

УДК 621.3.035.546

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В СИСТЕМАХ MPO_3 — MVO_3 , СОДЕРЖАЩИХ ДИОКСИД ТОРИЯ

Н. С. Слободянник, П. Г. Нагорный, З. И. Корниенко, В. И. Карманов

Оксид ванадия (V), а также некоторые мета- и диванадаты применяются в качестве растворителей для синтеза монокристаллов из растворов-расплавов [1]. Расплавленный V_2O_5 , а также метаванадаты щелочных металлов, имея небольшие температуры плавления, в значительной степени снижают температуры застывания растворов-расплавов, чем способствуют расширению интервала кристаллизации различных веществ. При этом в ряде случаев наблюдается заметное уменьшение вязкости расплавов. Все это помогает улучшить условия образования кристаллов и увеличить выход кристаллизуемого вещества.

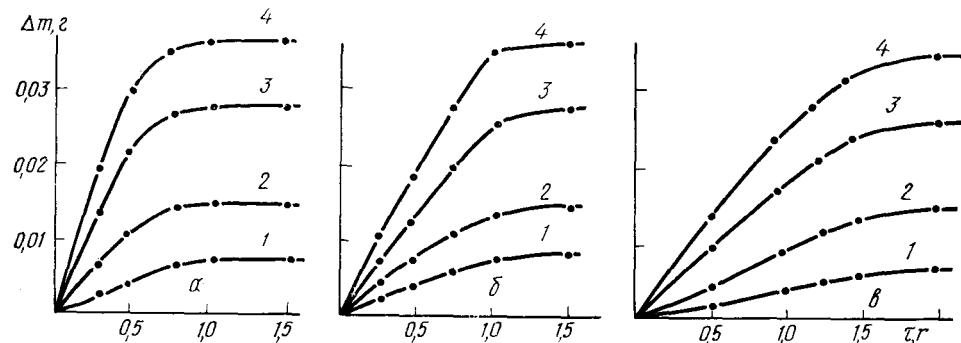
Фосфаты щелочных металлов взаимодействуют с метаванадатами, образуя различные соединения [2, 3]. Кроме того, в жидких фазах систем галогенидов или сульфатов щелочных металлов с V_2O_5 отмечено образование соединений типа ванадиевых бронз в области соотношений $M : V$ от 1 : 1 до 1 : 4 [4].

Поскольку нами применяются метаванадаты щелочных металлов в качестве добавок к фосфатным растворам-расплавам, содержащим растворенные оксиды поливалентных металлов, в частности диоксид тория, интересно было изучить их поведение в фосфатных расплавах при значительном избытке последних. В работе использовали метафосфаты и метаванадаты лития, натрия и калия марки «ч. д. а.», предварительно обезвоженные и переплавленные при температуре 900°. Взаимодействие в расплавах MPO_3 — MVO_3 (где M —Li, Na, K) изучали при температуре 850—1000°, периодически контролируя потерю массы образцов. В пробах исследуемых расплавов определяли количество ванадия (IV) и ванадия (V) по известным методикам [5, 6]. Для некоторых расплавов снимали ИК-спектры на приборе UR-10.

Предварительно нами была изучена потеря массы исходными компонентами систем при 900—1000° и 5-часовом выдерживании расплава. Для $NaPO_3$, например, она составила 0,14 %, для $NaVO_3$ —0,12 % при тех же условиях. Аналогичные незначительные потери массы наблюдались и для расплавов метафосфатов лития и калия, а также для метаванадата калия. В случае метаванадата лития наблюдаемая потеря массы при этих же условиях более значительна и связана с тем, что при плавлении $LiVO_3$ отщепляет кислород с переходом части ванадия (V) в ванадий (IV), количество которого достигает 30,9 % от всего ванадия, находящегося в расплаве.

При сплавлении метафосфатов с переплавленными метаванадатами в мольных соотношениях, указанных в таблице, все составы имеют незначительную потерю массы, которая имеет тенденцию к возрастанию при увеличении соотношения MPO_3 : MVO_3 , за исключением системы $LiPO_3$ — $LiVO_3$. В этом случае при соотношениях $LiPO_3$: $LiVO_3$, равных 1 : 3, 1 : 2, 1 : 1 и 2 : 1, наблюдается увеличение массы исследуемого расплава вследствие того, что происходит сначала окисление ванадия (IV), находящегося в переплавленном метаванадате лития, до ванадия (V) с присоединением соответствующего количества кислорода. По мере увеличения содержания ванадия (IV) в расплавах последние также начинают терять в массе.

На примере системы $\text{NaPO}_3 - \text{NaVO}_3$ была исследована кинетика потери массы при различных температурах и соотношениях компонентов (см. рисунок). Из кинетических кривых следует, что при 1000° для всех исследуемых соотношений потеря массы прекращается через 1 ч. Поэтому в дальнейшем исследуемые расплавы выдерживали при указанной температуре не более 1,5 ч. При более низких температурах



Кривые потери массы системы $\text{NaPO}_3 - \text{NaVO}_3$ при 1000° (а), 900° (б) и 850° (в) для соотношений $1:1$ (1), $2:1$ (2), $4:1$ (3), $6:1$ (4).

для полного прохождения реакции требовалось большее время выдержки.

Нами были исследованы расплавы с соотношениями $\text{MPO}_3 : \text{MVO}_3$ от $1:3$ до $14:1$ при 1000° . После прохождения реакции определяли потерю массы, а также количество ванадия (IV) в расплавах. При определенных соотношениях $\text{MPO}_3 : \text{MVO}_3$ наступает стабилизация потери массы системами, и количество ванадия (IV) достигает определенной постоянной величины. Это соотношение имеет тенденцию к уменьшению при переходе от литиевой системы к $\text{KPO}_3 - \text{KVO}_3$. Кроме того, если в системе $\text{LiPO}_3 - \text{LiVO}_3$ около 59% ванадия (V) переходит в ванадий (IV), то в системе $\text{NaPO}_3 - \text{NaVO}_3$ — только 34% , а в $\text{KPO}_3 - \text{KVO}_3$ — около $12,5\%$. Это свидетельствует о большей устойчивости метаванадата калия по сравнению с метаванадатом лития при взаимодействии с фосфатными расплавами.

Изучение полученных данных на примере системы $\text{NaPO}_3 - \text{NaVO}_3$ показало, что в системе не образуются ванадиевые бронзы, так как они

Содержание ванадия (IV) по отношению к ванадию (V) в системах при 1000° (в %)

Количество реагентов, 10^{-2} моль	Потеря массы, г			Количество V^{4+} по отношению к V^{5+}				
	MPO_3	MVO_3	$\text{LiPO}_3 - \text{LiVO}_3$	$\text{NaPO}_3 - \text{NaVO}_3$	$\text{KPO}_3 - \text{KVO}_3$	$\text{LiPO}_3 - \text{LiVO}_3$	$\text{NaPO}_3 - \text{NaVO}_3$	$\text{KPO}_3 - \text{KVO}_3$
1	3	0,080*	0,005	0,003	1,5	0,15	0,1	
1	2	0,074*	0,006	0,008	2,53	1,15	0,79	
1	1	0,016*	0,007	0,010	7,36	3,66	1,88	
2	1	0,003*	0,014	0,012	21,84	11,48	4,91	
3	1	0,004	0,022	0,018	32,49	17,24	7,55	
4	1	0,015	0,027	0,017	42,88	22,03	9,74	
5	1	0,017	0,031	0,021	47,35	25,21	10,46	
6	1	0,023	0,036	0,027	52,09	27,92	12,59	
8	1	0,025	0,040	0,026	54,08	31,51	12,43	
10	1	0,026	0,045	0,027	57,58	33,84	12,52	
12	1	0,027	0,044	—	58,23	34,00	—	
14	1	0,027	0,045	—	58,56	34,12	—	

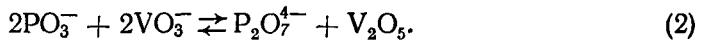
* Прирост массы.

содержат не более 16,5 % V^{4+} , в нашем случае содержание его в два раза больше. К тому же при плавлении и охлаждении бронзы, например NaV_6O_{15} , наблюдается поглощение и выделение кислорода по обратимой реакции



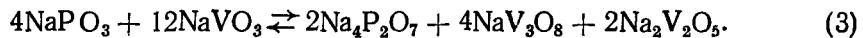
чего в нашем случае не происходит.

Реакцию взаимодействия в метафосфато-метаванадатных расплавах, очевидно, можно рассматривать как кислотно-основное равновесие [7]:



Образовавшийся V_2O_5 теряет часть кислорода и переходит в V_2O_4 . Образование дифосфат-ионов в расплаве подтверждается ИК-спектротипическими исследованиями полученных фосфатных стекол с различными соотношениями $MPO_3 : MVO_3$. В стеклах наряду со слабовыраженными полифосфатными колебаниями в области 420—550 см^{-1} отмечается присутствие сильных полос поглощения в области 850—1100 см^{-1} , которые относятся к γ_{as} -колебаниям $P_2O_7^{4-}$ -иона.

В случае максимальной потери массы для системы $NaPO_3 - NaVO_3$ расчет показывает, что при взаимодействии 6 молей $NaVO_3$ образуется 3 моля V_2O_5 и 1 моль V_2O_4 . В фосфатном расплаве вряд ли существуют V_2O_5 и V_2O_4 в чистом виде. Скорее всего, связываясь с ионами натрия, они образуют поливанадаты и ванадиты по следующей схеме:



Добавление метаванадатов щелочных металлов к расплавам систем $MPO_3 - ThO_2$ позволяет, с одной стороны, увеличивать содержание диоксида тория в жидкой фазе, а с другой — значительно снижать вязкость образующегося расплава. Кроме того, при медленном охлаждении систем $MPO_3 - ThO_2 - MVO_3$ с целью получения монокристаллов $MTh_2(PO_4)_3$ интервал кристаллизации увеличивается на 150—180° вследствие резкого снижения температуры застывания расплавов с 760—730° до 580—550°. Все это позволяет увеличивать выход кристаллизуемого вещества до 75—78 %.

Как показали дальнейшие исследования, образующийся в расплаве V^{4+} не загрязняет кристаллизуемые соединения $MTh_2(PO_4)_3$. Это объясняется значительной разностью ионных радиусов тория и ванадия (IV). Замена ионов PO_4^{3-} на VO_4^{3-} также не наблюдается из-за отсутствия последних в расплаве.

Образование в расплаве $P_2O_7^{4-}$ -ионов вследствие реакции (2) дает возможность корректировать состав фосфатного растворителя, что, в свою очередь, влияет на получение торийсодержащих фосфатов. На образование соединений кроме состава фосфатного растворителя, то есть соотношения $M_2O : P_2O_5$, влияет температура их кристаллизации и содержание растворяемого оксида в расплаве. Расширяя температурные пределы существования жидких фаз, а также концентрации содержащихся в них оксидов, мы получаем более широкие возможности для синтеза различных фосфатных соединений.

1. Тимофеева В. А. Рост кристаллов из растворов-расплавов.— М. : Наука, 1978.— 266 с.
2. Бергман А. Г., Санджарова З. И. Исследование взаимодействия метаванадатов с фосфатами натрия и калия.— Журн. неорган. химии, 1970, 15, № 6, с. 1708—1710.
3. Idler K. L., Calvo C. Crystallographic studies on cation substitutions in the system (Na, K)(V, P)O₃.— J. Solid. State. Chem., 1978, 25, N 3, p. 285—294.
4. Фотиев А. А., Ивакин А. А. Ванадиевые соединения щелочных металлов и условия их образования.— Тр. Ин-та химии АН СССР, 1970, вып. 19, с. 44—56.
5. Дымов А. И. Технический анализ.— М. : Металлургия, 1972.— 186 с.
6. Пономарев А. М. Анализ сплавов на основе V, Nb, Ti.— М. : Наука, 1979.— 169 с.
7. Делимарский Ю. К. Химия ионных расплавов.— Киев : Наук. думка, 1980.— 328 с.

Киев. ун-т

Поступила 29.05.84