

П. В. КЛЕВЦОВ, А. А. ПАВЛЮК

ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ РАСПЛАВА КАЛИЙ-ИТТРИЕВОГО МОЛИБДАТА

(Представлено академиком Н. В. Беловым 16 VII 1971)

Двойной калий-иттриевый молибдат $KY(MoO_4)_2$ является представителем изоструктурного ряда калий-редкоземельных элементов от Tb до Lu (¹⁻³), кристаллизующегося в ромбической сингонии (⁴). Некоторые его физические свойства (^{5, 6}), химическая устойчивость, относительно низкая температура плавления ($970^\circ C$) и отсутствие полиморфизма привлекают внимание к выращиванию монокристаллов. Однако предварительные опыты по кристаллизации KY -молибдата из расплава привели к обнаружению его частичной диссоциации с образованием других фаз. В этой связи были проведены исследования по изучению характера процесса и идентификации продуктов термического разложения.

В опытах по плавлению использовались кристаллы этого соединения, синтезированные из раствора в расплаве бимолибдата калия. При длительном выдерживании ($\sim 20-50$ час.) расплава KY -молибдата в платиновом тигле в атмосфере воздуха при температуре выше точки плавления образуется летучая фаза, осаждающаяся на холодных деталях плавильной печи. При этом происходит помутнение расплава, и при последующем охлаждении закристаллизованная масса KY -молибдата содержит в небольшом количестве инородные включения, а донная часть слитка представляет осадок непрозрачного серого цвета. Это, по-видимому, свидетельствует о неоднородности затвердевшего расплава.

Дополнительные фазы исследовали рентгенографически (аппарат УРС-50И, CuK_α -излучение) и методом дифференциально-термического анализа (фоторегистрирующий прибор НТР-62).

Анализ порошковых рентгенограмм и кривых нагревания д.т.а. показал (рис. 1), что летучая фаза представляет тримолибдат калия $K_2Mo_3O_{10}$ (⁷). Он плавится при температуре $560^\circ C$ (ошибка измерения температур фазовых переходов по кривым д.т.а. $\pm 20^\circ C$) и, по-видимому, без разложения: после выдержки в течение 70 час. в расплавленном состоянии не обнаружены изменения в дифракционной картине и кривых д.т.а.

Донная часть слитка является смесью (1:1) двойного молибдата $KY(MoO_4)_2$ и оксимолибдата иттрия Y_2MoO_6 (⁸) (см. табл. 1). В ряде случаев на порошковых дифрактограммах присутствовали дополнительные линии, относящиеся к $K_2Mo_3O_{10}$. Таким образом, эти результаты указывают, что расплав калий-иттриевого молибдата диссоциирует по схеме



Обращает внимание, что для ранее исследованных более легко разлагающихся аналогичных соединений, таких как $KIn(MoO_4)_2$ (⁹) и $NaGa \cdot (WO_4)_2$ (¹⁰), в качестве продуктов разложения найдены окись In_2O_3 .

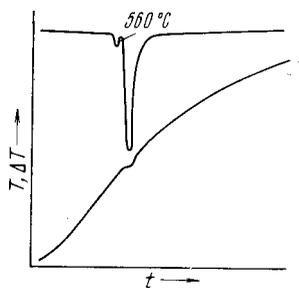


Рис. 1. Кривые нагревания д.т.а. летучего продукта разложения — тримолибдата калия

Таблица 1

Углы отражения θ и относительные интенсивности I линий порошковой дифрактограммы частично разложившегося при плавлении $KY(MoO_4)_2$ (прокаливание при $1050^\circ C$ в течение 100 час.) и рентгеновские данные для $KY(MoO_4)_2$ и Y_2MoO_6 (CuK_α -излучение)

θ	I	$KY(MoO_4)_2$ ⁽¹⁾		Y_2MoO_6		θ	I	$KY(MoO_4)_2$ ⁽¹⁾		Y_2MoO_6	
		θ	I	θ	I			θ	I	θ	I
4°47'	100	4°50'	75			19°26'	4	19°25'	15		
9 02	14	9 04	14			19 44	11	19 44	20		
9 42	15	9 43	9			20 05	2	20 01	6		
10 42				10°43'	3	20 22	2			20°20'	6
11 22	43	11 44	47			20 36	3			20 38	5
12 22	4			12 25	11	21 06	2			21 05	3
12 42	6	12 43	15			22 33	2	22 32	8		
14 26	71	14 27	100	14 26	100	22 50	2	22 52	20	22 53	3
14 38	37	14 41	90			23 26	19	23 29	50		
						23 36	13			23 36	32
15 02	76	14 56	76	14 50	4	24 05	11			24 04	37
		15 03	78								
15 52	2			15 51	5	24 19	4			24 19	12
16 11	15			16 12	53	24 40	2			24 38	8
16 44	4			16 43	12	25 00	31	24 59	29		
17 18	2			17 19	16	25 23	2			25 20	8
						25 48	2	25 47	13		
17 38	11	17 33	18			26 09	7	26 07	20		
		17 41	20			26 57	18	26 55	38	27 05	3
18 08	3	18 09	13			27 51	12	27 45	17		
18 37	6	18 39	15					27 55	27	27 53	30

(Ga_2O_3) и тетрамолибдат (тетравольфрамат) щелочного металла. Схему разложения можно представить как



Можно полагать, что эта схема термического разложения, обратная процессу синтеза двойного соединения (¹¹, ¹²), имеет более общий характер и справедлива в случае калий-иттриевого молибдата. Наши исследования тетрамолибдата $K_2Mo_4O_{13}$, полученного методом твердофазных реакций из K_2O (K_2CO_3) и MoO_3 при $400-500^\circ C$, показали, что его расплав (прокаливали при $1000^\circ C$ около 70 час.) диссоциирует на тримолибдат и, следовательно, трехокись молибдена (последняя фаза легко улетучивается). В этой связи представляется возможным допущение, что расплав $KY(MoO_4)_2$ разлагается на Y_2O_3 и $K_2Mo_4O_{13}$, диссоциирующий на $K_2Mo_3O_{10}$ и MoO_3 . На следующей стадии Y_2O_3 , взаимодействуя с MoO_3 , приводит к образованию оксимолибдата Y_2MoO_6 .

Оксимолибдат иттрия из-за его высокой температуры плавления, малой растворимости в расплаве и более высокой плотности (при комнатной температуре $d = 5,40$ г/см³, а KY -молибдата $d = 4,10$ г/см³) осаждается на дно тигля. Образование твердой фазы оксимолибдата вызывает помутнение расплава.

Процесс диссоциации расплава при заданной температуре существенно зависит от скорости удаления из расплава летучей фазы — тримолибдата калия. В закрытом тигле диссоциация незначительна, она ограничивается установлением химического равновесия. Суммарное удаление летучей фазы из расплава в открытых тиглях повышается с увеличением поверхности расплава (диаметра тигля). Были выполнены количественные определения скорости испарения летучей фазы по измерению удельной потери веса расплава KY -молибдата (потеря веса в единицу времени, отнесенная к единице поверхности) при температурах от точки плавления ($970^\circ C$) до $1010^\circ C$.

Опыты проводили в открытом платиновом тигле диаметром 40 мм в трубчатой электропечи со стабилизированным нагревом. Для уменьшения температурных градиентов в расплаве тигель помещали на массивную подставку из сплава ЭИ-626, а также использовали небольшое количество расплава (глубина расплава в тигле около 3 мм). Отклонения температуры в расплаве по всему объему не превышали 3—4°. Точность поддержания температуры в печи $\pm 2^\circ$. Расплав поддержания температуры в печи $\pm 2^\circ$. Расплав выдерживался при заданной постоянной температуре в течение 20—25 час., после чего тигель вынимали из печи и после быстрого охлаждения взвешивали на аналитических весах.

Полученные результаты представлены графически на рис. 2. Видно, что скорость испарения летучей фазы с повышением температуры расплава увеличивается по закону, близкому к экспоненциальному. Медленный процесс диссоциации расплава КУ-молибдата объясняет трудность ее обнаружения в обычных опытах д.т.а.

Аналогичный характер термического разложения расплава наблюдался также для исследованного нами калий-эрбиевого молибдата, $\text{KEr}(\text{MoO}_4)_2$. Очевидно, результаты, полученные для КУ-молибдата, с достаточной степенью приближения могут быть распространены и на другие изоструктурные калий-редкоземельные молибдаты, не обладающие полиморфным переходом (Dy, Ho, Tu) ⁽²⁾.

Авторы выражают благодарность Л. Ю. Харченко за любезное предоставление порошковой дифрактограммы для синтезированного ею (1:1)-оксимольбдата иттрия.

Институт неорганической химии
Сибирского отделения Академии наук СССР
Новосибирск

Поступило
16 VII 1971

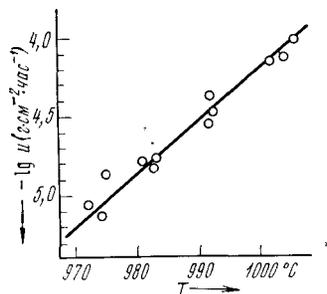


Рис. 2. Зависимость скорости испарения и тримольбдата калия из диссоциируемого расплава $\text{КУ}(\text{MoO}_4)_2$ от температуры

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ П. В. Клевцов, Л. П. Козеева, Р. Ф. Клевцова, Неорганические материалы, 4, 1147 (1968). ² П. В. Клевцов, Л. П. Козеева, Неорганические материалы, 4, 1379 (1968). ³ В. И. Спицын, В. К. Трунов, ДАН, 185, 854 (1969). ⁴ Р. Ф. Клевцова, С. В. Борисов, ДАН, 177, 1333 (1967). ⁵ А. А. Каминский, А. А. Павлюк, П. В. Клевцов, Оптика и спектроскопия, 28, 292 (1970). ⁶ А. А. Kaminskii, P. V. Klevtsov, A. A. Pavlyuk, Phys. Stat. Sol., (a), 1, K91 (1970). ⁷ P. Caillet, Bull. Soc. chim. France, № 12, 4750 (1967). ⁸ А. А. Покровский, В. К. Рыбаков, В. К. Трунов, ЖНХ, 14, 2344 (1969). ⁹ Р. Ф. Клевцова, П. В. Клевцов, Кристаллография, 16, 292 (1971). ¹⁰ P. V. Klevtsov, R. F. Klevtsova, J. Solid State Chem., 2, 278 (1970). ¹¹ В. М. Мохошеев, В. И. Кривобок и др., Неорганические материалы, 3, № 9, 1657 (1967). ¹² В. А. Балашов, А. А. Майер, Неорганические материалы, 7, № 5, 822 (1971).