁶⁹ установил, что переходная область составляет 2°, причем у отожженного образца T_{tr} ниже почти на 1° и переход более сглажен, чем у неотожженного. Это объяснено снижением концентрации кислорода на 0,05%. Позже Саламон и Гарниер⁶¹ на образце, предоставленном авторами⁶⁹, нашли изменение теплоемкости при 110 К и зафиксировали при этой температуре увеличение коэффициента термодиффузии на 2% и теплопроводности на 1%.

В большинстве указанных работ приведены лишь графики аномальных изменений свойств, и значение T_{tr} , из них можно получить лишь интерполированием. Значения, полученные по данным отдельных авторов, составляют от 99,5 К³¹ до 112 К^{34, 35}. Усреднение всех данных по температуре этого перехода дает 107,2 К. Из указанных работ следует выделить исследования^{17, 26, 30, 47, 48, 61, 67, 69, 88}, посвященные специальному уточнению T_{tr} различными методами. Усреднение данных этих работ дает $T_{tr}=106,9$ К. Согласие обоих усредненных значений лежит в пределах ширины области перехода (2°). В качестве рекомендованного примем округленное значение $T_{tr}=107 \pm 3$ К. Принятая погрешность обеспечивает охват большинства экспериментальных данных и отвечает разбросу экспериментальных результатов на разных образцах.

2) Следующий низкотемпературный переход SrTiO₃ наиболее четко зафиксирован измерениями температурного гистерезиса кривой $1/\varepsilon$ (62 К⁸⁹, 65 К⁶⁵), двойного лучепреломления (50 К²², 60 К²⁴), рентгеновской дифракции (50 К²², 55-65 К²³), спектров КР (67 К³²) и ЭПР (65 К^{21, 90}). По данным^{23, 32, 65}, ниже 65 К SrTiO₃ имеет ромбическую сингонию, тип D_{2h} , $a:b:c=0,9998:1:1,0002$. Измерения⁹¹ подтвердили возможность перехода из антиферромагнитного состояния в парамагнитное, что может быть обусловлено конверсией доменной конфигурации в образце от c -плата на a -плато⁶⁵.

Отдавая предпочтение более многоплановым исследованиям^{21, 65, 90}, выберем в качестве рекомендованного значение $T_{tr}=65 \pm 5$ К. Следует отметить, что наличие этого перехода до сих пор дебатируется. Его не подтверждают спектральные измерения³³ и исследования акустических свойств⁴⁹.

3) Температуру Кюри большинство авторов определяли путем обработки данных по температурной зависимости диэлектрической проницаемости^{11, 86, 89, 92-95}, нейтронографических⁹⁶, акустических^{34, 45} и ИК-исследований⁷¹ и измерений электрострикций^{32, 45, 64, 92-97}. Полученные в этих работах расчетные значения T_c лежат в интервале от 28 К⁹⁶ до 50 К⁹². Лишь в трех работах переход наблюдался экспериментально: Литл²³ из измерений рентгеновской дифракции получил $T_c=35$ К, О'Шеа и сотр.³² отметили изменение спектров КР при 34 К, Зорге и Хегенбарт⁹⁸ из измерений упругих констант получили 36 К. По этим данным в качестве рекомендованного значения примем $T_c=35\pm 2$ К. С ним хорошо согласуется значение 36,3 К, полученное усреднением всех перечисленных расчетных и экспериментальных результатов.

Единственной работой, явно отрицающей все фазовые превращения ниже 105 К, являются акустические исследования⁴⁹ в области температур 4-130 К. Богданов с сотр.²⁴ зафиксировали у SrTiO_3 три температурные области с различными законами изменения величины двойного лучепреломления: 110-60, 60-20 и 20-4,2 К. Последняя область характеризуется максимумом при ~ 10 К, что отвечает наблюдениям²³. Отметим, что этот факт зафиксирован еще только в одной работе²², также основанной на рентгеноструктурных исследованиях и измерениях двойного лучепреломления. Следует воздержаться пока от какой-либо рекомендации термических характеристик в области 4-20 К. Граница 20 К взята в²⁴, видимо, приблизительно, так как измерявшийся параметр был практически линеен в области 15-50 К. Данные¹⁴ поэтому следуют рассматривать только как подтверждающие наличие фазового перехода.

4) Сверхпроводимость SrTiO_3 была открыта Шули и сотр.⁹⁹. Для трех монокристаллических образцов, восстановленных различными способами, значения температур перехода в сверхпроводящее состояние составили 0,1, 0,25 и 0,28 К. В серии последующих работ¹⁰⁰⁻¹⁰⁴ было установлено, что сверхпроводящими свойствами, наряду с восстановленными, обладают также и образцы SrTiO_3 с добавками Nb. Значение T_{tr} , зависит от плотности носителей заряда n_c в области от $8\cdot 10^{18}$ до $5\cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$. С ростом n_c величина T_{tr} сначала возрастает, достигая максимума при промежуточном значении n_c , и убывает с дальнейшим ростом n_c . Величины n_c определялись по эффекту Холла, а T_{tr} по магнитной восприимчивости и электросопротивлению. У восстановленных образцов максимум T_{tr} достигал 0,3 К, а у Nb-допированных — 0,4 К. Минимальное значение T_{tr} составляло 0,06 К¹⁰¹. Для ряда образцов ширина области перехода достигала 0,1 К. Переход в сверхпроводящее состояние зафиксирован также при измерениях низкотемпературной теплоемкости^{105, 106}.

В качестве рекомендованного значения температуры перехода примем значение $T_{tr}=0,06$ К, полученное в¹⁰¹ для образца SrTiO_3 , минимально отклоняющегося от стехиометрии, т. е. минимально восстановленного и с наименьшей изученной концентрацией носителей зарядов $n_c=8\cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. С учетом найденной ширины области перехода погрешность оценим $\pm 0,03$ К. Отметим, что максимальное значение $T_{tr}=0,3$ К наблюдалось для $n_c=7\cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$.

В наиболее широкой области температур 55-296 К низкотемпературная теплоемкость SrTiO_3 измерена Тоддом и Лоренсоном¹⁰⁷. Кривая температурной зависимости теплоемкости не показала каких-либо аномалий. Ниже 51 К теплоемкость определялась с использованием суммы $D(182/T)+2E(319/T)+2E(776/T)$. Для 298 К авторы получили $C_p=-23,51 \text{ кал/моль}\cdot\text{К}$ и $S^0=26,0\pm 0,2 \text{ э. е.}$ Полученное значение C_p совпадает с результатом экстраполирования высокотемпературных измерений энталпии¹⁰⁸. О согласии с данными^{107, 108} сообщают авторы¹⁰⁹, получившие расчетные значения C_v в области 55-1800 К. Это позволяет выбрать в качестве рекомендованного значение $C_{p, k, 298}=23,51\pm 0,02 \text{ кал/моль}\cdot\text{К}$.

Теплоемкость в области перехода в сверхпроводящее состояние измерялась в^{105, 106, 110} на образцах SrTiO_3 с различной концентрацией носителей заряда. Полученные температурные зависимости C_p для узкого интервала 0,5-4,0 К, а также $\Delta S_{tr}=0,12 \text{ мДж/моль}\cdot\text{К}$ ¹⁰⁵ вряд ли целесо-

сообразно использовать для расчета энтропии и энталпии стехиометрического SrTiO_3 .

В ряде работ ^{50, 61, 66, 68-70, 88} показано, что изменение теплоемкости в области фазового перехода при 107 К также пренебрежимо мало, составляя от 0,5 до 1,3% от решеточного вклада. Эти значения меньше погрешности расчета $H_{298}-H_0$ и S_{298}^0 , связанной с экстраполированием в низкотемпературную область.

Расчет по данным ¹⁰⁷ дает $H_{298} - H_0 = 4120$ кал/моль и $S_{298} = 25,98$ э. е. Последнее значение хорошо согласуется с полученным в ¹⁰⁷, незначительное расхождение объяснимо некоторым различием методик расчета. Поэтому значение $S_{298} = 26,0 \pm 0,2$ э. е. можно принять в качестве рекомендованного. Принятая погрешность безусловно охватывает неучтенные при расчете энтропии низкотемпературных фазовых переходов, сопровождающихся слабыми аномалиями C_p . С учетом этого обстоятельства для энталпии SrTiO_3 примем значение $H_{298} - H_0 = 4120 \pm 40$ кал/моль, которое авторы ¹⁰⁷ не рассчитывали.

2SrO·TiO₂. Низкотемпературную теплоемкость Sr₂TiO₄ измерили Тодд и Лоренсон¹¹¹ в интервале температур 53,6—296,7 К на образце чистотой 99,5%. Экстраполирование к 0° К проводилось с использованием суммы функций D ($162/T$) + $3E$ ($280/T$) и $3E$ ($664/T$). Полученное авторами¹¹¹ значение стандартной энтропии 38,01 э. е. полностью совпадает с результатом независимой обработки их данных (38,013 э. е.). Примем значение $S_{k, 298} = 38,0 \pm 0,3$ э. е. в качестве рекомендованного; это же значение принято и в⁴.

Для стандартной теплоемкости Sr_2TiO_4 авторы¹¹¹ получили значение $C_{p, 298} = 34,34 \text{ кал/моль} \cdot \text{К}$, которое совпадает с результатами экстраполирования высокотемпературных определений энталпии этого же образца¹⁰⁸ и принято в⁴. Примем его в качестве рекомендованного с погрешностью $\pm 0,03 \text{ кал/моль} \cdot \text{К}$.

Стандартная энталпия Sr_2TiO_4 ранее не рассчитывалась. Расчет по данным ¹¹¹ дает принимаемое в качестве рекомендованного значение $H_{298} - H_0 = 6060 \pm 60$ кал/моль.

4. Титанаты бария

$\text{BaO} \cdot \text{TiO}_2$. Титанат бария имеет пять полиморфных модификаций:

—80°C 5°C 120°C 1250°C
тригональная → ромбическая → тетрагональная → кубическая → гексагональная, причем три низкотемпературные модификации относят к псевдокубическим, так как различие в положении ионов невелико. Эти переходы требуют специального рассмотрения.

1) Сегнетоэлектрический переход BaTiO_3 . Наибольшее число работ посвящено исследованию свойств BaTiO_3 в окрестности перехода из несегнетоэлектрической фазы в сегнетоэлектрическую вблизи 120°C . Термодинамическая теория этого перехода развита Гинзбургом^{112, 113} и разработана в работах^{114–116}. Гинзбург обсуждает два варианта теории, согласующиеся с наблюдаемыми фактами. Согласно первому варианту, фазовый переход в окрестности 120° следует рассматривать как переход второго рода, но близкий к переходу первого рода; согласно второму варианту — как переход первого рода, но близкий к переходу второго рода. Авторы^{114, 117–127, 278} рассматривают этот переход как переход первого рода, а авторы^{108, 112, 115, 116, 128–136} — как переход второго рода. Если принять во внимание, что экспериментальные данные, приводимые различными авторами, сильно различаются между собой (например, температурный ход спонтанной поляризации, константа в законе Кю-
ропата и др.), то становится ясно, что в настоящее время не существует единой теории сегнетоэлектрического перехода в BaTiO_3 .

ри — Вейсса, скачок теплоемкости, температура перехода и ее гистерезис) и сильнейшим образом зависят от технологии приготовления образцов и их чистоты, то можно заключить, что определяющийся этими факторами характер перехода различен в работах различных авторов.

Сам характер отличительных свойств титаната бария определил преимущественную методику определения его температуры перехода — изучение температурной зависимости диэлектрической проницаемости на керамических^{117-120, 122, 126, 129, 137-165} и монокристаллических^{118, 123, 128, 127, 134, 135, 159-161, 167-173} образцах в различных полях¹³⁸. Параллельно рядом авторов проводились рентгеноструктурные^{124, 130, 142, 146, 152, 164, 166, 167, 174-183}, кристаллографические^{118, 142, 166, 184}, термохимические^{108, 122, 123, 128, 133, 144, 146, 151, 153, 154, 185-187, 279, 280, 281}, дифференциально-термические^{121, 125, 175, 186, 188-190} и дилатометрические^{124, 130, 144, 147, 151, 158, 164, 174, 177} исследования, измерение тангенса угла потерь^{143, 154, 173}, спонтанной поляризуемости^{126, 167, 191}, индекса рефракции и двойного лучепреломления^{118, 167, 169, 176, 179, 182, 192, 193, 283}, ЭПР¹⁹⁴, акустических свойств^{123, 165, 278}, ферромагнитного гистерезиса^{119, 156}, коэффициента термической диффузии¹⁹⁵, зависимости электрических свойств^{114, 136, 166, 170} и температуры перехода^{126, 196, 197} от давления и поля, прилагаемых по различным кристаллографическим направлениям.

Ряд значений T_{tr} , полученных авторами^{133, 138, 140, 141, 148, 155, 177}, следует признать явно выпадающими и из дальнейшего рассмотрения исключить. Это чаще всего значения, лежащие в области 80° С, и их низкая величина объясняется авторами возможным наличием примесей в исследованных образцах. По-видимому, именно этот переход особенно чувствителен к условиям спекания¹⁵⁵ и наличию примесей, так как другие переходы, например в¹⁴⁸, хорошо согласуются с литературными данными. Более низкие значения T_{tr} в своих исследованиях авторы^{144, 175} объясняют возможным наличием примесей, введенных в качестве связующих добавок для улучшения спекания. Отдельно стоит работа Вула и Гольдман¹⁴⁹, которые сообщили, что сегнетоэлектрические свойства титаната бария связаны только с наличием примесей. В отличие от всех ранее изученных ими образцов^{137, 138, 140, 141}, они нашли, что значение диэлектрической проницаемости образца BaTiO₃, полученного из химически чистых соединений, не только постоянно в широком интервале температур, но и так невелико, что полученный образец BaTiO₃ был диэлектриком, а не сегнетоэлектриком. Отметим, что вывод авторов¹⁴⁹ не подтвержден ни одним из последующих исследований на самых различных образцах.

Гистерезис температуры перехода наблюдался в работах^{117, 119-121, 124, 125, 142, 151, 153, 154, 169, 176, 177}, и для кубической модификации он выше, чем для тетрагональной¹⁷⁶. Наличие температурной области сосуществования двух фаз, ширина которой (10-11°) зависит от условий спекания, отмечено в^{151, 177}, причем Харвуд¹⁴² считает, что эта область составляет 1-2° для монокристаллического и ~10° для поликристаллического образца. Еще более широкую область перехода (104-128° С) наблюдал Рой¹¹⁷ для керамического образца. Он полагает, что температурная область перехода присуща лишь поликристаллическим образцам, так как это связано с наличием внутренних напряжений, делающих невозможным одновременный переход во всех микрокристаллах керамики. Самая большая область перехода (110-135° С) наблюдалась на керамическом образце¹⁵³. Мейерхофер¹⁶⁹ наблюдал гистерезис (4,3°) у монокристаллического BaTiO₃ и отметил различие возможных типов и кинетики перехода в зависимости от приложенного поля, а Кросс¹¹⁹ зафиксировал различие температур перехода в различных частях поликристаллического образца.

Зависимость температуры перехода от примесей проиллюстрирована в^{171, 182, 283}, где показано, что с ростом содержания примесей T_{tr} снижается. Различие T_{tr} наблюдалось и в^{128, 129, 144, 151, 155, 281}. Авторы^{144, 146, 151, 154} хорошо иллюстрируют зависимость T_{tr} от методики исследования.

Закономерного изменения величины температуры перехода при переходе от керамических к монокристаллическим образцам не наблюдалось. Например, в¹⁵³ получено $T_{tr}=127$ и 115° С для керамического и монокристаллического образцов соответственно, а в¹²⁸ — 112,5 для керамического и 118,0, 120,0, 111,0 и 122,5° С для четырех монокристаллических образцов.

В некоторых из перечисленных работ^{117, 134, 137, 147, 150, 152, 157, 158, 160-162, 170, 181, 184, 185, 191, 194, 196, 279, 280, 283} вопрос о величине температуры перехода специальном не изучался, и соответствующего численного значения не дано. В этих случаях температура перехода оценивалась нами как темпера-

тура экстремума аномалии исследованного свойства, представленного авторами на графике. Усреднение 98 значений T_{tr} , полученных всеми авторами, вместе с оцененными нами (кроме отброшенных, как указывалось выше), дает $T_{tr}=119,2^\circ\text{C}$. Целесообразно выделить значения, полученные в результате специальных определений T_{tr} ^{108, 114, 118–130, 135, 136, 138, 139, 142–146, 151, 153–156, 159, 163–169, 171–176, 178–180, 182, 183, 186–193, 195, 197, 198}. Усреднение этих данных дает $T_{tr}=119,6^\circ\text{C}$, причем при усреднении значениям, полученным на основании исследований двумя или более методами^{118, 122, 123, 146, 151, 153, 164, 169}, придавался двойной вес. Последнее значение T_{tr} близко к обычно принимаемой физиками температуре перехода «в окрестности 120° ».

Вероятно, значения $T_{tr}\leq 115^\circ\text{C}$ получены на недостаточно чистых и совершенных образцах или связаны с несовершенством методики определения. Отметим, что меньшему количеству примесей соответствует более высокая T_{tr} . Усреднение отобранных по этому критерию значений^{108, 114, 118–130, 135, 136, 138, 139, 142–146, 153–155, 159, 163–169, 171–174, 178–180, 182, 183, 187–190, 192, 193, 195, 197, 198} дает $T_{tr}=121,5^\circ\text{C}$. Примем это значение в качестве рекомендованного для температуры этого перехода с погрешностью $\pm 5^\circ$, величина которого охватывает, кроме основных экспериментальных значений, также температурный гистерезис перехода.

Теплота сегнетоэлектрического перехода непосредственно из калориметрических измерений определена в^{121–123, 153, 154, 279}, методом ДТА в¹⁹⁰ и из измерений зависимости температуры перехода от давления и температурной зависимости коэффициента термического расширения с расчетом по уравнению Клаузиуса — Клапейрона — в^{125–127, 182, 188, 191}. Аномалия температурной зависимости теплоемкости в области перехода исследовалась и авторами^{133, 136, 140, 141, 144, 146, 151, 187, 280}. Однако ΔH_{tr} эти авторы не рассчитывали, полагая, видимо, что их данные для этого недостаточно точны¹³¹. Тем не менее представленные в этих работах графики температурной зависимости C_p или максимальные значения ΔC_p позволяют оценить ΔH_{tr} . Усреднение всех полученных по указанным работам 24 значений дает $\Delta H_{tr}=53,5 \text{ кал/моль}$. Усреднение непосредственных термохимических определений ΔH_{tr} ,^{121–123, 153, 154, 190, 279} дает 48,1 кал/моль, а значений, найденных с использованием уравнения Клаузиуса — Клапейрона, 46,8 кал/моль. Последние две величины хорошо согласуются. Оценочные (по графикам C_p) значения ΔH_{tr} целесообразно отбросить из-за их значительного разброса (от 15 до 100 кал/моль) и полукачественного характера. Не будем учитывать также значение Роберта¹²¹, который получил $\Delta H_{tr}=15 \text{ кал/моль}$ как нижний предел скрытой теплоты перехода на основании измерений изменения температуры при индуцировании перехода в адиабатических условиях приложением электрического поля. Усреднение остальных 13 значений дает $\Delta H_{tr}=47,4 \text{ кал/моль}$. В качестве рекомендованного значения примем $\Delta H_{tr}=47,5\pm 3 \text{ кал/моль}$, погрешность которого охватывает калориметрические измерения. Для энтропии перехода с использованием $T_{tr}=394,65 \text{ К}$ получаем $\Delta S_{tr}=0,12 \text{ э. е.}$

2) Низкотемпературные переходы BaTiO_3 . Температуры этих переходов определялись из измерений теплоемкости^{107, 122, 123, 153, 154}, микроскопических¹⁶⁶, рентгеноструктурных^{131, 166, 176, 178, 179, 199–201} и дилатометрических^{135, 153, 177} исследований, измерений диэлектрической проницаемости^{123, 129, 135–137, 148, 153, 155, 164, 166, 167, 170, 173, 185, 202–205}, пьезоэлектрических¹⁶⁶, акустических^{148, 159}, оптических^{131, 173, 176, 179, 193, 201, 203, 206, 283} и магнитных^{205, 207} свойств, изучения ЯМР¹⁹⁴ и люминесцентных²⁰⁸ спектров. Исследования^{153, 159, 166, 176, 204, 205} выполнены на монокристаллических образцах. В работах^{203, 208} исследовался только низкотемпературный переход в обла-

сти -80°C , а в ^{122, 129, 136, 137, 164, 170, 177, 194} — только более высокотемпературный переход в окрестности 10°C . В большинстве работ преобладают физические исследования, где основной целью служило выяснение характера аномалии физических свойств, а определение температуры перехода проводилось лишь попутно. Большая часть авторов относит эти переходы к первому роду ¹¹⁷, в то время как графики температурной зависимости C_p ^{107, 154} показывают λ -образную аномалию. Отсутствие скрытой теплоты перехода в явной форме заставляет рассматривать термохимические характеристики этих переходов как переходов второго рода. В обзоре аномальных свойств BaTiO_3 ¹³⁵ точка низкотемпературного перехода рассматривается как температура Кюри.

Усреднение всех данных по обеим температурам перехода дает $T_{tr} = -75,5$ и $4,58^{\circ}\text{C}$. Значениям ^{153, 154} при усреднении придавался двойной вес, так как они получены на основании комплексных исследований, а данным ¹⁰⁷ ($T_{tr} = -71,55 \pm 0,2$ и $11,75 \pm 0,2^{\circ}\text{C}$) — тройной вес, так как это единственная работа, где проведены абсолютные измерения теплоемкости BaTiO_3 . При усреднении исключены значения, которые непосредственно авторами не определялись, а оценены нами из графиков свойств, представленных в ^{129, 136, 137, 167, 170, 185, 194, 202, 204, 207, 208}. Отметим, что дилатометрические измерения ¹⁷⁷ вообще не показали аномалии в области от -10 до 20°C . Усреднение значений, полученных из калориметрических измерений ^{107, 123, 153, 154}, где специально уточнялись температуры перехода, дает $-72,75$ и $11,43^{\circ}\text{C}$, а всех остальных $-76,9$ и $1,47^{\circ}\text{C}$. Расхождение обоих рядов значений особенно значительно в случае более высокой температуры перехода. Взяв за основу калориметрические измерения, примем в качестве рекомендованных величины $T_{tr} = 11,4 \pm 5^{\circ}\text{C} = 284,55 \pm 5\text{ K}$ и $T_{tr} = -73 \pm 5^{\circ}\text{C} = 200,15 \pm 5\text{ K}$. Величина погрешности связана с необходимостью учета температурных гистерезисов переходов и разброса плохо согласованных физических измерений.

Энталпии этих переходов по аномальным частям кривой температурной зависимости теплоемкости определялись в ^{107, 123, 153, 154}. Наиболее тщательные калориметрические исследования BaTiO_3 в интервале от 53 до 103 K провели Тодд и Лоренсон ¹⁰⁷. Для области 278—292 K они нашли $\Delta H_{tr} = 26$ кал/моль, а для 196—206 K — 12 кал/моль. Независимая обработка их данных по методике, принятой в ^{1, 2}, дала $\Delta H_{tr} = 22,635$ (278—293 K) и 13,03 кал/моль (180—210 K). Первое значение очень хорошо согласуется с данными ¹⁵³, хуже с ¹⁰⁷ и плохо с ^{123, 144}. Отбрасывая два последних значения и усредняя остальные, получаем для теплоты перехода в области 278—293 K рекомендованное значение $\Delta H_{tr} = 23,5 \pm 4$ кал/моль. Принятая погрешность соответствует оценке ¹⁵³. Усреднения хорошо согласованные значения ^{107, 154} с рассчитанным нами и отбрасывая выпадающее значение ¹⁵³, для теплоты перехода в области 180—210 K примем $\Delta H_{tr} = 13 \pm 1$ кал/моль.

Низкотемпературные измерения C_p ¹⁵⁴ имеют заметный разброс, значительные разрывы и трудно укладываются на «нормальную» кривую. Данные ²⁸² для интервала 2—37 K представлены только графически. Поэтому для расчета энталпии и энтропии BaTiO_3 используем лишь данные ¹⁰⁷ и предложенную этими авторами для экстраполирования в низкотемпературную область сумму функций $D(198/T) + 2E(351/T) + 2E(669/T)$. Независимая обработка этих данных дает $S_{k, 298} = 25,79$ э. е. Это позволяет принять в качестве рекомендованного значение $S_{k, 298} = 25,8 \pm 0,2$ э. е., полученное в ¹⁰⁷. Энталпию BaTiO_3 авторы ¹⁰⁷ не рассчитывали. Расчет по их данным дает $H_{298} - H_0 = 4230$ кал/моль. Примем это значение в качестве рекомендованного с погрешностью ± 40 кал/моль.

Для стандартной теплоемкости при 298 К в ¹⁰⁷ получили 24,49 кал/моль·К. Интерполирование данных ¹⁵⁴ дает 24,31 кал/моль·К. Экстраполяция высокотемпературных измерений энталпии ¹⁰⁸ дает значение, согласующееся с ¹⁰⁷. Примем в качестве рекомендованной величины $C_{p, h, 298} = 24,49 \pm 0,02$ кал/моль·К.

Авторы ²⁰⁹ нашли пик диэлектрических потерь при 70 К на керамическом образце BaTiO₃, в то время как диэлектрическая проницаемость не имела аномалий. В ²¹⁰ наблюдалася на мультидоменном образце сильный рост коэрцитивной силы в области температур ниже 20 К. Однако специальные исследования ²⁰³ для уточнения этих аномалий не подтвердили их наличия. Ни диэлектрическая проницаемость, ни ферромагнитный гистерезис не имели аномалий в области от 4,2 до 180 К. Поэтому в настоящее время следует воздержаться от каких-либо рекомендаций по переходам в этой температурной области.

2BaO·TiO₂. Низкотемпературная теплоемкость Ba₂TiO₄ измерена в ¹¹¹ в интервале температур 54—307 К на образце с чистотой 99,2%. Экстраполяция к 0° К проводилась с использованием суммы функций $D(104/T) + 3E(207/T) + 2E(523/T) + E(858/T)$. Рекомендованное в ¹¹¹ значение стандартной энтропии $S_{h, 298} = 47,0 \pm 0,5$ э. е. удовлетворительно согласуется с величиной 46,92 э. е., полученной независимой обработкой результатов ¹¹¹.

Экстраполяция высокотемпературных определений энталпии этого же образца Ba₂TiO₄ ¹⁰⁸ дает для стандартной теплоемкости значение $C_{p, h, 298} = 35,647$ кал/моль·К. В отличие от аналогичных данных для BaTiO₃, SrTiO₃ и Sr₂TiO₄, это значение заметно отличается от непосредственно измеренного в ¹¹¹ $C_{p, 298} = 36,48$ кал/моль·К. Примем последнее значение в качестве рекомендованного с погрешностью $\pm 0,1$ кал/моль·К, величина которой отражает это расхождение и недостаточную чистоту образца.

Стандартная энталпия Ba₂TiO₄ ранее не рассчитывалась. Расчет по данным ¹¹¹ дает $H_{298} - H_0 = 6842,8$ кал/моль. В качестве рекомендованного примем округленное значение $H_{298} - H_0 = 6840 \pm 60$ кал/моль.

5. Смешанные титанаты бария и стронция

BaTiO₃—SrTiO₃. Теплоемкость Ba_{0,543}Sr_{0,457}TiO₃ в интервале 53—298 К измерили Тодд и Лоренсон ¹⁰⁷. Они получили значение $C_{p, h, 298} = 23,98$, которое принимается в качестве рекомендованного с погрешностью $\pm 0,02$ кал/моль·К. Экстраполяцию ниже 51 К авторы проводили с использованием суммы функций $D(192/T) + 2E(399/T) + 2E(676/T)$. Примем в качестве рекомендованного полученное в ¹⁰⁷ значение $S_{h, 298} = 27,4 \pm 0,2$ э. е. Это значение включает энталпию смешения 1,37 э. е. Независимый расчет по данным ¹⁰⁷ показал хорошую сходимость результатов в случае, когда значения C_p при 45, 50 и 51 К находились графическим интерполированием, а не расчетом по функциональной сумме. Стандартную энталпию авторы ¹⁰⁷ не рассчитывали. Расчет по их данным дает $H_{298} - H_0 = 4210$ кал/моль. Примем это значение с погрешностью ± 40 кал/моль.

Расчет по аддитивной схеме с использованием энталпий BaTiO₃ и SrTiO₃ дает $H_{298} - H_0 = 4180$ кал/моль, что в пределах погрешности согласуется с принятым значением. Кривая температурной зависимости теплоемкости Ba_{0,543}Sr_{0,457}TiO₃ не показывает явных эффектов, соответствующих двум переходам, найденным в этой температурной области у BaTiO₃. Измерения диэлектрической проницаемости ²¹¹ для различных смешанных титанатов указывают на возможный переход при 248 К. Это следует из прогрессирующего сдвига пика значений диэлектрической постоянной, наблюдавшегося у BaTiO₃ при 393 К, к более низким температурам при возрастании мольной доли титаната стронция в твердом растворе. Специальная серия определений ¹⁰⁷ в области

232—262 К не показала аномалий C_p . Авторы¹⁰⁷ отмечают, что возможное аномальное поведение в этой температурной области заключается в том, что температурный коэффициент теплоемкости твердого раствора выше 248 К ниже ожидаемого. Очень небольшая аномалия зафиксирована на графике температурной зависимости C_p для образца $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{TiO}_3$, измеренной в интервале 100—400 К²⁷⁹. Отсутствие численных данных в этой работе не позволяет дать оценки для перехода.

BaSrTiO_4 . Низкотемпературную теплоемкость твердого раствора BaSrTiO_4 измерили Тодд и Лоренсон¹¹¹ в интервале 53—296,5 К. Экстраполяция к 0° К проводилась с использованием суммы $D (116/T) + +3E (239/T) + 3E (646/T)$. Рассчитанное в¹¹¹ значение $S_{298} = 45,79 \text{ э. е.}$ совпадает с результатом независимого расчета по их данным $45,795 \text{ э. е.}$ В качестве рекомендованного примем предложенное в¹¹¹ значение $S_{k, 298} = 45,8 \pm 0,4 \text{ э. е.}$, которое включает величину $S_0 = 2,75 \text{ э. е.}$, полученную в¹¹¹ в предположении полностью неупорядоченного распределения катионов Ba и Sr в кристаллической решетке твердого раствора их титанатов.

Для стандартной теплоемкости в качестве рекомендованного примем полученное в¹¹¹ значение $C_{p, k, 298} = 34,95 \text{ с погрешностью } \pm 0,1 \text{ кал/моль} \cdot \text{К}$, величина которой соответствует ранее принятой для Ba_2TiO_4 .

Расчет по данным¹¹¹ дает для стандартной энталпии значение 6477,9 кал/моль. В качестве рекомендованного примем округленное $H_{298} - H_0 = 6480 \pm 60 \text{ кал/моль}$. Расчет по аддитивной схеме приводит для BaSrTiO_4 к значению $H_{298} - H_0 = 6450 \text{ кал/моль}$, которое в пределах принятой погрешности согласуется с рекомендованным.

6. Цирконаты кальция, стронция и бария

$\text{CaO} \cdot \text{ZrO}_2$. Кинг и Веллер²¹² измерили теплоемкость CaZrO_3 в интервале 52,81—296,10 К. Экстраполяция к 0° К проводилась с использованием суммы функций $D (233/T) + 2E (355/T) + 2E (722/T)$. Полученное в²¹² значение $C_{p, k, 298} = 23,88$ примем в качестве рекомендованного с погрешностью $\pm 0,02 \text{ кал/моль} \cdot \text{К}$. Рассчитанное в²¹² значение $S_{k, 298}$ составило 23,92 э. е.; эта же величина принята в⁴. Независимый расчет по данным²¹² дает 23,915 э. е. Авторы²¹² в качестве рекомендованного принимают значение $23,9 \pm 0,2 \text{ э. е.}$ Значительная величина погрешности делает нецелесообразным приведение лишнего количества знаков в рекомендованном значении. Расчет по данным²¹² дает для стандартной энталпии CaZrO_3 значение 3991,5 кал/моль. В качестве рекомендованной примем округленную величину $H_{298} - H_0 = 3990 \pm 40 \text{ кал/моль}$.

$\text{SrO} \cdot \text{ZrO}_2$. Авторы²¹² измерили также теплоемкость SrZrO_3 в интервале 53,4—295,8 К. Экстраполяция к 0° К проводилась с использованием суммы функций $D (177/T) + 2E (308/T) + 2E (678/T)$. В качестве рекомендованного примем полученное в²¹² значение $C_{p, k, 298} = 24,71 \text{ с погрешностью } \pm 0,02 \text{ кал/моль} \cdot \text{К}$; это же значение принято в⁴. Полученное в²¹² значение $S_{k, 298}$ составило 27,52 э. е.; независимый расчет по их данным дает 27,533 э. е. В качестве рекомендованного в²¹² принято значение $S_{k, 298} = 27,5 \pm 0,2 \text{ э. е.}$ Эта же величина принята в⁴. Расчет по данным²¹² дает для стандартной энталпии значение 4362,2 кал/моль. В качестве рекомендованного примем округленное значение $H_{298} - H_0 = 4360 \pm 40 \text{ кал/моль}$.

$\text{BaO} \cdot \text{ZrO}_2$. Теплоемкость BaZrO_3 измерили также Кинг и Веллер²¹² в интервале 53,6—296,1 К. Экстраполяция к 0° К проводилась с использованием суммы функций $D (144/T) + 2E (273/T) + 2E (692/T)$. Полученное авторами²¹² значение $C_{p, k, 298} = 24,31 \text{ кал/моль} \cdot \text{К}$ примем в качест-

ве рекомендованного с погрешностью $\pm 0,02$. Рассчитанное в 212 значение $S_{k, 298}$ составило 29,83 э. е.; независимый расчет дал 29,835 э. е. В качестве рекомендованного примем значение $S_{k, 298} = 29,8 \pm 0,2$ э. е. Эти же значения теплоемкости и энтропии приняты в ⁴. Для энталпии BaZrO_3 примем значение $H_{298} - H_0 = 4515 \pm 40$ кал/моль, рассчитанное по данным 212 .

III. ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ И ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ

1. Титанаты магния

Высокотемпературные энталпии MgTiO_3 в интервале 298—1720 К методом смешения измерены в ⁶, а MgTi_2O_5 и Mg_2TiO_4 в интервале 298—1800 К — в ⁸. Полученные результаты описаны уравнениями:

Соединение	Уравнение (в кал/моль)	Точность
MgTiO_3	$H_T - H_{298} = 28,29 T + 1,64 \cdot 10^{-3} T^2 + 6,530 \cdot 10^5 / T - 10,771$	0,4%
MgTi_2O_5	$H_T - H_{298} = 40,68 T + 4,60 \cdot 10^{-3} T^2 + 7,35 \cdot 10^5 / T - 15,003$	0,3%
Mg_2TiO_4	$H_T - H_{298} = 35,96 T + 4,27 \cdot 10^{-3} T^2 + 6,89 \cdot 10^5 / T - 13,412$	0,3%

Твердофазовых переходов у титанатов магния не обнаружено.

В табл. 1 в хронологической последовательности представлены данные по температурам плавления титанатов магния, полученные на основании исследований фазовой диаграммы $\text{MgO}-\text{TiO}_2$. Во всех работах, начиная с 1956 г., признается инконгруэнтным характер плавления $2\text{MgO}\cdot\text{TiO}_2$ и $\text{MgO}\cdot\text{TiO}_2$.

ТАБЛИЦА 1
Температура плавления титанатов магния

$2\text{MgO}\cdot\text{TiO}_2$	$\text{MgO}\cdot\text{TiO}_2$	$\text{MgO}\cdot 2\text{TiO}_2$	Ссылки
1840	—	1680 1645	250 213
1732 ± 10	1630 ± 10	1652 ± 10	214
$1740 \pm 20^*$	$1680 \pm 20^*$	1690 ± 20	215—217
1756*	1630*	1662	218
$1750 \pm 10^*$	$1680 \pm 10^*$	1690 ± 10	219, 220

* Инконгруэнтное плавление.

Для Mg_2TiO_4 исключим явно завышенное значение 250 и отвечающее конгруэнтному плавлению значение 214 в связи с методическими недостатками этих работ, особенно проявляющимися в области повышенных содержаний MgO . В обеих работах фазовые диаграммы построены по данным визуальных наблюдений плавления с помощью оптического пирометра. Кроме ошибок, общих для всех исследований, связанных с частичным восстановлением TiO_2 , несмотря на окислительную атмосферу, в этих работах отмечается трудность визуальной идентификации характеристик плавления. Точность этих определений зависит от вязкости расплава, особенно высокой в избытке MgO , состава расплава, его отношения к эвтектической точке или соединению, а также навыков исследователя. Отметим, что в 250 не установлено наличие плавления даже MgTiO_3 . Усреднение остальных трех представленных в табл. 1 значений, полученных из исследований методом закалок и с помощью микроскопа с горячим столиком, дает округленное значение $T_{\text{пл}} = 1750^\circ\text{C}$,

которое с погрешностью $\pm 15^\circ$ можно принять в качестве рекомендованного для инконгруэнтного (равновесная твердая фаза MgO) плавления Mg_2TiO_4 . Отметим, что в⁹ со ссылкой на²⁵⁰ принято значение $1835^\circ C$.

Для $MgTiO_3$ усреднением всех данных табл. 1 без учета значения получаем $T_{пл}=1660^\circ C$, которое примем в качестве рекомендованного для инконгруэнтного плавления с погрешностью $\pm 20^\circ$. Усреднение использовано потому, что неясно, каким данным отдать предпочтение. По этой же причине неясен состав равновесной жидкой фазы (равновесная твердая фаза — $2MgO \cdot TiO_2$). В³ принято значение $T_{пл}=1953 \pm 20 K$; кроме того, там указывается значение²¹⁴. Наличие тщательных исследований²¹⁸, проведенных методом закалок, не позволяет согласиться с однозначным выбором авторов³.

Усреднение всех значений табл. 1 для $MgO \cdot 2TiO_2$ дает $T_{пл}=1670^\circ C$, которое примем в качестве рекомендованного с погрешностью $\pm 20^\circ$, охватывающей почти все экспериментальные значения. В⁹ со ссылкой на²⁵⁰ принято $T_{пл}=1680^\circ C$, в³ по данным²¹⁵⁻²¹⁷ $1690 \pm 20^\circ C$. Усреднение всех экспериментальных значений будем считать более целесообразным по причинам, изложенным выше для $MgTiO_3$.

В³ по данным для титанатов натрия и титаносиликатов кальция приняты оценки энталпий плавления $MgTiO_3$ и $MgTi_2O_5$, равные 21,6 и 35 ккал/моль. Отсутствие непосредственных экспериментальных данных не позволяет принять эти значения в качестве рекомендованных. Отметим, что на истинных величинах энталпий плавления могут достаточно значительно сказываться эффекты предплавления, связанные с разупорядочением твердой фазы до наступления температуры плавления.

2. Титанаты кальция

Высокотемпературную энталпию $CaTiO_3$ в интервале температур 298—1794 К измерили Нэйлор и Кук⁶ в калориметре смешения. Они установили фазовый переход при 1530 К с теплотой 550 кал. Для α - и β - $CaTiO_3$ получено соответственно $H_t - H_{298} = 30,47T + 0,68 \cdot 10^{-3}T^2 + 6,690 \cdot 10^5/T - 11389$ ккал/моль (298—1530 К; 0,6%) и $H_t - H_{298} = 32,03T - 11197$ (1530—1800 К; 0,2%). Полученные в⁶ значения $T_{tr} =$

ТАБЛИЦА 2
Термические данные для системы $CaO-TiO_2$ (т. пл., °C)

Эвтек-тика с TiO_2	$Ca_2Ti_3O_8$	$CaTiO_3$	$Ca_4Ti_3O_{10}$	$Ca_3Ti_2O_7$	Ca_2TiO_4	Ca_3TiO_5	Ca_4TiO_6	Эвтек-тика с CaO	Ме-тод**	Ссылки
1400	не обр.	1740	—	—	—	—	—	1620	1	221
—	обр.	обр.	—	обр.	не обр.	не обр.	не обр.	—	2	222
1437	не обр.	обр.	—	—	—	—	—	—	3	223
1410	не обр.	1970	—	—	1800	1870	не обр.	—	4	224
—	не обр.	1725	—	обр.	не обр.	—	не обр.	—	2,5	225
—	не обр.	обр.	—	не обр.	не обр.	не обр.	не обр.	—	2	226
—	—	обр.	—	обр.	не обр.	не обр.	—	—	2	227
—	—	—	—	обр.	—	—	—	—	6,7	228
1460	не обр.	1954	—	1750	не обр.	не обр.	не обр.	—	1, 3, 6	229
1475	не обр.	1915	—	1750*	не обр.	не обр.	не обр.	1725	1,6	230
—	—	1755	1740*	—	—	—	—	—	1,6	231
—	—	обр.	не обр.	обр.	—	—	—	—	6	232
1460	не обр.	1989	1870	—	не обр.	не обр.	не обр.	1740	8	233, 234

* Инконгруэнтное плавление; равновесная твердая фаза $CaTiO_3$.

** Обозначения: 1 — визуальные наблюдения, 2 — спекание; 3 — метод закалок, 4 — визуальные наблюдения каплеобразования, 5 — наблюдение каплеобразования в H_2-O_2 -пламени, 6 — рентгенофазовый анализ, 7 — петрографические исследования, 8 — микроскоп с горячим столиком.

$T_m = 1530$ К и $\Delta H_m = 0,550$ ккал/моль примем в качестве рекомендованных с погрешностями $\pm 5^\circ$ и $\pm 0,010$ ккал. Энтропия перехода по этим данным составляет 0,36 э. е. Эти же характеристики перехода CaTiO_3 приняты в⁹, а в³ данные о фазовых переходах титанатов кальция отсутствуют.

В табл. 2 сопоставлены основные результаты термических исследований системы $\text{CaO}-\text{TiO}_2$; прочерки означают отсутствие исследований у данного автора для данного состава. Если в работе был получен четкий ответ о наличии или отсутствии в системе определенного химического соединения, то это соответственно зафиксировано в табл. 2.

Можно отметить, что исследования до 1954 г. носили фрагментарный характер и ставили целью или выяснение вообще наличия соединений в системе и образование их при спекании^{222-223, 225-228}, или оценку температур плавления отдельных титанатов^{221, 224, 225} из визуальных наблюдений каплеобразований при плавлении. Начиная с 1954 г. работы отличаются комплексным характером исследования, включающим анализ совокупности предшествующих данных и попытки объяснить или устраниить их противоречивость.

В 1954 г. авторы²²⁹ предприняли первое рентгеноструктурное исследование всей системы $\text{CaO}-\text{TiO}_2$. Изучение проводилось также методом закалок, визуальным наблюдением плавления специальных таблеток в кислородно-водородном пламени и методом термического анализа (до 1720° С) с анализом микроструктуры образцов. Авторы установили наличие лишь двух соединений, температуры плавления которых представлены в табл. 2. Аналогичные данные методом визуального наблюдения оплавления конусов вместе с рентгенографической идентификацией составов получены в²³⁰. В этой работе отмечено, что соединение $3\text{CaO}\cdot 2\text{TiO}_2$ не образуется легко ниже 1500° С, что возможно объясняет отсутствие его идентификации, например, в²²⁵. Авторы²²⁹ истолковали полученные рентгенограммы промежуточных составов с позиций возможности растворения CaO в твердых титанатах. Авторы²³⁰ эту возможность отрицают, полагая, что стехиометрическим титанатом присущи более сложные рентгенограммы, чем это соответствует по данным других работ.

Позднее Рот²³¹ в продолжение работы²³⁰ проанализировал рентгенограммы смесей²²⁹, сопоставив их с данными для системы $\text{SrO}-\text{TiO}_2$. Он пришел к выводу о наличии не твердых растворов, а еще одного соединения состава $4\text{CaO}\cdot 3\text{TiO}_2$. Проведя дополнительные рентгеноструктурные исследования образца этого состава, отожженного и закаленного от 1550—1745° С, Рот показал термодинамическую стабильность найденного соединения. Сравнительное измерение температур плавления $3\text{CaO}\cdot 2\text{TiO}_2$ и $4\text{CaO}\cdot 3\text{TiO}_2$ дало для их инконгруэнтного плавления значения 1740 и 1755° С. Результаты подтверждены визуальными измерениями плавления в различных атмосферах и методом закалок. Полученные данные Рот использовал для корректировки фазовой диаграммы²²⁹ и²³⁰.

Авторы²³², исследуя фазовую диаграмму $\text{CaO}-\text{TiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$, перепроверили данные²³¹ и пришли к выводу об отсутствии соединения $4\text{CaO}\cdot 3\text{TiO}_2$. Их рентгенографические исследования показали, что различная термообработка приводит к несколько отличающимся рентгенограммам из-за некоторой области гомогенности $3\text{CaO}\cdot 2\text{TiO}_2$. На диаграмме тройной системы, построенной в²³², для бинарной системы $\text{CaO}-\text{TiO}_2$ использованы значения, идентичные²²⁹.

В работе²³³ проанализированы фазовые диаграммы и методики исследования²²⁹⁻²³²; отмечено, что использованный в предыдущих работах метод визуального фиксирования температур оплавления затрудняет точное определение температур ликвидуса, так как сложно уловить исчезновение последних кристаллов, тем более, что дендритные кристаллы CaO плавают в растворе. Авторы²³³ построили фазовую диаграмму на основании исследований с микроскопом с горячим столиком. Кроме конгруэнтно плавящегося CaTiO_3 , они установили инконгруэнтное плавление $4\text{CaO}\cdot 3\text{TiO}_2$ при 1870° С (равновесная твердая фаза CaTiO_3). Авторы²³³ не исключают возможности, что эта температура может просто соответствовать твердофазовому превращению CaTiO_3 ; но специальное уточнение линии ликвидуса в области, богатой TiO_2 , привело их к выводу о существовании соединения $4\text{CaO}\cdot 3\text{TiO}_2$. Они допускают также наличие соединения $3\text{CaO}\cdot 2\text{TiO}_2$ с инконгруэнтным плавлением, но линия солидуса в этой области в работе не проверялась, а излом на линии ликвидуса не уловлен. На фазовой диаграмме ордината состава этого соединения и линия солидуса в этой области составов представлены пунктиром. Данные²³³ подтверждены также в их последующей работе²³⁴.

Все представленные в табл. 2 данные по исследованию системы $\text{CaO}-\text{TiO}_2$ подтверждают наличие соединения $\text{CaO}\cdot \text{TiO}_2$. При рассмотре-

рении результатов определения его температуры плавления будем считать данные²²⁴ и²²⁵ явно выпадающими, что легко объясняется оценочной методикой этих исследований. Усредняя остальные значения, получаем $T_{\text{пл}} = 1957^\circ\text{C}$. В качестве рекомендованного примем округленное значение $T_{\text{пл}} = 1960 \pm 30^\circ\text{C}$, погрешность которого охватывает большинство экспериментальных данных; ее величина отражает пониженную точность столь высокотемпературных исследований.

Данные²²² о существовании титаната $2\text{CaO} \cdot 3\text{TiO}_2$ будем полагать не подтверждившимися.

Более сложными и противоречивыми являются сведения по богатой CaO части диаграммы системы $\text{CaO} - \text{TiO}_2$.

Отсутствие соединения $4\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2$ показано во всех работах, где исследовался этот состав. Титанаты $2\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2$ и $3\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2$ идентифицированы лишь на диаграмме плавкости в работе²²⁴, причем не приведены температуры плавления, а значения, представленные в табл. 2, оценены непосредственно по диаграмме. Всеми другими авторами (см. табл. 2) существование этих титанатов отрицается. Будем полагать выбор рекомендованных температур плавления этих титанатов в настоящее время необоснованным.

Структурные исследования большинства авторов подтверждают наличие индивидуального соединения $3\text{CaO} \cdot 2\text{TiO}_2$. Значения температуры его инконгруэнтного плавления²²⁹⁻²³¹ хорошо согласуются между собой. Возможно, что полученное в²³³ значение температуры плавления эвтектики с CaO (1740°C) тоже является температурой инконгруэнтного плавления $3\text{CaO} \cdot 2\text{TiO}_2$. Отдавая предпочтение данным Рота²³¹, проведшего специальное сравнительное исследование температур плавления двух близких составов $4\text{CaO} \cdot 3\text{TiO}_2$ и $3\text{CaO} \cdot 2\text{TiO}_2$ несколькими методами, примем в качестве рекомендованного для инконгруэнтного плавления $3\text{CaO} \cdot 2\text{TiO}_2$ значение $T_{\text{пл}} = 1740 \pm 15^\circ\text{C}$, погрешность которого перекрывает область погрешности совпадающих значений^{229, 230}. В качестве равновесной твердой фазы примем CaTiO_3 , что следует из последующих рассуждений.

Наиболее спорным является вопрос о существовании соединения $4\text{CaO} \cdot 3\text{TiO}_2$, обсуждаемый в трех работах. Его существование явно отрицают авторы²³² на основании собственных рентгеноструктурных исследований и результатов²²⁹. Рот²³¹ же на основании собственных исследований и тех же результатов²²⁹ убедительно показывает наличие этого соединения. Излом линии ликвидуса, полученный в²³³, вообще говоря, не обязательно должен относиться к инконгруэнтному плавлению соединения именно этого состава. Кроме того, температура инконгруэнтного плавления $4\text{CaO} \cdot 3\text{TiO}_2$, полученная в²³³, больше чем на 100° отличается от²³¹, хотя фазовая диаграмма²³¹ в общем хорошо согласуется с данными других работ. Следует также добавить, что отсутствие излома на линии ликвидуса диаграммы²³³, отвечающего соединению $3\text{CaO} \cdot 2\text{TiO}_2$, явно противоречит данным²²⁹⁻²³². Значительно отличается от предшествующих данных температура плавления эвтектики, богатой CaO , что по мнению авторов²³³ не имеет объяснения. С учетом этих противоречий будем считать, что авторы²³³ неубедительно подтвердили наличие соединения $4\text{CaO} \cdot 3\text{TiO}_2$. Отдать предпочтение исследованиям²³¹ перед более поздними и также специально проведенными исследованиями²³² сейчас также нет оснований. Будем считать необходимым поэтому дальнейшее подтверждение существования и уточнение фазовых характеристик предполагаемого соединения $4\text{CaO} \cdot 3\text{TiO}_2$.

Авторы работы²³⁵, исследуя соединение $3\text{CaO} \cdot 2\text{TiO}_2$ комплексным термическим анализом, нашли полиморфное превращение при 768°C ; тепловой эффект превращения был мал, изменения объема образца не наблюдалось. Структурное исследование методом рентгено-ионизационного анализа при 700 и 800°C показало, что в этом интервале про-

исходит лишь незначительное изменение степени тетрагональности кристаллической решетки. Видимо, отмеченному авторами эффекту можно дать и другое истолкование, связанное с кинетическими соображениями. Например, в ²³² отмечена некоторая зависимость структуры от условий обжига. Отсутствие подтверждения этого перехода во всех остальных работах, проведенных с использованием рентгеноструктурного и термического анализов, заставляет воздержаться от рекомендаций полученного в ²³⁵ значения температуры перехода.

3. Титанаты стронция

$\text{SrO} \cdot \text{TiO}_2$. Изменение энталпии $H_t - H_{298}$ для SrTiO_3 измерено в ¹⁰⁸, измерения не показали наличия твердофазовых переходов. Для области 298—1800 К авторы ¹⁰⁸ получили $H_t - H_{298} = 28,23T + 0,88 \cdot 10^{-3}T^2 + 4,66 \cdot 10^5/T - 10\,058$ (кал/моль). Температуру плавления SrTiO_3 непосредственно определяли только авторы ^{236, 237}, получившие на основании комплексного термического, рентгеноструктурного и микроскопического исследования ²³⁷ значение $T_{\text{пл}} = 2040 \pm 20^\circ\text{C}$. Это значение следует принять в качестве рекомендованного. Оно отличается от оценочных значений 2100°C ¹⁰⁹ и 1910°C ²³⁸.

Sr_2TiO_4 . Высокотемпературная теплоемкость Sr_2TiO_4 также измерена в ¹⁰⁸ в интервале температур 384—1831 К. Для интервала 298—1800 К экспериментальные данные с точностью 0,4% описаны уравнением $H_t - H_{298} = 38,45T + 1,92 \cdot 10^{-3}T^2 + 4,67 \cdot 10^5/T - 13\,201$ (кал/моль).

По предварительным результатам исследования ²³⁶ диаграммы плавкости системы $\text{SrO} - \text{TiO}_2$ в точке, отвечающей составу Sr_2TiO_4 , на кривой ликвидуса обнаружен максимум, и $T_{\text{пл}} = 1800 \pm 20^\circ\text{C}$. В более подробной работе этих же авторов ²³⁷ приведена диаграмма состояния системы $\text{SrO} - \text{TiO}_2$ в области составов 33—100 мол.% TiO_2 . Левой границе этой области отвечает Sr_2TiO_4 с $T_{\text{пл}} = 1860 \pm 20^\circ\text{C}$; характер плавления соединения и расхождение с данными своей предыдущей работы авторы не обсуждают. Авторы ²³⁷ установили наличие у Sr_2TiO_4 также полиморфного α — β -превращения при $T_{tr} = 1600 \pm 10^\circ\text{C}$.

Авторы ²³⁸ провели микроструктурное исследование системы $\text{SrO} - \text{TiO}_2$; они подтвердили устойчивость Sr_2TiO_4 до $T_{\text{пл}}$. Образец, закаленный от 1860°C , имел признаки плавления и следы SrO . Полиморфное превращение авторы наблюдали между 1500 и 1550°C . Структуры образцов изучались после первичного отжига при 1600°C и повторных обжигов при 1500°C в течение 75 час и при 1550°C в течение 10 час соответственно. Первый образец отвечал низкотемпературной, а второй — высокотемпературной модификации. Это исследование отвечает более равновесным условиям, чем работа ²³⁷, несмотря на больший температурный шаг. Поэтому примем в качестве рекомендованного значение $T_{tr} = 1525 \pm 20^\circ\text{C}$. Отметим, что это несколько противоречит высокотемпературным определениям энталпии ¹⁰⁸, но авторы ¹⁰⁸ не сообщают о попытках исследовать полиморфное превращение. Поскольку принятое значение T_{tr} лежит на краю температурной области, изученной в ¹⁰⁸, то возможно, и в этой работе равновесие не было достигнуто. Кроме того, переход мог быть не уловлен из-за интерполяции результатов, полученных методом смещения.

Будем полагать данные ²³⁷ и ²³⁸ для температуры плавления Sr_2TiO_4 хорошо согласующимися; значение ²³⁶ следует полагать не подтверждившимся. Примем в качестве рекомендованного значение $T_{\text{пл}} = 1860 \pm 20^\circ\text{C}$.

$\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$. В исследованиях ²³⁷, кроме мета- и ортотитаната стронция, установлено существование соединения $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$, которое при $1640 \pm 10^\circ\text{C}$ разлагалось на твердые мета- и ортотитанат стронция. Темпера-

тура разложения установлена на основании рентгенофазового анализа образцов после одночасового отжига при 1630, 1640, 1650 и 1660° С. Первые два образца отвечали $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$, а два последних — двухфазной области $\text{SrTiO}_3 + \text{Sr}_2\text{TiO}_4$. Микроструктурные исследования²³⁸ подтвердили существование $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$, но температура его разложения отнесена к интервалу 1550—1600° С. Образец, спеченный при 1600° С и повторно отожженный при 1550° в течение 10 час, показал наличие лишь $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$. Образец же, отожженный при 1600° С, показал наличие метатитаната и высокотемпературной формы Sr_2TiO_4 . Исследования²³⁸ отвечают более равновесным условиям. Поэтому, отдавая предпочтение их данным, примем в качестве рекомендованного значения температуры разложения $\text{Sr}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ на SrTiO_3 и $\beta\text{-Sr}_2\text{TiO}_4$ значение $T_{tr} = 1580 \pm 20^\circ \text{C}$.

Sr_3TiO_5 . Авторы²³⁸ нашли существование в этой системе еще одного соединения $3\text{SrO} \cdot \text{TiO}_2$, устойчивого в области 1560—1760° С. Так, образец, отожженный при 1550° С, содержал Sr_2TiO_4 и SrO , отожженный при 1600 и 1750° С — одну фазу Sr_3TiO_5 , а отжиг при 1770° С вновь дал SrO и Sr_2TiO_4 . Примем оцененные авторами²³⁸ температуры превращения в качестве рекомендованных $T_{tr} = 1560$ и 1760° С с погрешностью $\pm 20^\circ$. Отметим, что в²³⁷ эта область составов не исследовалась.

4. Титанаты бария

BaTiO_3 . Высокотемпературная энталпия BaTiO_3 в интервале 400—1800 К измерена в¹⁰⁸; $H_t - H_{298} = 29,03 + 1,02 \cdot 10^{-3}T^2 + 4,58 \cdot 10^5/T - 10\,282 \text{ кал/моль}$ (точность 0,3%).

В работах^{180, 183, 239—243} для температуры плавления BaTiO_3 получены значения в интервале 1610—1620° С. Из этого ряда выпадает значение $T_{пл} = 1700^\circ \text{C}$, полученное в²⁴⁴ и цитируемое в^{108, 135}. Методические недостатки работы²⁴⁴ проанализированы в²⁴¹. Усреднение всех значений, кроме²⁴⁴, дает рекомендуемое значение $T_{пл} = 1616 \pm 5^\circ \text{C}$.

Высокотемпературный переход BaTiO_3 из структуры перовскита в гексагональную зафиксирован на основании микроскопических^{180, 183, 239}, термических^{180, 183, 239, 240, 243}, рентгеноструктурных^{183, 240, 243} и кинетических²⁴⁵ исследований. Зависимость температуры перехода от добавок и атмосферы обжига изучена в²⁴². Кроме^{239, 245}, получивших $T_{tr} = 1450^\circ \text{C}$ все авторы получили 1460° С. Расхождение связано с различием интервалов использованных температур обжига при исследовании закаленных образцов (в²³⁹ он составлял 50°). Примем в качестве рекомендованной величины $T_{tr} = 1460 \pm 5^\circ \text{C}$. Отметим, что авторы¹⁰⁸ не сообщают о каком-либо термическом эффекте в окрестности T_{tr} , хотя их измерения энталпии выполнены до 1800 К.

BaTi_2O_5 , BaTi_3O_7 , BaTi_4O_9 . Диаграмму ликвидуса системы $\text{BaO} - \text{TiO}_2$ впервые построил Статтон²⁴⁴ в 1951 г.

Он исследовал с помощью оптического пирометра плавление образцов на молибденовой ленте в вакууме. На его диаграмме наблюдаются четкие пики для BaTi_2O_5 (1675° С), BaTi_4O_9 (1640° С), а также для BaTiO_3 и Ba_2TiO_4 ; представлен график, но цифровые значения не табулированы. Автор отмечает взаимодействие BaO с Mo , что влияло на результаты и требовало введения поправок. Все соединения были идентифицированы рентгенографически.

Авторы²³⁹ построили фазовую диаграмму этой системы в области составов 33—100 мол. % TiO_2 . Исследования проводились визуальным и термографическим методом, а также путем микроскопического и рентгенографического исследования закаленных образцов. Для конгруэнтного плавления BaTi_2O_5 и BaTi_4O_9 получено 1315 и 1465° С соответственно; диаграмма состояния показывает, что конгруэнтное плавление выражено не очень четко. Кроме того, кривая ликвидуса в области ~ 75 мол. % TiO_2 и рентгенограмма этого состава не исключают наличия соединения BaTi_3O_7 .

Тщательное исследование фазового состава системы $\text{BaO}-\text{TiO}_2$ в высокотемпературной области с детальным анализом результатов предыдущих работ проведено в²⁴⁰. С использованием результатов изучения закаленных образцов, термографического метода и визуальных наблюдений плавления на платиновой ленте авторы не только построили фазовую диаграмму, но и выяснили особенности получения соединений этой системы в поликристаллическом состоянии, а также условия их стабильности; они подтвердили существование BaTi_2O_5 и BaTi_4O_9 , но с температурами инконгруэнтного плавления 1322 и 1428° С. В качестве твердых равновесных фаз им отвечают BaTiO_3 и TiO_2 соответственно. Кроме того, авторы²⁴⁰ убедительно идентифицировали соединение BaTi_3O_7 , с $T_{\text{пл}}=1357$ ° С (равновесная твердая фаза BaTi_4O_9). Последнее значение примем в качестве рекомендованного с погрешностью ± 10 °.

Щепочкина²⁴¹ проанализировала методические недостатки работы Статтона²⁴⁴ и уточнила температуры фазовых переходов в системе $\text{BaO}-\text{TiO}_2$ методом оплавления кончика палочки. Для BaTiO_3 было получено $T_{\text{пл}}=1615$ ° С, что очень близко к рекомендованному нами значению 1616°; для конгруэнтного плавления BaTi_2O_5 и BaTi_4O_9 она получила 1385 и 1445° С.

Ввиду высокой тщательности эксперимента и наибольшего числа объектов, предпочтение следует отдать данным²⁴⁰ и принять, что дигидратитанат Ba плавится инконгруэнтно. Данные Статтона²⁴⁴ явно не соответствуют результатам остальных работ, очевидно вследствие значительного изменения составов, что усугублялось вакуумированием и инконгруэнтным характером плавления. Сравнение значений $T_{\text{пл}}$ для BaTiO_3 , для которой в²³⁹ получено 1610°, а в²⁴⁰ — 1618° с рекомендованным значением 1616° С показывает возможность большей систематической ошибки в²³⁹. Отметим, что Статтон и для BaTiO_3 получил выпадающее значение $T_{\text{пл}}=1700$ ° С. Усреднив значения^{239, 241} и²⁴⁰ с придачей последним двойного веса, примем после округления рекомендованные температуры инконгруэнтного плавления BaTi_2O_5 и BaTi_4O_9 , равные 1340 ± 20 и 1440 ± 15 ° С; погрешности соответствуют сходимости экспериментальных результатов.

Ba_2TiO_4 . На диаграмме ликвидуса, полученной Статтоном²⁴⁴, температуре инконгруэнтного плавления ортотитаната отвечает 1692° С. В²³⁹ получено $T_{\text{пл}}=1820$ ° С, в²⁴⁰ — 1860, а в²⁴¹ — 1880° С. Методические особенности этих работ обсуждены выше. Авторы²⁴⁰ отмечают, что высокая реакционноспособность Ba_2TiO_4 с платиной и его высокая температура плавления не позволили точно установить характер плавления. Рост значения $T_{\text{пл}}$ от²⁴⁴ к²⁴¹ не соответствует данным указанных работ для BaTiO_3 и других титанатов, поэтому трудно отдать предпочтение чьим-либо данным, особенно с учетом трудоемкости эксперимента и высокой величины $T_{\text{пл}}$. Вероятно значение²⁴⁴ следует отбросить, как явно выпадающее. Усредняя остальные значения с придачей данным²⁴⁰ двойного веса, примем в качестве рекомендованной величину $T_{\text{пл}}=1855 \pm 20$ ° С.

Высокотемпературная энталпия Ba_2TiO_4 в интервале 398—1831 К измерена в¹⁰⁸ в калориметре смешения. Твердофазовых переходов не зафиксировано. С точностью 0,6% экспериментальные результаты описаны уравнением $H_t - H_{298} = 43,00T + 0,80 \cdot 10^{-3}T^2 + 6,96 \cdot 10^5/T - 15\,226$ (кал/моль).

5. Цирконат магния

На основании структурных исследований системы $MgO-ZrO_2$ авторы²⁶³ пришли к выводу о существовании двух химических соединений $MgO\cdot ZrO_2$ и $2MgO\cdot 3ZrO_2$. В²⁵⁴ на основании визуальных термических исследований построена линия ликвидуса диаграммы $MgO-ZrO_2$. В отличие от²⁶³, по ликвидусу соединение $2MgO\cdot 3ZrO_2$ не обнаружено, а соединение $MgZrO_3$ плавится конгруэнтно. Температуру плавления авторы не приводят, а ее оценка из представленной в работе диаграммы дает $T_{пл}=2130^{\circ}C$. В⁹ со ссылкой на²⁵⁴ приведено значение $T_{пл}=2120^{\circ}C$. В²⁵⁵ со ссылкой на²⁵⁴ и²⁶⁴ приводится значение $T_{пл}=2150^{\circ}C$. Отметим, что в²⁶⁴ плавление цирконата магния не исследовалось.

Приведенные значения имеют фактически один и тот же источник, и рекомендованное значение получаем их усреднением: $T_{пл}=2130\pm 20^{\circ}C$; погрешность включает возможные ошибки различных оценок.

6. Цирконаты кальция

$CaZrO_3$. Определенные различными авторами температуры конгруэнтного плавления $CaZrO_3$ хорошо согласуются между собой: $2350^{\circ}C$ ^{246, 247}, $2325^{\circ}C$ ²⁴⁸, $2370^{\circ}C$ ²⁴⁹. Примем в качестве рекомендованного среднее значение $T_{пл}=2350\pm 20^{\circ}C$.

Высокотемпературная энталпия $CaZrO_3$ в калориметре смешения, измеренная в²⁵¹, составила $H_T-H_{298}=30,41T+0,62\cdot 10^{-3}T^2-3,46\cdot 10^5/T-10290$ кал/моль, (0,8%) для интервала 491–1066 К. Авторы не отмечали в исследованной области фазовых переходов.

На основании рентгеноструктурного анализа²⁵² установлено существование у $CaZrO_3$ двух модификаций: низкотемпературная форма существует ниже $1200^{\circ}C$, а высокотемпературная — выше $1250^{\circ}C$. Структурный переход по данным²⁵² постепенный и протекает в интервале температур $1100-1250^{\circ}C$ при нагревании и $1100-900^{\circ}C$ — при охлаждении образца. На основании анализа литературных данных авторы²⁵² отметили зависимость параметра решетки от температуры синтеза образца. Ввиду полуколичественного характера этих результатов в настоящее время следует воздержаться от принятия рекомендаций по этому фазовому переходу.

$CaZr_4O_9$. Гарви²⁵³ провел рентгеноструктурный анализ системы $CaO-ZrO_2$ по изотермам 1305, 1400, 1500, 1600, 1700 и $1765^{\circ}C$ в области, богатой CaO . Зависимость параметра решетки от состава показала четко ограниченный предел образования кубических твердых растворов CaO в ZrO_2 при 20 мол. % CaO , что соответствует существованию соединения $CaZr_4O_9$. Изменение параметра решетки при $\sim 1650^{\circ}C$ для этого состава, по мнению Гарви, соответствует фазовому переходу с изменением дефектной структуры. На фазовой диаграмме области устойчивости $CaZr_4O_9$ отвечают температуры выше $1270^{\circ}C$; ниже этой температуры сосуществуют ZrO_2 и $CaZrO_3$. Примем в качестве рекомендованных значений температуры равновесного образования и фазового перехода $CaZr_4O_9$ величины $1270\pm 30^{\circ}$ и $1650\pm 30^{\circ}C$.

7. Цирконаты стронция

$SrZrO_3$. Конгруэнтный характер плавления $SrZrO_3$ впервые установлен в²⁵⁴; авторы не достигли температуры плавления $SrZrO_3$ и отметили, что он плавится выше $2600^{\circ}C$.

Бережной и Белик²⁵⁵, не сообщая методики измерений, получили для $SrZrO_3$ $T_{пл}=2750^{\circ}C$. Это же значение получили Траверс и Фоэкс²⁴⁹, исследуя диаграмму состояния $SrO-ZrO_2$ с помощью солнечной печи. Ногучи и сотр.²⁵⁶ также с помощью солнечной печи исследовали кривую ликвидуса системы $SrO-ZrO_2$ и получили для $SrZrO_3$ $T_{пл}=2646\pm 20^{\circ}C$.

Представленные в ²⁴⁹ и ²⁵⁶ фазовые диаграммы системы $\text{SrO}-\text{ZrO}_2$ соответствуют конгруэнтному характеру плавления SrZrO_3 . Учитывая противоречивость данных ²⁵⁶ и полное совпадение независимых измерений ²⁵⁵ и ²⁴⁹, примем в качестве рекомендованного значения $T_{\text{пл}}=2750\pm 20^\circ\text{C}$. Отметим, что в обзоре ²⁵⁰ сообщается, что SrZrO_3 плавится примерно при 2800°C .

Бережной и сотр. ²⁶⁰ по диаграмме состояния системы $\text{SrO}-\text{ZrO}_2$ вычислили энталпию и энтропию плавления SrZrO_3 : $16,7 \text{ ккал/моль}$ и $5,5 \text{ э. е.}$ Примем полученное ими значение $\Delta H_{\text{пл}}$ в качестве рекомендованного (с погрешностью $\pm 2 \text{ ккал/моль}$). Соответствующее значение энтропии плавления составит $\Delta S_{\text{пл}}=5,52 \text{ э. е.}$

Карлссон ²⁵⁹ исследовал высокотемпературные твердофазовые переходы SrZrO_3 . Дифференциальный термический анализ в области $550-950^\circ\text{C}$ дал два эндотермических пика, отвечающих переходам при 730 и 860°C . Автор отмечает плохую воспроизведимость этих измерений. За температуры переходов им приняты температуры начала отклонений кривой нагревания от нормального хода. Высокотемпературный рентгеноструктурный анализ подтвердил различие кристаллических структур при $600, 820, 1000$ и 1200°C . По этим данным, от комнатной температуры до 700°C существует ромбическая модификация, которая переходит в псевдотетрагональную с $c/a<1$. Выше 830°C образуется другая псевдотетрагональная модификация с $c/a>1$. Последняя при 1170°C переходит в кубическую. По данным ДТА для температур первых двух переходов Карлссон принял значения 730 ± 25 и $860\pm 25^\circ\text{C}$, отмечая, что они удовлетворительно согласуются с результатами рентгеноструктурного анализа. Исследование температурной зависимости параметров решетки дало для высокотемпературного перехода $T_{tr}=1170^\circ\text{C}$. Кривая температурной зависимости диэлектрической проницаемости имеет пик $\sim 1200^\circ\text{C}$ и небольшие аномалии при 700 и 850°C . Автор предполагает, что превращению при 1170°C соответствует или ферроэлектрический — паразелектрический, или антиферроэлектрический — паразелектрический переход, причем более вероятен последний. Температурная зависимость электросопротивления SrZrO_3 аномалии при 1170°C не показала, хотя выше 1000°C SrZrO_3 ведет себя как полупроводник.

В работе ²⁶¹ на кривой ДТА для SrZrO_3 получены пики при $762, 846$ и 1095°C (эти температуры отвечают максимумам пиков, в отличие от ²⁵⁹). Здесь же на кривой температурной зависимости электросопротивления отмечены изломы при $745, 1060$ (очень нечеткий) и 1480°C .

Значение T_{tr} низкотемпературного перехода в ²⁶¹ удовлетворительно согласуется с данными Карлссона ²⁵⁹, если принять во внимание различие в выборе точки перехода по данным ДТА. Примем поэтому в качестве рекомендованного значения $T_{tr}=730\pm 25^\circ\text{C}$. Вполне удовлетворительно согласуются данные ДТА авторов ²⁵⁹ и ²⁶¹ для следующего перехода; примем $T_{tr}=860\pm 25^\circ\text{C}$. Для последнего перехода усредним значение, полученное из данных ДТА в ²⁶¹, и полученное из графика температурной зависимости параметров решетки в ²⁵⁹; в качестве рекомендованной можно принять величину $T_{tr}=1135\pm 35^\circ\text{C}$.

Будем полагать требующим дальнейшего подтверждения возможный переход при 1480°C , отмеченный в ²⁶¹ на кривой электросопротивления, поскольку он находится на самом верхнем краю исследованной температурной области и не подтвержден другими методами.

Высокотемпературная энталпия SrZrO_3 в интервале температур $562-2318\text{ K}$ методом смешения измерена в ²⁸⁴. Результаты с точностью $0,3\%$ описаны уравнением $H_t-H_{298}=147,0727-2,077\cdot 10^{-3}T^2+4,148\cdot 10^6/T-57\,277$ (дж/моль). Авторы ²⁸⁵ методом смешения для интервала $298-1620\text{ K}$ получили с точностью 1% уравнение $H_t-H_{298}=29,79T+0,70\cdot 10^{-3}T^2+4,89\cdot 10^5/T-10\,584$ (кал/моль). Ни в одной из этих работ не зафиксированы полиморфные превращения SrZrO_3 , очевидно, вследствие значительного температурного шага измерений ($80-120^\circ\text{C}$). Кроме того, точность этих работ нуждается в корректировке, что следует из значительных расхождений их данных: в интервале температур $700-1600\text{ K}$ данные ²⁸⁴ выше значений ²⁸⁵ от $5,7$ до $7,1\%$. Следует также

добавить, что авторы^{284, 285} никак не обсуждают имеющихся литературных данных по полиморфным превращениям SrZrO_3 .

Sr_2ZrO_4 , $\text{Sr}_3\text{Zr}_2\text{O}_7$, $\text{Sr}_4\text{Zr}_3\text{O}_{10}$. Ногучи и сотр.²⁵⁶ исследовали диаграмму ликвидуса системы $\text{SrO}-\text{ZrO}_2$ с помощью солнечной печи. Фазовый состав исследованных образцов контролировался химическим и рентгеноструктурным анализом после закалки. Для некоторых образцов изменилась скорость испарения. Кроме SrZrO_3 , в системе подтверждено наличие трех соединений — Sr_2ZrO_4 , $\text{Sr}_3\text{Zr}_2\text{O}_7$ и $\text{Sr}_4\text{Zr}_3\text{O}_{10}$. Для конгруэнтного плавления Sr_2ZrO_4 и $\text{Sr}_4\text{Zr}_3\text{O}_{10}$ получено 2325 и 2674° С. Последнее значение примем в качестве рекомендованного для $T_{\text{пл}} \text{Sr}_4\text{Zr}_3\text{O}_{10}$ с погрешностью $\pm 20^\circ$.

Методом термического анализа с использованием солнечной печи фазовую диаграмму $\text{SrO}-\text{ZrO}_2$ исследовали также авторы²⁴⁹. Основное внимание они уделили соединению SrZrO_3 . На построенной ими фазовой диаграмме отсутствует соединение $\text{Sr}_4\text{Zr}_3\text{O}_{10}$. В то же время они считают, что Sr_2ZrO_4 и $\text{Sr}_3\text{Zr}_2\text{O}_7$ плавятся инконгруэнтно. Для $\text{Sr}_3\text{Zr}_2\text{O}_7$ они приводят $T_{\text{пл}} = 2250^\circ$ С, а плавление Sr_2ZrO_4 представлено на их диаграмме пунктиром. Оценка из этой диаграммы дает $T_{\text{пл}} = 2220^\circ$ С. Авторы²⁴⁹ сообщают, что все соединения идентифицированы рентгенографически.

Ввиду противоречивости характера плавления Sr_2ZrO_4 по данным²⁵⁶ и²⁴⁹, окончательный вывод по этому вопросу сделать нельзя. Отдавая предпочтение непосредственному экспериментальному значению²⁵⁶, после округления примем в качестве рекомендованной температуры плавления Sr_2ZrO_4 величину $T_{\text{пл}} = 2300 \pm 30^\circ$ С.

Соединение $\text{Sr}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ впервые было идентифицировано авторами²⁶² после прокалки соответствующей смеси при 1700° С. Ногучи и сотр.²⁵⁶ после аналогичной обработки получили рентгенограмму, идентичную приведенной в²⁶². Однако двухчасовой обжиг образцов при 1800 и 1900° С с закалкой на воздухе показал дифракционные линии только $\text{Sr}_4\text{Zr}_3\text{O}_{10}$ с небольшими количествами SrZrO_3 и SrO . Область стабильности $\text{Sr}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ Ногучи и сотр. поэтом оценивают примерно до 1700° С. На представленной в²⁵⁶ фазовой диаграмме эта область обозначена пунктиром и отвечает распаду $\text{Sr}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ на Sr_2ZrO_4 и $\text{Sr}_4\text{Zr}_3\text{O}_{10}$ при 1700° С. Отметим, что это разложение не противоречит инконгруэнтному плавлению состава, отвечающего $\text{Sr}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, наблюдавшему в²⁴⁹ при 2250° С (равновесная твердая фаза SrZrO_3), если считать, что $\text{Sr}_4\text{Zr}_3\text{O}_{10}$ авторами²⁴⁹ не обнаружен. Авторы²⁴⁹ не обсуждают стабильности $\text{Sr}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, но отмечают, что дифрактограмма образца, закаленного из расплава этого состава, не содержала линий соединения $\text{Sr}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$.

Поскольку оценочные данные²⁵⁶ разрешают противоречия всех работ, то примем в качестве рекомендованного для температуры разложения $\text{Sr}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ на Sr_2ZrO_4 и $\text{Sr}_4\text{Zr}_3\text{O}_{10}$ значение $T_{tr} = 1700 \pm 50^\circ$ С.

8. Цирконат бария

BaZrO_3 . В²⁵⁴ при исследовании системы $\text{BaO}-\text{ZrO}_2$ установлено конгруэнтное плавление BaZrO_3 . Оценка температуры плавления BaZrO_3 из представленной в²⁵⁴ диаграммы дает $T_{\text{пл}} = 2860^\circ$ С. В⁹ со ссылкой на²⁵⁴ принято $T_{\text{пл}} = 2700^\circ$ С. Усредняя оба значения, примем в качестве рекомендованного значение $T_{\text{пл}} = 2690 \pm 20^\circ$ С.

Левицкий и сотр.²⁸⁵ в 1976 г. измерили высокотемпературную энталпию BaZrO_3 в интервале 298—1606 К в калориметре смешения (шаг 80—120°, в областях аномалии C_p , шаг 10—30°). Для температур полиморфных превращений $\alpha \rightarrow \beta$ и $\beta \rightarrow \gamma$ - BaZrO_3 найдено 758 ± 1 и 1175 ± 1 К соответственно. Экспериментальные данные описаны уравнениями:

Соединение	Уравнение (в кал/моль)	Температура, К.
$\alpha\text{-BaZrO}_3$	$H_T - H_{298} = 25,63 T + 3,12 \cdot 10^{-3} T^2 + 2,82 \cdot 10^5 / T - 8865$	298—758
$\beta\text{-BaZrO}_3$	$H_T - H_{298} = 27,77 T + 0,09 \cdot 10^{-3} T^2 - 8272$	758—1175
$\gamma\text{-BaZrO}_3$	$H_T - H_{298} = 24,75 T + 2,21 \cdot 10^{-3} T^2 - 7576$	1175—1606

Условные значения теплот фазовых переходов, определенные как разности между энталпиями соответствующих форм при $T = T_{tr}$, составили ΔH_{758} ($\alpha \rightarrow \beta$) = 0 и ΔH_{1175} ($\beta \rightarrow \gamma$) = 330 кал/моль. Авторы²⁸⁵ заключили, что $\alpha \rightarrow \beta$ -превращение является фазовым переходом 2-го рода. Примем полученные в²⁸⁵ характеристики переходов в качестве рекомендованных. Для энтропии $\beta \rightarrow \gamma$ -перехода получается $\Delta S = 0,28$ кал/моль·К.

9. Гафнат стронция

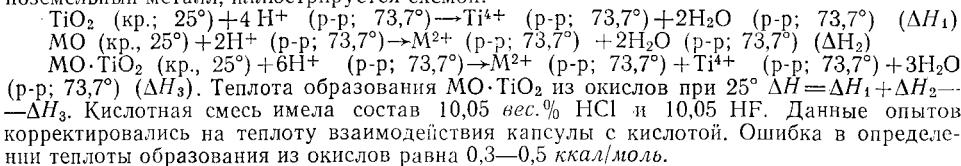
SrHfO₃. Бережной и Белик²⁵⁵ определили температуру плавления SrHfO₃, равную 3163 К, не указывая методики измерений. Примем это значение в качестве рекомендованного с погрешностью $\pm 30^\circ$.

При исследовании твердых растворов SrZrO₃—SrHfO₃ Бережной и сотр.²⁶⁰ по диаграмме состояния системы SrO—ZrO₂ вычислили теплоту и энтропию плавления SrZrO₃. Для плавления SrHfO₃ они приняли $\Delta S_{пл} = 5,5$ э. е., равное таковому для SrZrO₃. С использованием ранее найденного²⁵⁵ значения $T_{пл}$ они рассчитали для SrHfO₃, $\Delta H_{пл} = 17,5$ ккал/моль. Считая погрешность оценки $\Delta S_{пл}$ равной ± 1 э. е., для $\Delta H_{пл}$ получаем погрешность ± 3 ккал/моль. Эти оценочные значения для $\Delta H_{пл}$ примем в качестве рекомендованных. Для энтропии плавления получаем 5,53 э. е.

Высокотемпературную энталпию SrHfO₃ методом смешения в интервале температур 675—2337 К с шагом 100° измерили Фомичев и сотр.²⁸⁴ Результаты описаны уравнением $H_t - H_{298} = 109,509 T + 13,266 \cdot 10^{-3} T^2 - 1,260 \cdot 10^6 / T - 27\,516$ (дж/моль). Полиморфных превращений в работе не отмечено.

IV. ЭНТАЛЬПИЯ И СВОБОДНАЯ ЭНЕРГИЯ ОБРАЗОВАНИЯ

Для измерения энталпии образования рассматриваемых соединений Келли с сотр.²⁶⁵ применили калориметр растворения (73,7° С, смесь соляной и плавиковой кислот). Образцы механических смесей окислов и соединений, помещенные в желатиновые капсулы, вводились в калориметр при начальной температуре 25° С. По разности тепловых эффектов растворения находили теплоту образования вещества из окислов при 25°. Термохимический цикл для гипотетического соединения MO·TiO₂, где М — щелочноземельный металл, иллюстрируется схемой:



Феодосьев с сотр. использовали метод сожжения в калориметрической бомбе при стандартных условиях. Применялись таблетированные с сажей смеси карбоната щелочноземельного элемента MCO₃ и двуокиси M₁O₂, где M₁ = Ti, Zr, Hf; сажа являлась инициирующим веществом, взятым в соотношении 1 : 5. Схема реакции:

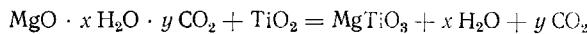


По известным из литературы значениям теплот образования карбонатов и двуокисей вычислялась теплота образования MM₁O₃ из простых веществ. Опытные данные корректировались на теплоту образования раствора азотной кислоты, обнаруженной в продуктах сгорания, анализировались на полноту реакции, подвергались рентгенофазовому анализу. Иссгоревшая сажа определялась калориметрически. Было отмечено хорошее согласие опытных данных Феодосьева с сотр. по титанатам с данными Келли и сотр. Погрешности в теплотах сожжения составляли 0,3—0,8 ккал.

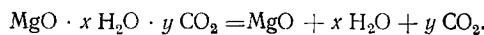
В настоящем обзоре оригинальные опытные калориметрические данные пересчитаны с учетом сделанного ранее выбора теплот образования окислов, карбонатов и CO₂, выполненного для справочника².

1. Титанаты магния

MgTiO₃. Келли и сотр.²⁶⁵ методом калориметрии растворения получили для теплоты образования MgTiO₃ из MgO и TiO₂ значение $\Delta H = -6,35 \pm 0,25$ ккал. Панфилов и Феодосьев²⁶⁶ измерили в бомбе теплоту сожжения воздушно-сухой MgO с TiO₂ в присутствии сажи:



и теплоту сожжения MgO в присутствии сажи:



В²⁶⁶ проводился химический и фазовый анализ продуктов сгорания; TiO₂ определялась как нерастворимый остаток после двух одночасовых обработок кипящей соляной кислотой. Мольные количества MgO и TiO₂, вступившие в реакцию, равны. Для образования MgTiO₃ из окислов по²⁶⁶ $\Delta H = -5,5 \pm 0,1$ ккал. Расхождение данных²⁶⁵ и²⁶⁶ выходит за пределы рекомендованных ими погрешностей. При выборе рекомендованного значения предпочтение следует отдать данным²⁶⁵, поскольку в этой работе использовалась более чистая MgO (99,8%) с небольшими примесями CaO, SiO₂, Fe₂O₃ и окислов щелочноземельных металлов. Состав окиси магния, использованной в²⁶⁶, более неопределен. С использованием $\Delta H_f(\text{MgO}) = -143,76$; $\Delta H_f(\text{TiO}_2, \text{ рутил}) = -225,59$ ккал/моль по данным²⁶⁵ получаем $\Delta H_f(\text{MgTiO}_3) = -375,7$ ккал/моль. С использованием рекомендованных данных по энтропиям получаем $\Delta G_f = -354,6$ ккал/моль. Погрешности ΔH_f и ΔG_f не превышают 0,3 ккал/моль.

Mg₂TiO₄. В²⁶⁵ для теплоты образования ортотитаната магния-шпинели из окислов получено $\Delta H = -4,1 \pm 0,25$ ккал/моль. С использованием принятых теплот образования окислов для Mg₂TiO₄ получаем $\Delta H_f = -517,2$ и $\Delta G_f = -493,8$ ккал/моль; погрешности для Mg₂TiO₄ не превышают 0,5 ккал/моль.

MgTi₂O₅. Для образования дититаната из окислов в²⁶⁵ получено $\Delta H = -4,45 \pm 0,25$ ккал/моль. Пересчет этой величины для MgTi₂O₅ приводит к $\Delta H_f = -599,2$ и $\Delta G_f = -566,2$ ккал/моль, если использовать значение $S(\text{MgTi}_2\text{O}_5) = 34,19$ э. е. или к $\Delta G_f = -565,7$ ккал/моль с использованием $S(\text{MgTi}_2\text{O}_5) = 32,4$ э. е. (см. главу II). Погрешности в ΔH_f и ΔG_f не превышают 0,7 ккал/моль.

2. Титанаты кальция

CaTiO₃. Келли и сотр.²⁶⁵ для реакции CaO + TiO₂ (рутил) = CaTiO₃ (перовскит) получили $\Delta H = -19,35 \pm 0,25$ ккал. Авторы²⁶⁶ для CaCO₃ + TiO₂ (рутил) = CaTiO₃ + CO₂ нашли $\Delta H = 22,5 \pm 0,2$ ккал. Реакция сожжения протекала на 99%. Пересчет данных²⁶⁵ приводит к $\Delta H_f(\text{CaTiO}_3, \text{ перовскит}) = -396,7$ ккал/моль, а данных²⁶⁶ — к $\Delta H_f = -397,6$ ккал/моль. Погрешность обоих значений $\sim 0,5$ ккал/моль. Величина, полученная методом калориметрии растворения, более надежна ввиду полного протекания реакции, и принимается в качестве рекомендованной. С использованием данных по энтропиям получаем $\Delta G_f = -376,3$ ккал/моль.

Имеются данные по $\Delta G_f(\text{CaTiO}_3)$, полученные методом э. д. с. с твердым электролитом. В²⁶⁷ определена э. д. с. цепи O₂, Pt | CaO || CaF₂ || CaTiO₃, TiO₂ | Pt, O₂ при 873 К. Пересчет данных приводит к $\Delta G_{298} = -19,11$ ккал для потенциалобразующего процесса CaO + TiO₂ = CaTiO₃ и к $\Delta H = -18,86$ ккал, что дает $\Delta H_f, 298 = -396,2$ ккал/моль.

В ²⁶⁸ измерена э. д. с. гальванического элемента Pt, CaTiO₃, CaO, TiO_{0,5}||ThO₂+La₂O₃||M, MO, Pt, где M=Fe или Nb, в интервале от 1180 до 1290 К. Из данных для реакции 0,667 CaO+0,667 TiO_{0,5}+MO=0,667 CaTiO₃+M авторы вычислили с использованием литературных данных по термодинамическим функциям ΔH_f (CaTiO₃)=−398 ккал/моль. Эта величина может иметь значительную погрешность, так как в расчет вводится много данных в широком температурном интервале.

Ca₂TiO₄. В работе ²⁸⁶ методами сравнительного расчета проведены вычисления ΔH_f и S (Ca₂TiO₄). Входные данные, использованные для расчета, не согласованы между собой, поэтому ценность расчета сомнительна.

Ca₃Ti₂O₇. В ²⁶⁹ определена теплота растворения смеси окислов и Ca₃Ti₂O₇ и получено ΔH_f (Ca₃Ti₂O₇)=−943,8 ккал/моль. С учетом выбранного значения S_{298} (Ca₃Ti₂O₇) получаем $\Delta G_{f,298}$ =−896,1 ккал/моль. Погрешности в ΔH и ΔG не превышают 1 ккал.

3. Титанаты стронция

Термодинамические свойства SrTiO₃ рассмотрены в обзоре ²⁷⁴. Выбраны значения $\Delta H_{f,298}$ =−402,4 ккал/моль и $\Delta G_{f,298}$ =−382,3 ккал/моль; погрешности не превышают 0,5 ккал/моль.

Sr₂TiO₄. В ²⁶⁵ для ΔH_f (Sr₂TiO₄) из окислов получено −37,85±0,25 ккал, что приводит к $\Delta H_{f,298}$ Sr₂TiO₄=−552,2 ккал/моль. Используя S_{298} =38,0 э. е., получаем $\Delta G_{f,298}$ =−524,6 ккал/моль. Погрешности в ΔH и ΔG не превышают 2 ккал/моль.

4. Титанаты бария

Термодинамические свойства BaTiO₃ рассмотрены в ²⁷⁴. Выбраны значения $\Delta H_{f,298}$ =−395,2 ккал/моль и $\Delta G_{f,298}$ =−374,3 ккал/моль; погрешности не превышают 0,5 ккал/моль.

Ba₂TiO₄. По данным ²⁶⁵ для ΔH_f из окислов получено ΔH =−45,7±0,3 ккал. С использованием принятых для BaO и TiO₂ значений ΔH_f это приводит к $\Delta H_{f,298}$ (Ba₂TiO₄)=−533,3 ккал/моль и $\Delta G_{f,298}$ =−507,0 ккал/моль. Погрешности не превышают 2 ккал/моль.

0,543 BaTiO₃·0,457 SrTiO₃. В ²⁶⁵ приведены данные по ΔH_f твердого раствора $\Delta H_{f,298}$ =−397,9 ккал/моль. С учетом выбранного в данном обзоре значения S_{298} величина $\Delta G_{f,298}$ =−377,7 ккал/моль; погрешности в ΔH и ΔG не превышают 2 ккал/моль.

BaSrTiO₄. В ²⁶⁵ для $\Delta H_{f,298}$ (BaSrTiO₄) из простых веществ рекомендовано значение −540,2 ккал/моль. С учетом принятого в данном обзоре значения S_{298} получено $\Delta G_{f,298}$ =−514,2 ккал/моль, погрешности не превышают 2 ккал/моль.

5. Цирконат кальция

Значение ΔH_f (CaZrO₃) определено в ²⁷⁰ по теплоте сгорания таблетированной смеси CaCO₃, ZrO₂ и сажи. Для реакции CaCO₃+ZrO₂=CaZrO₃+CO₂ получено ΔH =35,2±0,2 ккал; сгорание проходило на 85 %. Опытные данные пересчитаны с использованием ΔH_f (CaCO₃)=−288,46 ккал/моль, ΔH_f (CO₂)=−94,05 ккал/моль и ΔH_f (ZrO₂)=−263,04 ккал/моль; получено $\Delta H_{f,298}$ CaZrO₃=−422,3 ккал/моль. Погрешность определяется главным образом, ошибкой, вносимой неполнотой

той прохождения калориметрической реакции и не превышает 2 ккал/моль.

В ²⁸⁷ проведено определение теплоты сгорания смеси $\text{CaO} + \text{Zr}$ в бомбе при давлении O_2 , равном 25 ат. В ²⁸⁷ вычислено $\Delta H_f(\text{CaZrO}_3) = -400,3$ ккал/моль и указано, что эта величина хорошо согласуется с данными ²⁷⁰ $\Delta H_f = -398$ ккал/моль. Однако значение -398 ккал/моль относится не к ΔH_f , а к $\Delta G_f(\text{CaZrO}_3)$, так что вывод, сделанный автором ²⁸⁷, не соответствует действительности.

6. Цирконат стронция

Величина $\Delta H_f(\text{SrZrO}_3)$ определена в ²⁷⁰ по реакции сгорания смеси SrCO_3 , ZrO_2 и сажи; реакция проходила на 95%, $\Delta H = 38,2 \pm 0,2$ ккал. Пересчет этого значения с использованием $\Delta H_{f, 298}(\text{SrCO}_3) = -294,5$ ккал/моль приводит к $\Delta H_{f, 298}(\text{SrZrO}_3) = -425,3$ ккал/моль. В ²⁷¹ определена э.д.с. гальванического элемента $\text{O}_2, \text{Pt}|\text{SrO}, \text{SrF}_2\text{||CaF}_2\text{||SrZrO}_3, \text{ZrO}_2, \text{SrF}_2|\text{Pt}, \text{O}_2$, в котором протекает потенциалобразующая реакция $\text{SrO} + \text{ZrO}_2 \rightarrow \text{SrZrO}_3$ при 1180—1370 К. Была вычислена $\Delta H_f(\text{SrZrO}_3)$ из окислов $\Delta H = -18,6 \pm 1,5$ ккал, что приводит к $\Delta H_f(\text{SrZrO}_3) = -426$ ккал/моль (из элементов) в хорошем согласии с термохимической величиной. Однако в ²⁷¹ использовали не опытные, а оценочные данные по термодинамическим функциям SrZrO_3 , приняв их равными соответствующим величинам для SrTiO_3 . Поэтому основой выбора $\Delta H_f(\text{SrZrO}_3)$ следует признать данные ²⁷⁰. Принимаются для SrZrO_3 значения $\Delta H_{f, 298} = -425,3$ ккал/моль и $\Delta G_{f, 298} = -405,0$ ккал/моль. Погрешности не превышают 1 ккал.

7. Цирконат бария

Теплота реакции $\text{BaCO}_3 + \text{ZrO}_2 \rightarrow \text{BaZrO}_3 + \text{CO}_2$ измерена в ²⁷³ в тех же условиях, что и теплота сгорания SrCO_3 . Пересчет данных ²⁷³ с учетом принятых значений ΔH_f окислов и энтропий приводит к $\Delta H_{f, 298} = -425,3 \pm 2$ ккал/моль и $\Delta G_{298} = -405,0 \pm 2$ ккал/моль. В ²⁸⁸ методом э.д.с. с использованием F-ионного электролита определены теплоты реакций $\text{Ba}_3\text{Al}_2\text{O}_6 + 2\text{ZrO}_2 \rightarrow \text{BaAl}_2\text{O}_4 + 2\text{BaZrO}_3$ и $\text{ZrO}_2 + \text{BaF}_2 + \text{CaO} \rightarrow \text{BaZrO}_3 + \text{CaF}_2$ при 980—1120 К. В ²⁸⁸ вычислено $\Delta H_f(\text{BaZrO}_3) = -423,4 \pm 2,6$ ккал/моль. Эта величина совпадает с ΔH_f , полученной термохимическим методом.

Теплоты образования CaHfO_3 и SrHfO_3 не определялись. В ²⁸⁹ приведены оценочные значения ΔH_f гафната, вычисленные по уравнению $\Delta H_f(\text{MHfO}_3) = 1,001 \Delta H_f(\text{MSiO}_3) - 34,2$ (ккал/моль) и находящиеся в пределах 1% в согласии с данными ²⁷² для BaHfO_3 .

8. Гафнат бария

В ²⁷² определена теплота сгорания смеси BaCO_3 , HfO_2 и сажи. Для реакции $\text{BaCO}_3 + \text{HfO}_2 \rightarrow \text{BaHfO}_3 + \text{CO}_2$ получено $\Delta H = 32,3 \pm 0,8$ ккал; реакция проходила на 97%. В продуктах реакции отсутствовала BaO , что указывает на стабильность BaCO_3 в ходе калориметрического опыта. Пересчет данных ²⁷² приводит к $\Delta H_{f, 298}(\text{BaHfO}_3) = -431,5$ ккал/моль. Принимая $\Delta S_f(\text{BaZrO}_3) \approx \Delta S_f(\text{BaHfO}_3) = -68$ э. е. при образовании из элементов, можно оценить $\Delta G_{f, 298}(\text{BaHfO}_3) = -411$ ккал/моль. Погрешности в ΔH и ΔG не превышают 2 ккал/моль.

Выбранные в обзоре значения термодинамических констант сведены в табл. 3

V. ОБСУЖДЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПЕРОВСКИТОВ

Структура первовскита ABO_3 , где А — щелочноземельный элемент, В — элемент подгруппы титана, является очень распространенной среди рассматриваемых соединений. Лишь MgTiO_3 принадлежит к другому структурному типу ильменита, остальные метатитанаты являются первовскитами. По Гольдшмидту, переход одной структуры в другую опреде-

ТАБЛИЦА 3

Принятые значения $\Delta H_{f, 298}$, $\Delta G_{f, 298}$, $H_{298} - H_0$, S_{298} и $C_{p, 298}$ титанатов, цирконатов и гафнитов щелочноземельных металлов

Вещество	$\Delta H_{f, 298}$, кал/моль	$\Delta G_{f, 298}$, кал/моль	$H_{298} - H_0$, кал/моль	S_{298} , э. е.	$C_{p, 298}$, кал/моль·К
MgTiO_3	$-375,7 \pm 0,3$	$-354,6 \pm 0,3$	3240 ± 20	$17,82 \pm 10$	$21,96 \pm 0,03$
MgTi_2O_5	$-599,2 \pm 0,7$	$-566,2 \pm 0,7$	5360 ± 40	$34,2$	$35,15 \pm 0,05$
MgTi_2O_5	—	$-567,5$	—	$32,4$	—
Mg_2TiO_4	$-517,2 \pm 0,5$	$-493,8 \pm 0,5$	4500 ± 30	$27,5$	$30,76 \pm 0,02$
CaTiO_3	$-396,7 \pm 0,5$	$-376,3 \pm 0,5$	3800 ± 20	$22,38 \pm 0,10$	$23,34 \pm 0,05$
$\text{Ca}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$	$-943,8 \pm 1$	$-896,1 \pm 1$	9420 ± 70	$56,1 \pm 0,4$	$57,20 \pm 0,05$
SrTiO_3	$-402,4 \pm 0,5$	$-382,3 \pm 0,5$	4120 ± 40	$26,0 \pm 0,2$	$23,54 \pm 0,02$
Sr_2TiO_4	$-552,2 \pm 2$	$-524,6 \pm 2$	6060 ± 60	$38,0 \pm 0,3$	$34,34 \pm 0,03$
BaTiO_3	$-395,2 \pm 0,5$	$-374,3 \pm 0,5$	4230 ± 40	$25,8 \pm 0,2$	$24,49 \pm 0,02$
Ba_2TiO_4	$-533,3 \pm 2$	$-507,0 \pm 2$	6840 ± 60	$47,0 \pm 0,5$	$36,48 \pm 0,10$
BaSrTiO_4	$-540,2 \pm 2$	$-514,2 \pm 2$	6480 ± 60	$45,8 \pm 0,4$	$34,95 \pm 0,10$
CaZrO_3	$-422,3 \pm 2$	$-401,7 \pm 2$	3990 ± 40	$23,9 \pm 0,2$	$23,88 \pm 0,02$
SrZrO_3	$-425,3 \pm 1$	$-405,0 \pm 1$	4360 ± 40	$27,5 \pm 0,2$	$24,71 \pm 0,02$
BaZrO_3	$-425,3 \pm 2$	$-405,0 \pm 2$	4515 ± 40	$29,8 \pm 0,2$	$24,31 \pm 0,02$
CaHfO_3	—	—	—	$25,9^*$	—
SrHfO_3	—	—	—	$29,6^*$	—
BaHfO_3	$-431,5 \pm 2$	-411 ± 2	—	$31,8^*$	—
$\text{Ba}_{0,543}\text{Sr}_{0,457}\text{TiO}_3$	$-397,9 \pm 2$	$-377,7 \pm 2$	4210 ± 40	$27,4 \pm 0,2$	$23,98 \pm 0,02$

* Оценки.

ляется величиной толерантного фактора $t = (R(\text{A}) + R(\text{O}))\sqrt{2}(R(\text{B}) + R(\text{O}))$, где $R(\text{A})$, $R(\text{B})$ и $R(\text{O})$ — радиусы ионов элементов и кислорода. В структуре первовскита имеются два типа координационных кислородных полиэдров — икосаэдр с координационным числом (к. ч.) 12 и октаэдр с к. ч. 6. Большой ион щелочноземельного элемента располагается в икосаэдре, ион B^{4+} в октаэдре. Перовскитная структура существует при $0,8 < t < 1,0$, и при $t = 1$ она является идеальной и отвечает плотным контактам ионов А и В с ионами кислорода. При других значениях t возникают искажения идеальной структуры. Структура ильменита появляется при $t < 0,8$ и характеризуется октаэдрической координацией ионов O^{2-} вокруг катионов. Случай $t < 1$ отвечает свободному размещению катионов типа А, а случай $t > 1$ — свободному размещению катионов типа В в координационном полизэдре²⁷⁷.

Представляет интерес анализ термодинамических соотношений при формировании икосаэдра с к. ч. 12 вокруг большого катиона. Известны соединения типа ABO_3 , которые могут существовать в обеих полиморфных модификациях — ильменита и первовскита, например, CdTiO_3 . Можно поставить вопрос об энергетических соотношениях, определяющих связи металлов — кислород в октаэдре и икосаэдре. Согласно концепциям и опытному материалу кристаллохимии, в близких по характеру соединениях существуют определенные расстояния металлов — кислород, постоянные для данного к. ч. Рассмотрим возможность использо-

вания теплоты атомизации ΔH_a окислов $(MO_i)_k$ в случаях к. ч. = 6 и к. ч. = 12 для оценки энергетики координационных полиэдров.

По определению, $\Delta H_a[(MO_i)_k] = \Delta H_a(M) + i/2D(O_2) - \Delta H_f[(MO_i)_k]$, где $\Delta H_a(M)$ — теплота сублимации металла, $D(O_2)$ — энергия диссоциации O_2 , $\Delta H_f[(MO_i)_k]$ — теплота образования окисла MO_i при к. ч. 6 или 12. Рассмотрим отношение $E_k = \Delta H_a[(MO_i)_k]/k$, где k — координационное число, характеризующее энергию единичной связи в координационном полигоне, и величину $A_k = E_k/R_k$, где R_k — характеристическое расстояние $M-O$ в этом полигоне. Удобно выразить термохимические величины в ккал, а расстояния в Å. Характеристические расстояния систематизированы в²⁵, а термохимические величины взяты из настоящего обзора и из². В окислах MgO , CaO , SrO , BaO , CdO катионы при стандартных условиях находятся в октаэдрической координации ионов O^{2-} , к. ч. равно 6. В TiO_2 (рутил) ион Ti^{4+} также имеет к. ч. 6, а Zr^{4+} и Hf^{4+} в MO_2 имеют редко встречающиеся к. ч. 7²⁷. При образовании метатитанатов из окислов возможно изменение к. ч. только для M^{2+} , а координационный полигон у Ti остается прежним. При образовании метацирконатов и метаграфнатов кислородные полигоны меняются у обоих катионов.

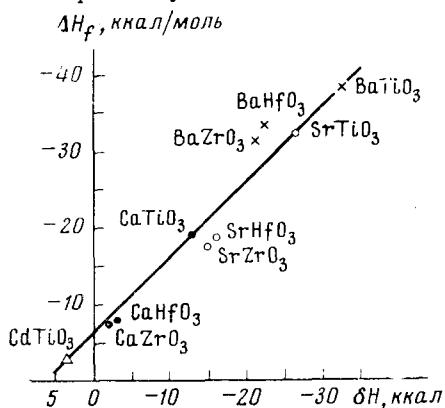
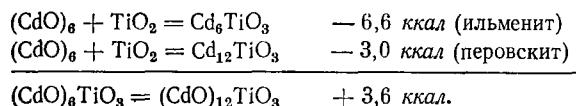


Рис. 1. Зависимость теплоты образования первовскитов из окислов ΔH_f от энергии катионных переходов δH

Перовскитная менее устойчива на 3,6 ккал. На основе следующего термохимического цикла можно оценить энергию предпочтения иона к икосаэдрической координации



Индексами 6 и 12 указаны к. ч. иона Cd^{2+} . В этом приближении энергия предпочтения Cd^{2+} к икосаэдрической координации составит 3,6 ккал/г-ион.

Для оценки энергии предпочтения других ионов предположим, что для реакции образования гипотетического ильменита — титаната $ATiO_3$ без изменения к. ч. иона A величина ΔH_f из окислов равна —6 ккал/моль, в соответствии со средним значением для реально существующих ильменитов. Тогда энергия предпочтения этих ионов к икосаэдрической координации в первовскитах выразится уравнением $\epsilon = \Delta H_f + 6$ (ккал), где ΔH_f — теплота образования из окислов в стандартном состоянии. С использованием ΔH_f окислов и титанатов получаем следующие энергии предпочтения ϵ для некоторых двухзарядных катионов:

Катион	Ca^{2+}	Sr^{2+}	Ba^{2+}	Cd^{2+}
ϵ , ккал/г-ион	— 13,3	— 26,4	— 32,6	+ 3,6

Исходя из определенных величин ε , можно рассчитать $\Delta H_a(\text{MO})_{12}$ в гипотетической координации с к. ч. 12, а затем найти величину E_{12} , характеризующую энергию единичной связи $\text{M}-\text{O}$ в икосаэдре и сравнить ее с E_6 для окисла в стандартном состоянии (табл. 4).

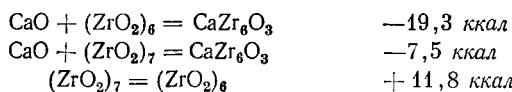
Переход иона щелочноземельного металла в икосаэдр приводит к существенному выравниванию энергии единичной связи — среднее значение $22,32 \pm 0,09$ ккал/связь или $\pm 0,4\%$, в то время как различие в E_6 достигает 8%.

При образовании метацирконатов и метагафнитов Ca, Sr и Ba происходит изменение к. ч. обоих катионов. При этом теплоты образования из окислов оказываются значительно меньшими, чем для соответствующих титанатов. Очевидно, что это связано с затратой энергии при переходе ионов Zr^{4+} и Hf^{4+} из полиэдров с к. ч. 7 в окислах в октаэдре в

ТАБЛИЦА 4
Теплоты атомизации и энергии единичной связи $\text{M}-\text{O}$ в октаэдре и икосаэдре

Катион в MTiO_3	$\Delta H_a(\text{MO})_6$ ккал/моль	$\Delta H_a(\text{MO})_{12}$, ккал/моль	E_6 , ккал/связь	E_{12} , ккал/связь	A_6/A_{12}	R_{12}/R_6
Ca^{2+}	253,9	267,2	42,32	22,27	2,177	1,146
Sr^{2+}	243,0	269,4	40,50	22,45	1,997	1,107
Ba^{2+}	234,3	266,9	39,05	22,24	1,909	1,087

перовскитах. Предполагая, что энергия предпочтения ионов Ca^{2+} , Sr^{2+} и Ba^{2+} к икосаэдрической координации из исходных октаэдров постоянны, можно определить энергию перехода Zr^{4+} и Hf^{4+} в октаэдрическую координацию из координации с к. ч. 7, характерной для их двуокисей. Предположим, что для цирконатов и гафнитов теплоты образования из АО и гипотетического окисла MO_2 с к. ч. 6 равны ΔH_f , соответствующих титанатов, при образовании которых не происходит изменения к. ч. иона B^{4+} . Тогда имеем, например, для CaZrO_3 следующий термохимический цикл:



Аналогичным расчетом вычислены энергии переходов ионов Zr^{4+} и Hf^{4+} для других соединений:

Катион в перовските	Ca^{2+}	Sr^{2+}	Ba^{2+}
$\varepsilon(\text{Zr}^{4+})$, ккал/г-ион	11,8	14,8	7,3
$\varepsilon(\text{Hf}^{4+})$, ккал/г-ион	11,7	13,7	5,2

Несмотря на некоторые различия в величинах $\varepsilon(\text{B}^{4+})$, вызванные самим характером приближенных расчетов, мы считаем возможным усреднить эти значения, что приводит к $\varepsilon(\text{Zr}^{4+}) = 11$ ккал/г-ион и $\varepsilon(\text{Hf}^{4+}) = 10$ ккал/г-ион с возможной погрешностью ± 3 ккал/г-ион.

Таким образом, можно утверждать, что теплота образования ABO_3 перовскита из окислов зависит от энергии катионных переходов, вызванных изменением координации ионов кислорода вокруг катионов металла. На рис. 2 представлена линейная зависимость ΔH_f от величины δH — суммы энергий катионных переходов при образовании перовскитов.

ТАБЛИЦА 5

Термохимические и кристаллохимические свойства перовскитов

Перовскит	ΔH_f , ккал/моль	ΔS_f , э. е.	t	Перовскит	ΔH_f , ккал/моль	ΔS_f , э. е.	t
	из окислов	из окислов			из окислов	из окислов	
CaTiO_3	-19,3	1,25	0,968	SrHfO_3	-18,7	-	0,938
CaZrO_3	-7,5	2,76	0,917	BaTiO_3	-38,6	-3,47	1,056
CaHfO_3	-7,7	-	0,922	BaZrO_3	-31,3	0,52	1,001
SrTiO_3	-32,4	0,72	0,985	BaHfO_3	-33,4	-	1,006
SrZrO_3	-17,6	2,21	0,934	CdTiO_3	3,6	1,75	0,954

Наряду с энталпийей образования из окислов, важным термодинамическим параметром является изменение энтропии при образовании перовскитов. В табл. 5 сведены значения ΔH_f , ΔS_f и t для ряда соединений. Большинство из них характеризуется значениями $t < 1$, отвечающими свободному размещению крупных катионов в икосаэдрах. Титанаты следует рассматривать отдельно от цирконатов, поскольку изменения к. ч. Ti не происходит (см. рис. 2). При переходе от CaTiO_3 ($t < 1$) к BaTiO_3 ($t > 1$) значение ΔS_f для образования из окислов меняет знак, становясь отрицательной величиной. Тенденция к уменьшению энтропии образования из окислов также наблюдается в группе цирконатов от CaZrO_3 к BaZrO_3 . По мере перехода в область $t > 1$ возрастает жесткость связей М—О в икосаэдрах. Это приводит к большей упорядоченности, ограничению возможности перемещения крупного иона в икосаэдре и уменьшению энтропии образования из окислов. В цирконатах Ca, Sr и Ba свобода размещения крупных катионов возрастает от Ba к Ca, и в этом же направлении возрастает ΔS_f . По-видимому, следует ожидать подобной зависимости и для метагафнитов этих элементов, энтропии которых до настоящего времени экспериментально не определялись. Следует отметить, что значения толерантного фактора t в сильной степени зависят от выбора системы ионных радиусов. Нам представлялось целесообразным выбрать систему Шеннона и Прюитта²⁷⁵, которая является наиболее детализированной, учитывающей не только степень окисления иона и координационное число, но и спиновое состояние иона.

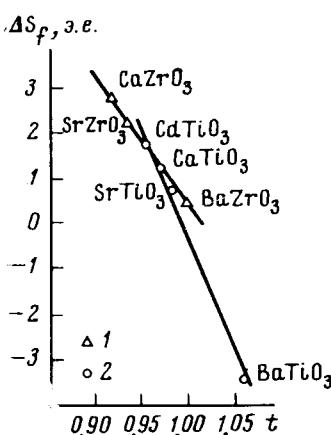


Рис. 2. Зависимость энтропии образования перовскитов из окислов ΔS_f от толерантного фактора для титанатов (1) и цирконатов (2)

Титанаты следует рассматривать отдельно от цирконатов, поскольку изменения к. ч. Ti не происходит (см. рис. 2). При переходе от CaTiO_3 ($t < 1$) к BaTiO_3 ($t > 1$) значение ΔS_f для образования из окислов меняет знак, становясь отрицательной величиной. Тенденция к уменьшению энтропии образования из окислов также наблюдается в группе цирконатов от CaZrO_3 к BaZrO_3 . По мере перехода в область $t > 1$ возрастает жесткость связей М—О в икосаэдрах. Это приводит к большей упорядоченности, ограничению возможности перемещения крупного иона в икосаэдре и уменьшению энтропии образования из окислов. В цирконатах Ca, Sr и Ba свобода размещения крупных катионов возрастает от Ba к Ca, и в этом же направлении возрастает ΔS_f . По-видимому, следует ожидать подобной зависимости и для метагафнитов этих элементов, энтропии которых до настоящего времени экспериментально не определялись. Следует отметить, что значения толерантного фактора t в сильной степени зависят от выбора системы ионных радиусов. Нам представлялось целесообразным выбрать систему Шеннона и Прюитта²⁷⁵, которая является наиболее детализированной, учитывающей не только степень окисления иона и координационное число, но и спиновое состояние иона.

ЛИТЕРАТУРА

1. Термодинамические свойства индивидуальных веществ, Справочник ред. В. П. Глушко, Изд-во АН СССР, М., 1962.
2. Термические константы веществ, Справочник, ред. В. П. Глушко, Изд-во АН СССР, М., 1965.
3. JANAF Thermochemical Tables, Second Edition, Washington, 1971.
4. Technical Note 270 — Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties, NBS, Washington, 1965.
5. C. H. Shomate, J. Am. Chem. Soc., 68, 964 (1946).
6. B. F. Naylor, O. A. Cook, Там же, 68, 1003 (1946).

7. S. S. Todd, Там же, 74, 4669 (1952).
8. R. L. Orr, J. P. Coughlin, Там же, 74, 3186 (1952).
9. Selected values of chemical thermodynamic properties. Circular of NBS 500, US Government Printing Office, Washington, 1952.
10. E. G. King, J. Am. Chem. Soc., 77, 2150 (1955).
11. H. Gränicher, Helv. Phys. Acta, 29, 210 (1956).
12. K. A. Müller, Там же, 31, 173 (1958).
13. K. A. Müller, Phys. Rev. Letters, 2, 341 (1959).
14. E. S. Kirkpatrick, K. A. Müller, Phys. Rev., 135, A86 (1964).
15. K. A. Müller, W. Berlinguer, F. Waldner, Phys. Rev. Letters, 21, 814 (1968).
16. K. A. Müller, W. Berlinguer, J. C. Slonczewski, Там же, 25, 734 (1970).
17. K. A. Müller, W. Berlinguer, Там же, 26, 13 (1971).
18. Th. von Waldkirch, K. A. Müller, W. Berlinguer, Helv. Phys. Acta, 45, 866 (1972).
19. L. Riman, G. A. De Mars, Phys. Rev., 127, 702 (1962).
20. H. Unoki, T. Sakudo, J. Phys. Soc. Japan, 23, 546 (1967).
21. H. Unoki, T. Sakudo, Phys. Letters, 32A, 368 (1970).
22. R. S. Krogstad, F. W. Lytle, R. W. Moss, E. B. Moore, Bull. Am. Phys. Soc., 8, 470 (1963).
23. F. W. Lytle, J. Appl. Phys., 35, 2212 (1964).
24. C. B. Богданов, А. М. Кастанова, К. В. Киселева, Изв. АН СССР, сер. физ., 29, 896 (1965).
25. E. Savaguchi, A. Kikuchi, Y. Kodera, J. Phys. Soc. Japan, 18, 459 (1963).
26. B. Alefeld, Z. Phys., 222, 155 (1969).
27. R. A. Cowley, Phys. Rev., 134, A981 (1964).
28. R. A. Cowley, W. J. L. Buyers, G. Dolling, Solid State Communs., 7, 181 (1969).
29. G. Shirane, Y. Yamada, Phys. Rev., 177, 858 (1969).
30. T. Riste, E. J. Samuelsen, K. Otnes, J. Feder, Solid State Communs., 9, 1455 (1971).
31. S. M. Shapiro, J. D. Axe, G. Shirane, Phys. Rev., B6, 4332 (1972).
32. D. C. O'Shea, R. V. Kolluri, H. Z. Gummins, Solid State Communs., 5, 241 (1967).
33. P. A. Fleury, J. F. Scott, J. M. Worlock, Phys. Rev. Letters, 21, 16 (1968).
34. R. O. Bell, G. Rupprecht, Phys. Rev., 125, 1915 (1962).
35. R. O. Bell, G. Rupprecht, Bull. Am. Phys. Soc., 7, 7 (1962).
36. R. S. Krogstad, R. W. Moss, Там же, 7, 192 (1962).
37. R. O. Bell, G. Rupprecht, Phys. Rev., 129, 90 (1963).
38. W. Kaiser, R. Zurek, Phys. Letters, 23, 668 (1966).
39. G. Schmidt, Czechosl. J. Phys., B16, 385 (1966).
40. C. K. Jones, J. K. Hulm, Phys. Letters, 26A, 182 (1968).
41. R. Nava, R. Callarotti, H. Ceva, A. Martinet, Там же, 28A, 456 (1968).
42. B. Berre, K. Fossheim, K. A. Müller, Phys. Rev. Letters, 23, 589 (1969).
43. J. M. Courdille, J. Dumas, Solid State Communs., 7, 1623 (1969).
44. D. W. Deis, J. K. Hulm, C. K. Jones, Bull. Am. Phys. Soc., 14, 61 (1969).
45. R. Nava, R. Callarotti, H. Ceva, A. Martinet, Phys. Rev., 188, 1456 (1969).
46. D. W. Deis, M. Ashkin, J. K. Hulm, C. K. Jones, Bull. Am. Phys. Soc., 15, 102 (1970).
47. B. Luthi, T. J. Moran, Phys. Rev., B2, 1211 (1970).
48. W. Rehwald, Solid State Communs., 8, 607 (1970).
49. W. Rehwald, Там же, 8, 1483 (1970).
50. J. C. Slonczewski, H. Thomas, Phys. Rev., B1, 3599 (1970).
51. G. Sorge, E. Hegenbarth, G. Schmidt, Phys. Status Solidi, 37, 599 (1970).
52. И. М. Бузин, И. В. Иванов, А. И. Коробов, В. И. Левцов, Изв. АН СССР, сер. физ., 35, 1865 (1971).
53. И. М. Бузин, И. В. Иванов, Е. И. Рукин, В. Ф. Чупраков, Физ. тв. тела, 14, 2053 (1972).
54. L. Riman, J. L. Parsons, Solid State Communs., 5, 387 (1967).
55. R. F. Schaufle, M. J. Weber, J. Chem. Phys., 46, 2859 (1967).
56. W. G. Nilsen, J. G. Skinner, Там же, 48, 2240 (1968).
57. P. A. Fleury, J. M. Worlock, Phys. Rev., 174, 613 (1968).
58. L. S. Wall, M. Rokni, A. L. Schawlow, Solid State Communs., 9, 573 (1971).
59. M. Rokni, L. S. Wall, J. Chem. Phys., 55, 435 (1971).
60. M. J. Weber, R. R. Allen, Там же, 38, 726 (1963).
61. M. B. Salamon, P. R. Garnier, B. Golding, E. Buehler, J. Phys. Chem. Solids, 35, 851 (1974).
62. D. Itschner, H. Gränicher, Helv. Phys. Acta, 37, 624 (1964).
63. O. N. Tufte, E. L. Stelzer, Phys. Rev., 141, 675 (1966).
64. G. Rupprecht, W. H. Winter, Там же, 155, 1019 (1967).
65. T. Sakudo, H. Unoki, Phys. Rev. Letters, 26, 851 (1971).
66. Б. А. Струков, Т. Л. Скоморохова, М. В. Рождественская, Кристаллография, 17, 1256 (1972).

67. B. Golding, Phys. Rev. Letters, 25, 1439 (1970).
68. К. С. Александров, В. И. Зиненко, Л. М. Рещикова, Б. В. Безносиков, Л. А. Позднякова, Изв. АН СССР, сер. физ., 35, 1820 (1971).
69. P. R. Garnier, Phys. Letters, A35, 413 (1971).
70. Л. М. Рещикова, Автoreферат канд. дисс., Ин-т физики СО АН СССР, Красноярск, 1970.
71. A. S. Barker, M. Tinkham, Phys. Rev., 125, 1527 (1962).
72. A. S. Barker, Там же, 145, 391 (1966).
73. H. Thomas, K. A. Müller, Phys. Rev. Letters, 21, 1256 (1968).
74. B. Pietrass, E. Hegenbarth, Phys. Status Solidi, 34, K119 (1969).
75. E. Pytte, J. Feder, Phys. Rev., 187, 1077 (1969).
76. M. Capizzi, A. Frova, Phys. Rev. Letters, 25, 1298 (1970).
77. M. Capizzi, A. Frova, Solid State Commun., 10, 979 (1972).
78. M. Capizzi, A. Frova, Phys. Rev. Letters, 29, 1741 (1972).
79. K. W. Blazey, Там же, 27, 146 (1971).
80. B. Pietrass, Phys. Status Solidi (b), 47, 495 (1971).
81. L. F. Mattheiss, Phys. Rev., B6, 4740 (1972).
82. D. Redfield, W. J. Burke, Phys. Rev. Letters, 28, 435 (1972).
83. Th. von Waldkirch, K. A. Müller, W. Berlinger, Phys. Rev., B7, 1052 (1973).
84. R. A. Cowley, A. D. Bruce, J. Phys., C: Solid State Phys., 6, L191 (1973).
85. J. K. Hulm, Proc. Phys. Soc., 63, 1184 (1950).
86. T. Mitsui, W. B. Westphal, Phys. Rev., 124, 1354 (1961).
87. D. Redfield, W. J. Burke, Там же, B6, 3104 (1972).
88. D. J. Taylor, W. D. Seward, Bull. Am. Phys. Soc., 15, 1624 (1970).
89. H. E. Weaver, J. Phys. Chem. Solids, 11, 274 (1959).
90. H. Unoki, T. Sakudo, J. Phys. Soc. Japan, Suppl., 28, 125 (1970).
91. M. A. Saiti, L. E. Cross, Phys. Rev., B2, 677 (1970).
92. E. Sawaguchi, A. Kikuchi, Y. Kodera, J. Phys. Soc. Japan, 17, 1666 (1962).
93. E. Hegenbarth, Phys. Status Solidi, 6, 333 (1964).
94. G. Rupprecht, R. O. Bell, Phys. Rev., 135, A748 (1964).
95. R. C. Neville, B. Hoeneisen, C. A. Mead, J. Appl. Phys., 43, 2124 (1972).
96. R. A. Cowley, Phys. Rev. Letters, 9, 159 (1962).
97. W. I. Dobrow, R. F. Vieth, M. E. Browne, Phys. Rev., 115, 79 (1959).
98. G. Sorge, E. Hegenbarth, Phys. Status Solidi, 33, K79 (1969).
99. J. F. Schooley, W. R. Hosler, M. L. Cohen, Phys. Rev. Letters, 12, 474 (1964).
100. J. F. Schooley, W. R. Hosler, E. Ambler, J. D. Becker, M. L. Cohen, C. S. Koonce, Там же, 14, 305 (1965).
101. C. S. Koonce, M. L. Cohen, J. F. Schooley, W. R. Hosler, E. R. Pfeiffer, Phys. Rev., 163, 380 (1967).
102. E. R. Pfeiffer, J. F. Schooley, Phys. Rev. Letters, 19, 783 (1967).
103. E. R. Pfeiffer, J. F. Schooley, Phys. Letters, 29A, 589 (1969).
104. E. R. Pfeiffer, J. E. Schooley, J. Low Temp. Phys., 2, 332 (1970).
105. E. Ambler, J. H. Colwell, W. R. Hosler, J. F. Schooley, Phys. Rev., 148, 280 (1966).
106. N. E. Phillips, J. C. Ho, D. P. Woody, J. K. Hulm, C. K. Jones, Phys. Letters, 29A, 356 (1969).
107. S. S. Todd, R. E. Lorenson, J. Am. Chem. Soc., 74, 2043 (1952).
108. J. P. Couglin, R. L. Orr, Там же, 75, 530 (1953).
109. P. S. Narayanan, K. Vedam, Z. Phys., 163, 158 (1961).
110. N. E. Phillips, B. B. Triplet, R. D. Clear, H. E. Simon, J. K. Hulm, C. K. Jones, R. Mazelsky, Physica (Utrecht), 55, 571 (1971).
111. S. S. Todd, R. E. Lorenson, J. Am. Chem. Soc., 74, 3764 (1952).
112. В. М. Гинзбург, Ж. эксп. и теор. физики, 19, 36 (1949).
113. В. М. Гинзбург, Там же, 15, 739 (1945).
114. A. F. Devonshire, Phil. Mag., 40, 1040 (1949).
115. Л. П. Холоденко, Ж. эксп. и теор. физики, 31, 244 (1956).
116. Ф. В. Рузин, Тр. Донецкого Политехн. института, сер. физ.-мат., 49, № 1, 117 (1962).
117. H. A. Рой, ДАН СССР, 81, 545 (1951).
118. W. Käenzig, N. Maikoff, Helv. Phys. Acta, 24, 343 (1951).
119. L. E. Cross, Phil. Mag., 44, 1161 (1953).
120. M. E. Drougard, D. R. Young, Phys. Rev., 95, 1152 (1954).
121. S. Roberts, Там же, 85, 925 (1952).
122. H. Blattner, W. Merz, Helv. Phys. Acta, 21, 210 (1948).
123. H. Blattner, W. Käenzig, W. Merz, Там же, 22, 35 (1949).
124. J. Fousek, Časop. pestov. fys., 3, 332 (1953).
125. L. Eyraud, J.-L. Petit, M. Fétiveau, J. Chim. phys. et phys.-chim. biol., 59, 463 (1962).
126. G. A. Samara, Phys. Rev., 151, 378 (1966).
127. J. Klimowski, Bull. Soc. amis sci. et letters, Poznan, 13, 59 (1964).

128. *J. Hatta, A. Ikushima*, Phys. Letters, *A40*, 235 (1972).
129. *S. Roberts*, Phys. Rev., *71*, 890 (1947).
130. *H. D. Megaw*, Trans. Faraday Soc., *42A*, 224 (1946).
131. *P. W. Forsbergh*, Phys. Rev., *76*, 1187 (1949).
132. *Г. Г. Леонидова, Т. Р. Волк*, Физ. тв. тела, *7*, 3344 (1965).
133. *В. А. Соколов, Н. Е. Шмидт*, Изв. сектора физ.-хим. анализа ИОНХ АН СССР, *19*, 281 (1949).
134. *В. В. Демьянин*, Изв. АН СССР, неорган. материалы, *9*, 404 (1973).
135. *A. Hippel*, Rev. Modern Phys., *22*, 221 (1950).
136. *W. J. Merz*, Phys. Rev., *78*, 52 (1950).
137. *B. Wul*, Nature, *156*, 480 (1945).
138. *Б. М. Вул, И. Гольдман*, ДАН СССР, *49*, 179 (1945).
139. *P. R. Coursey, K. G. Brand*, Nature, *157*, 297 (1946).
140. *B. M. Wul*, J. Phys., *10*, 64, 95 (1946).
141. *Б. М. Вул*, Электричество, *1946*, № 3, 12.
142. *D. F. Rushman, M. A. Strivens*, Trans. Faraday Soc., *42A*, 231 (1946).
143. *A. von Hippel, R. G. Breckenridge, F. G. Chesley, L. Tisza*, Ind. Eng. Chem., *38*, 1097 (1946).
144. *S. Sawada, G. Shirane, H. Sugawara*, J. Phys. Soc. Japan, *2*, 90 (1947).
145. *J. H. van Santen, G. H. Jonker*, Nature, *159*, 333 (1947).
146. *M. G. Harwood, P. Popper, D. F. Rushman*, Там же, *160*, 58 (1947).
147. *E. N. Bunting, G. R. Shelton, A. S. Creamer*, J. Am. Ceram. Soc., *30*, 114 (1947).
148. *H. Blattner, B. Matthias, W. Merz, P. Scherrer*, Experientia, *3*, 148 (1947).
149. *Б. М. Вул, И. М. Гольдман*, ДАН СССР, *60*, 41 (1948).
150. *G. Shirane, K. Sato*, J. Phys. Soc. Japan, *3*, 270 (1948).
151. *S. Sawada, G. Shirane*, Там же, *4*, 52 (1949).
152. *K. Suzuki*, Там же, *6*, 340 (1951).
153. *G. Shirane, A. Takeda*, Там же, *7*, 1 (1952).
154. *J. Volger*, Philips Res. Repts., *7*, № 1, 21 (1952).
155. *H. C. Новосильцев, А. Л. Ходаков*, ДАН СССР, *85*, 1263 (1952).
156. *W. J. Merz*, Phys. Rev., *91*, 513 (1953).
157. *K. W. Plessner, R. West*, Proc. Phys. Soc., *B68*, 1150 (1955).
158. *Е. В. Синяков, Е. Ф. Дудник, С. А. Флерова*, Физ. тв. тела, *8*, 2848 (1966).
159. *P. Baxter, N. J. Hellicar, B. Lewis*, J. Am. Ceram. Soc., *42*, 465 (1959).
160. *J. Klimowski, J. Pietrzak*, Proc. Phys. Soc., *75*, 456 (1960).
161. *J. Klimowski, J. Pietrzak*, Acta physica polon., *19*, 369 (1960).
162. *J. Klimowski*, Phys. Status Solidi, *2*, 456 (1962).
163. *O. Hauser, M. Schenk*, Там же, *18*, 547 (1966).
164. *M. Schenk*, Kristall und Technik, *1*, 305 (1966).
165. *S. Kashida, I. Hatta, A. Ikushima, Y. Yamada*, J. Phys. Soc. Japan, *34*, 997 (1973).
166. *B. Matthias, A. von Hippel*, Phys. Rev., *73*, 1378 (1948).
167. *W. J. Merz*, Там же, *76*, 1221 (1949).
168. *K. Kawabe, S. Sawada*, J. Phys. Soc. Japan, *12*, 218 (1957).
169. *D. Meyerhofer*, Phys. Rev., *112*, 413 (1958).
170. *S. Minomura, T. Kawakubo, T. Nakagawa, S. Sawada*, Japan J. Appl. Phys., *3*, 562 (1964).
171. *R. T. Arnold, A. L. Stanford*, J. Chem. Phys., *41*, 1520 (1964).
172. *J. M. Rivera, J. A. Gonzalo*, Rev. Mex. Fis., *19*, 297 (1970).
173. *Б. В. Демьянин*, Изв. АН СССР, неорган. материалы, *7*, 989 (1971).
174. *H. D. Megaw*, Proc. Royal Soc. (London), *A189*, 261 (1947).
175. *S. Miyake, R. Ueda*, J. Phys. Soc. Japan, *2*, 93 (1947).
176. *H. F. Kay*, Acta Cryst., *1*, 229 (1948).
177. *R. Ueda*, J. Phys. Soc. Japan, *3*, 333 (1948).
178. *M. G. Harwood*, J. Sci. Instrum., *26*, 137 (1949).
179. *H. F. Kay, P. Vousden*, Phil. Mag., *40*, 1019 (1949).
180. *R. C. de Vries, R. Roy*, J. Am. Ceram. Soc., *38*, 142 (1955).
181. *M. H. Бриль*, ДАН СССР, *181*, 535 (1960).
182. *A. Feltz, H. Langbein*, Krist. Techn., *6*, 359 (1971).
183. *J. P. Guha, D. Kolar*, J. Mater. Sci., *7*, 1192 (1972).
184. *R. Reynaud, Y. Fetiveau, M. Richard, L. Eyraud*, Compt. rend., *268*, B903 (1969).
185. *Г. А. Смоленский, В. А. Жупов*, ДАН СССР, *96*, 53 (1954).
186. *H. W. Williams, B. L. Chamberland*, Analyt. Chem., *41*, 2084 (1969).
187. *Б. А. Струков, А. К. Иванов-Шиц*, Кристаллография, *18*, 866 (1973).
188. *R. Reynaud, Y. Fetiveau, M. Richard, L. Eyraud*, Compt. rend., *B267*, 913 (1968).
189. *R. Reynaud, Y. Fetiveau, M. Richard, L. Eyraud*, Colloq. Int. Cent. Nat. Rech. Sci., № 188, 493 (1969).
190. *R. Reynaud*, Influence Changements Phase Prop. Phys. Corps Solides, Paris, 1970, p. 143.

191. И. Н. Поландов, Б. А. Струков, В. П. Мылов, Физ. тв. тела, 9, 1477 (1967).
192. И. С. Желудев, В. Ф. Парков, Кристаллография, 1, 482 (1956).
193. K. Kawabe, J. Phys. Soc. Japan, 14, 1755 (1959).
194. A. W. Hornig, E. T. Jaynes, H. E. Weaver, Phys. Rev., 96, 1703 (1954).
195. L. Sicard, L. Eyraud, J. Elston, Compt. rend., 249, 642 (1959).
196. P. W. Forsbergh, Phys. Rev., 93, 686 (1954).
197. A. K. Goswami, J. Phys. Soc. Japan, 21, 1037 (1966).
198. M. Lambert, R. Comes, Solid State Commun., 7, 305 (1969).
199. R. G. Rhodes, Acta Cryst., 2, 417 (1949).
200. R. G. Rhodes, Там же, 4, 105 (1951).
201. H. F. Kay, H. J. Wellard, P. Voussen, Nature, 163, 636 (1949).
202. D. F. Rushman, J. Sci. Instrum., 26, 135 (1949).
203. W. J. Merz, Phys. Rev., 81, 1064 (1951).
204. Е. В. Синяков, С. А. Флерова, О. А. Кубышкин, Изв. АН СССР, сер. физ., 31, 1768 (1967).
205. E. J. Huibregtse, D. R. Young, Phys. Rev., 103, 1705 (1956).
206. T. Horie, K. Kawabe, S. Sawada, J. Phys. Soc. Japan, 9, 823 (1954).
207. H. H. Wieder, J. Appl. Phys., 26, 1479 (1955).
208. K. Oshima, S. Hayakawa, H. Nagano, M. Naguso, J. Chem. Phys., 24, 903 (1956).
209. R. F. Blunt, W. F. Love, Phys. Rev., 76, 1202 (1949).
210. J. K. Hulm, Proc. Phys. Soc., 63A, 1184 (1950).
211. E. N. Bunting, G. R. Shelton, A. S. Creamer, J. Res. Nat. Bur. Stand., 38, 337 (1947).
212. E. G. King, W. W. Weller, U. S. Bur. Mines, Rept. Invest., 1960, 5571.
213. H. Sigurdson, S. S. Cole, J. Metals, Trans. 905 (1949).
214. L. W. Coughanour, V. A. De Pross, J. Res. Nat. Bur. Stand., 51, 85 (1953).
215. A. Cocco, F. Massazza, La' Ceramica, 1956, № 8, 43.
216. F. Massazza, E. Sirchia, Chimica Industria, 40, 376 (1958).
217. F. Massazza, Ann. Chimica, 51, 78 (1961).
218. E. Woermann, B. Brezny, A. Muan, Am. J. Sci., 267-A, 463 (1969).
219. H. B. Bell, M. A. Rouf, Pakistan J. Sci. Ind. Res., 13, 229 (1970).
220. M. A. Rouf, A. H. Cooper, H. B. Bell, Trans. Brit. Ceram. Soc., 68, 263 (1969).
221. S. Umezawa, F. Kakuchi, Nippon Kogyo Kwaishi, 46, 866 (1930).
222. I. Parga-Rondahl, K. Bergt, Tonind.-Ztg., 57, № 85, 1000 (1933).
223. M. Fukushima, Kinzoku no Kenkyu, Tokyo, 11, 590 (1934).
224. H. von Wartenberg, H. J. Reuch, E. Saran, Z. anorg. allg. Chem., 230, 257 (1937).
225. Й. Д. Ериоев, Тр. Гипропромента, 1940, № 1, 5.
226. Y. Tanaka, J. Chem. Soc. Japan, 61, 345 (1940).
227. П. С. Маликин, Б. А. Лошаков, Огнеупоры, 15, 215 (1950).
228. H. G. Fisk, J. Am. Ceram. Soc., 34, 9 (1951).
229. R. C. de Vries, R. Roy, E. F. Osborn, J. Phys. Chem., 58, 1069 (1954).
230. L. W. Coughanour, R. S. Roth, V. A. De Pross, J. Res. Nat. Bur. Stand., 52, 37 (1954).
231. R. S. Roth, Там же, 61, 437 (1958).
232. J. A. Imlach, F. P. Glasser, Trans. Brit. Ceram. Soc., 67, 581 (1968).
233. A. Jongejan, A. L. Wilkins, J. Less-Common Metals, 20, 273 (1970).
234. A. Jongejan, A. L. Wilkins, Там же, 21, 225 (1970).
235. А. И. Борисенко, П. В. Широкова, Ж. неорг. химии, 1, 615 (1956).
236. W. Trzebiatowski, M. Drys, Roczn. Chem., 29, 964 (1955).
237. M. Drys, W. Trzebiatowski, Там же, 31, 489 (1957).
238. A. Cocco, F. Massazza, Ann. Chimica, 53, 883 (1963).
239. W. Trzebiatowski, M. Drys, J. Berak, Roczn. Chem., 28, 21 (1954).
240. D. E. Rase, R. Roy, J. Am. Ceram. Soc., 38, 102 (1955).
241. Н. И. Щепочкина, Тр. V совещ. по эксперим. и техн. минералогии и петрографии, 1956, Изд-во АН СССР, 1958, стр. 493.
242. R. M. Glaister, H. F. Kay, Proc. Phys. Soc., 76, 763 (1960).
243. D. E. Rase, R. Roy, J. Phys. Chem., 61, 744 (1957).
244. W. O. Statton, J. Chem. Phys., 19, 33 (1951).
245. И. А. Трифонов, Уч. зап. физ.-мат. фак. Ростовского-на-Дону ун-та, 46, 141 (1959).
246. O. Ruff, F. Ebert, E. Stephan, Z. anorg. allg. Chem., 180, 215 (1929).
247. R. N. Nadler, E. S. Fitzsimmons, J. Am. Ceram. Soc., 38, 214 (1955).
248. T. Noguchi, M. Mizuno, W. M. Conn, Solar Energy, 11, 145 (1967).
249. J. P. Travers, M. Foex, High Temp.— High Pressures, 1, 409 (1969).
250. H. von Wartenberg, E. Prophet, Z. anorg. allg. Chem., 208, 369 (1932).
251. R. Mezaki, E. W. Tilleux, I. F. Jambois, J. L. Margrave, III Symp. Thermophys. Properties, Lafayette, Ind., 1965, p. 138.

252. В. Н. Стрекаловский, С. Ф. Пальгуев, В. Н. Зубанков, Тр. Ин-та электрохимии, Уральский фил. АН СССР, вып. 14, 1970, стр. 129.
253. R. C. Garvie, J. Am. Ceram. Soc., 51, 553 (1968).
254. H. von Wartenberg, H. Werth, Z. anorg. allg. Chem., 190, 128 (1930).
255. A. C. Бережной, В. Я. Белик, ДАН УССР, сер. Б, 1967, 708.
256. T. Noguchi, T. Okubo, O. Yonetoshi, J. Am. Ceram. Soc., 52, 178 (1969).
257. H. von Wartenberg, W. Gurr, Z. anorg. allg. Chem., 196, 374 (1931).
258. A. Dietzel, H. Tober, Ber. Deut. Keram. Ges., 30, 71 (1953).
259. L. Carlsson, Acta Cryst., 23, 901 (1967).
260. А. С. Бережной, В. Я. Белик, А. М. Гавриш, Н. В. Гулько, Изв. АН СССР, неорг. материалы, 4, 1605 (1968).
261. Мейкоси гидроцентрическому, 1971, № 234.
262. G. Tilloca, P.-Y. Yorba, Rev. Hautes Temp. Refractories, 1, 331 (1964).
263. O. Ruff, F. Ebert, Z. anorg. allg. Chem., 180, 19 (1929).
264. H. von Wartenberg, W. Gurr, Там же, 196, 374 (1931).
265. K. K. Kelley, S. S. Todd, E. G. King, U. S. Bur. Mines, Rept. Invest., 1954, 5059.
266. Б. Н. Панфилов, Н. Н. Феодосьев, Ж. неорг. химии, 9, 2685 (1964).
267. R. W. Taylor, H. Schmahlzried, J. Phys. Chem., 68, 2444 (1964).
268. А. Н. Голубенко, Т. Н. Резухина, Ж. физ. химии, 38, 2920 (1964).
269. S. S. Todd, K. K. Kelley, U. S. Bur. Mines, Rept. Invest., 1956, 5193.
270. А. С. Львова, Н. Н. Феодосьев, Ж. физ. химии, 38, 28 (1964).
271. Ю. Хекимов, В. А. Левицкий, Н. Н. Шевченко, Я. И. Герасимов, ДАН СССР, 211, 393 (1973).
272. А. С. Львова, Н. Н. Феодосьев, Ж. физ. химии, 39, 2049 (1965).
273. А. С. Львова, в сб. Материалы IV научн. конф. аспирантов, Изд. Ростовского гос. ун-та, 1962, стр. 154.
274. А. С. Гузей, Л. А. Резницкий, Неорганическая мат., 12, 373 (1976).
275. R. D. Shannon, C. T. Prewitt, Acta Cryst., B25, 925 (1969).
276. Ф. Коттон, Дж. Уилкинсон, Современная неорганическая химия, «Мир», М., 1969.
277. Г. С. Жданов, Физика твердого тела, Изд. МГУ, М., 1962.
278. Б. А. Струков, К. В. Гарланд, Кристаллография, 19, 289 (1974).
279. К. Я. Борман, Б. А. Струков, С. А. Таракин, В. Я. Фрицберг, Изв. АН СССР, сер. физ., 33, 1162 (1969).
280. К. Я. Борман, В. Я. Фрицберг, Там же, 39, 1336 (1975).
281. Hatta Ichiro, Ikushima Akira, J. Phys. Soc. Japan, 41, 558 (1976).
282. H. Lawless, Phys. Rev., B14, 134 (1976).
283. Г. Г. Митин, В. С. Горелик, Б. Н. Мацошашили, М. М. Сушинский, Физ. тв. тела, 16, 1261 (1974).
284. Е. Н. Фомичев, Н. П. Слюсарь, А. Д. Криворотенко, В. Я. Толстая, Огнеупоры, 1973, № 7, 36.
285. В. А. Левицкий, Д. Ш. Цагарейшвили, Г. Г. Гвелесиани, Теплофизика высоких температур, 14, 78 (1976).
286. Г. И. Копина, сб. тр. Ленинград. инж.-строит. ин-та, 115, 9 (1976).
287. В. Р. Корнеев, В. Б. Глушкова, Э. К. Келер, Изв. АН СССР, неорганическая мат., 7, 886 (1971).
288. В. А. Левицкий, Ю. А. Сколис, Ю. Хекимов, Н. Н. Шевченко, Ж. физ. химии, 48, 44 (1974).
289. Е. В. Шибанов, В. Г. Чухланцев, Там же, 44, 1783 (1970).

Всесоюзный сельскохозяйственный
институт заочного образования, Москва