

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ДИОКСИДА ТОРИЯ С РАСПЛАВОМ СИСТЕМЫ $\text{NaPO}_3$ — $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$

Н. С. Слободянник, П. Г. Нагорный, З. И. Корниенко, Е. С. Луговская

В последнее время расплавы фосфатов щелочных металлов, а также фосфато-галогенидные системы рассматриваются не только как хорошие растворители целого ряда оксидов переходных и поливалентных металлов, но и как перспективные среды для синтеза сложных фосфатных соединений [1, 2]. Однако применению фосфатов в качестве раствор-расплавов для осуществления процессов получения кристаллических сложных фосфатных соединений предшествует детальное изучение химизма процессов растворения оксидов металлов в расплавах указанных солей. С этой целью нами изучено взаимодействие диоксида тория в расплавах системы  $\text{NaPO}_3$ — $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  в температурном интервале 700—1050°.

Расплавы указанной системы выдерживали при различных температурах с переменным, но контролируемым количеством  $\text{ThO}_2$  в течение 10—12 ч с последующим детальным исследованием жидких и твердых фаз, а также с последующей кристаллизацией насыщенных и ненасыщенных, относительно образующегося сложного фосфата, расплавов. Пробы отобранных в процессе работы равновесных жидких фаз растворяли в разбавленных соляной или азотной кислотах и определяли содержание диоксида тория по известной методике [3], а отмытый твердый остаток подвергали рентгенофазовому, кристаллооптическому и ИК-спектроскопическому исследованию. Рентгенофазовый анализ проводили на приборе ДРОН-2,0 на медном излучении, скорость вращения образца составляла 2 град/мин. Кристаллооптический анализ осуществляли при помощи микроскопа МИН-8 с соответствующим набором иммерсионных жидкостей, ИК-спектры соединений получали с помощью прибора UR-10.

Химический анализ полученных соединений проводили путем сплавления последних с  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  при 1000° в течение получаса с последующим выщелачиванием полученных плавов в горячей воде. Образовавшийся при вскрытии пробы осадок  $\text{ThO}_2$  отфильтровывали на плотном фильтре (зеленая лента), отмывали от остатков плавня 2 %-ным раствором аммиака, высушивали, озоляли и взвешивали в виде  $\text{ThO}_2$ , а из полученного фильтрата определяли фосфор по стандартной методике [4]. Количество щелочного металла определяли с помощью атомно-адсорбционного спектрофотометра С-302, растворяя анализируемые вещества в смеси азотной и серной кислот в присутствии сульфата аммония.

Данные по содержанию диоксида тория в жидких фазах системы  $\text{NaPO}_3$ — $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  приведены в табл. 1. Введение небольших количеств дифосфата натрия в метафосфат приводит к увеличению содержания  $\text{ThO}_2$  в расплавах, которое достигает максимальных значений для состава  $\text{NaPO}_3$  (80 мол. %) —  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  (20 мол. %) для всех ис-

Таблица 1

Содержание диоксида тория в жидких фазах системы  $\text{NaPO}_3$ — $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  при различных температурах (в мас. %)

t, °C	NaPO <sub>3</sub> : Na <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (в мол. %)						
	90 : 10	80 : 20	70 : 30	60 : 40	50 : 50	40 : 60	30 : 70
1100	15,27	19,50	17,09	16,75	14,93	—	—
950	11,87	15,35	12,20	11,90	10,55	8,37	6,99
850	9,18	13,37	12,40	10,17	—	—	—
800	8,32	12,06	9,50	8,20	—	—	—

следованных температур. При больших количествах  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  в системе содержание  $\text{ThO}_2$  в жидких фазах уменьшается.

Рентгенофазовые и кристаллооптические исследования отмытых твердых фаз показали, что для расплавов  $\text{NaPO}_3-\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  в области 100—70 мол. %  $\text{NaPO}_3$  в твердой фазе образуется соединение  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{ThO}_2 \cdot 3\text{P}_2\text{O}_5$ , в области составов 70—40 мол. %  $\text{NaPO}_3-\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{ThO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$  и для составов с содержанием  $\text{NaPO}_3$  меньше 40 мол. % —  $4\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{ThO}_2 \cdot 3\text{P}_2\text{O}_5$ . Это же соединение образуется в донной фазе и при взаимодействии диоксида тория с чистым расплавленным  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  при температуре 1050—1100°.

Интересно отметить, что в области составов, содержащих от 80 до 60 мол. %  $\text{NaPO}_3$  и от 12 до 8 мас. % растворенного диоксида тория, при их охлаждении нам удалось выделить новое соединение, кристаллизующееся в виде игольчатых кристаллов в диапазоне температур 780—730°. Температура начала кристаллизации соединения из расплавов повышалась при увеличении количества дифосфата натрия в системе, несмотря на более низкую концентрацию растворенного диоксида тория.

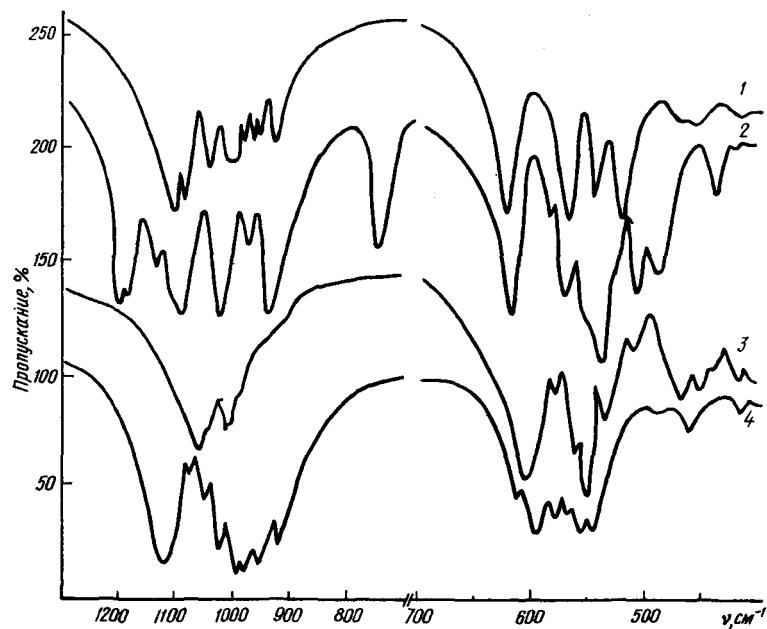
Так, соединение  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{ThO}_2 \cdot 3\text{P}_2\text{O}_5$  было выделено в чистом виде при кристаллизации расплава  $\text{NaPO}_3 : \text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 = 80 : 20$  (мол. %), насыщенного диоксидом тория. Чистое соединение  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{ThO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$  было получено кристаллизацией расплава  $\text{NaPO}_3 : \text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 = 65 : 35$  (мол. %), содержащего 18 мас. %  $\text{ThO}_2$ , при температуре от 1050 до 850°. Соединение  $4\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{ThO}_2 \cdot 3\text{P}_2\text{O}_5$  выделили при охлаждении расплава  $\text{NaPO}_3 : \text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 = 40 : 60$  (мол. %), содержащего 15 мас. %  $\text{ThO}_2$ . И, наконец, соединение  $3\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{ThO}_2 \cdot 3\text{P}_2\text{O}_5$  выделили в чистом виде при кристаллизации расплава  $\text{NaPO}_3 : \text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 = 70 : 30$  (мол. %), содержащего 9,2 мас. % диоксида тория, при 780—700°. В полученных соединениях определяли содержание составляющих оксидов (табл. 2). Методами рентгенофазового, кристаллооптического и химического анализов была подтверждена индивидуальность полученных соединений. Данные рентгенофазового анализа представлены в табл. 3.

Таблица 2  
Состав и некоторые физико-химические свойства полученных соединений

Соединение	$\text{Na}_2\text{O}$ , мас. %		$\text{ThO}_2$ , мас. %		$\text{P}_2\text{O}_5$ , мас. %		$N_g$	$N_p$	$t_{\text{пл.}}$ °C
	Найдено	Вычислено	Найдено	Вычислено	Найдено	Вычислено			
$\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{ThO}_2 \cdot 3\text{P}_2\text{O}_5$	4,06	4,01	68,57	68,39	27,47	27,29	1,753	1,700	1540
$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{ThO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$	13,89	13,24	56,83	56,41	29,28	30,34	1,710	1,625	1335
$4\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{ThO}_2 \cdot 3\text{P}_2\text{O}_5$	21,53	20,63	43,94	43,92	34,67	35,44	1,626	1,590	1285
$3\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{ThO}_2 \cdot 3\text{P}_2\text{O}_5$	15,24	16,31	47,86	46,31	36,00	37,36	1,645	1,623	1120

Поскольку все полученные соединения являются сложными фосфатами тория и натрия, для них были проведены ИК-спектроскопические исследования, позволившие сделать некоторые заключения о мотиве фосфатной части соединений. Так, соединение  $3\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{ThO}_2 \cdot 3\text{P}_2\text{O}_5$  можно представить в виде  $3\text{NaPO}_3 \cdot \text{ThO}_2$  и  $\text{Na}_3\text{ThO}(\text{P}_3\text{O}_{10})$ . Исходя из полученных ИК-спектров, можно заключить, что более соответствует действительности формула  $\text{Na}_3\text{ThO}(\text{P}_3\text{O}_{10})$ , поскольку большинство полос поглощения в области 500—620 и 940—1200  $\text{cm}^{-1}$  хорошо коррелируют с нормальными колебаниями иона  $\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$  [5].

Известно, что свободный ортофосфат-ион обладает тетраэдрической конфигурацией и имеет четыре основных типа колебаний:  $\gamma_1(A_1) \approx 940$ ,  $\gamma_2(E) \approx 420$ ,  $\gamma_3(F_2) \approx 1020$  и  $\gamma_4(F_2) \approx 560 \text{ см}^{-1}$  [6], из которых в ИК-спектре активны только два трижды вырожденные колебания  $\gamma_3$  и  $\gamma_4$ . В кристаллической решетке соединения происходит искажение



ИК-спектры соединений  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{ThO}_2 \cdot 3\text{P}_2\text{O}_5$  (1),  $3\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{ThO}_2 \cdot 3\text{P}_2\text{O}_5$  (2),  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{ThO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$  (3),  $4\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{ThO}_2 \cdot 3\text{P}_2\text{O}_5$  (4).

Таблица 3  
Данные рентгенофазового анализа полученных соединений

$\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{ThO}_2 \cdot 3\text{P}_2\text{O}_5$		$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{ThO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$		$3\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{ThO}_2 \cdot 3\text{P}_2\text{O}_5$		$4\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{ThO}_2 \cdot 3\text{P}_2\text{O}_5$	
$I/I_0$	$d$	$I/I_0$	$d$	$I/I_0$	$d$	$I/I_0$	$d$
16	8,33	16	6,50	32	8,18	15	8,04
30	6,27	100	6,14	42	7,82	100	6,50
18	5,12	13	4,84	20	7,13	22	6,02
12	4,74	15	4,54	28	6,19	7	5,03
18	4,35	12	4,21	12	4,87	30	4,64
25	4,22	22	3,60	9	4,66	17	4,46
8	3,98	5	3,27	20	4,35	23	4,13
12	3,56	35	3,22	16	4,21	12	4,02
9	3,38	5	3,07	100	4,11	14	3,86
9	3,34	20	2,99	45	3,93	18	3,52
11	3,27	36	2,95	6	3,81	8	3,43
100	3,20	6	2,82	15	3,70	11	3,28
25	3,17	22	2,78	10	3,57	17	3,19
6	3,12	40	2,70	38	3,20	20	3,03
60	2,99	8	2,49	75	3,14	77	2,78
6	2,86	6	2,44	58	2,95	25	2,68
55	2,83	10	2,40	6	2,83	6	2,63
15	2,74	5	2,32	76	2,76	5	2,48
5	2,69	5	2,25	12	2,71	18	2,30
8	2,43	5	2,15	22	2,68	10	2,12
8	2,38	20	2,14	10	2,65	7	2,07
7	2,32	10	2,11	28	2,62	7	2,01
5	2,29	12	1,97	5	2,54	7	1,97
7	2,18	5	1,86	8	2,39	16	1,93
14	2,15	6	1,85	5	2,22	5	1,87

$\text{PO}_4^{3-}$ -иона с соответствующим понижением его симметрии, что приводит к снятию вырождения и увеличению числа полос в указанных областях, а также к появлению новых полос поглощения. По наличию и числу полос поглощения в указанных областях можно судить о симметрии  $\text{PO}_4^{3-}$ -иона в том или ином соединении.

Анализ количества и положения полос поглощения в спектрах исследуемых соединений (см. рисунок) показывает, что для соединений  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{ThO}_2 \cdot 3\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{ThO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$  и  $4\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{ThO}_2 \cdot 3\text{P}_2\text{O}_5$  колебания  $\nu_3$ ,  $\nu_4$  и  $\nu_1$  расщепляются на три полосы и более, что указывает на сильное искажение ортофосфат-иона и понижение симметрии, возможно, до  $C_{2v}$ . При исследовании спектра соединения  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{ThO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$  установлено, что симметрия  $\text{PO}_4^{3-}$ -иона в нем более высокая, о чем свидетельствует отсутствие расщепления полос поглощения в области 1020—1080  $\text{cm}^{-1}$ .

Кристаллооптический анализ полученных соединений показал, что кристаллы всех соединений двуосные, оба показателя преломления закономерно понижаются с уменьшением содержания диоксида тория в соединении (см. табл. 2), в указанном ряду соотношение  $\text{Na}_2\text{O} : \text{ThO}_2$  закономерно увеличивается.

При изучении термической устойчивости соединений с помощью специальной установки [7] обнаружено, что все полученные вещества обладают значительной термостойкостью и плавятся без разложения, за исключением соединения  $3\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{ThO}_2 \cdot 3\text{P}_2\text{O}_5$ , которое при температуре выше 1120° плавится с разложением, образуя жидкую и твердую фазы. Разложение  $3\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{ThO}_2 \cdot 3\text{P}_2\text{O}_5$ , согласно данным химического, рентгенофазового и кристаллооптического анализов, происходит по схеме:  $3\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{ThO}_2 \cdot 3\text{P}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{NaTh}_2(\text{PO}_4)_3 + \text{NaPO}_3 + \text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ . Температуры плавления двойных фосфатов натрия и тория закономерно повышаются с уменьшением соотношения  $\text{Na}_2\text{O} : \text{ThO}_2$  в соединениях.

Можно сделать вывод, что в системе  $\text{NaPO}_3 - \text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 - \text{ThO}_2$  в зависимости от соотношения  $\text{Na}_2\text{O} : \text{P}_2\text{O}_5$  в расплаве происходит образование различных сложных фосфатов натрия и тория, причем соотношение  $\text{Na}_2\text{O} : \text{ThO}_2$  в соединении возрастает при увеличении соотношения  $\text{Na}_2\text{O} : \text{P}_2\text{O}_5$  в фосфатном расплаве.

1. Слободянник Н. С., Нагорный П. Г., Григоренко Ф. Ф. Изучение растворимости диоксида германия в расплавленных фосфатах щелочных металлов. — Вестн. Киев. ун-та. Сер. Химия, 1979, № 20, с. 23—26.
2. Слободянник Н. С., Нагорный П. Г., Григоренко Ф. Ф. Взаимодействие диоксида германия с расплавленными системами  $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7 - \text{Li}_4\text{F}_4$  и  $\text{LiPO}_3 - \text{Li}_3\text{F}_3$ . — Там же, 1980, № 21, с. 14—17.
3. Рябников Д. И., Гольбрайх Е. К. Аналитическая химия тория. — М.: Изд-во АН СССР, 1960. — 296 с.
4. Практическое руководство по неорганическому анализу / В. Ф. Геллебранд, Г. Э. Лендель, Г. А. Брайт и др. — М.: Химия, 1966. — 1110 с.
5. Крилов Ю. Б., Петров К. И. Анализ нормальных колебаний иона  $\text{P}_3\text{O}_{10}$ . — Журн. неорг. химии, 1973, 18, вып. 7, с. 1824—1828.
6. Колебательные спектры трехзамещенного ортофосфата уранила / Л. В. Кобец, Т. А. Колевич, М. В. Никанович, Д. С. Умреко. — Там же, 1979, 26, № 6, с. 1626—1630.
7. Высокотемпературный микроскоп для наблюдений температур плавления, температур полиморфных превращений и других процессов / Н. А. Торопов, Э. К. Кэллер, А. Н. Леонов, П. Р. Румянцев. — Вестн. АН СССР, 1962, № 3, с. 46—48.

Киев. ун-т

Поступила 29.05.84