

Г. А. БУХАЛОВА и Н. Н. АЛЕШКИНА

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ВАНАДИНИТА В РАСПЛАВАХ
ОРТОВАНАДАТОВ И ХЛОРИДОВ ЛИТИЯ И СВИНЦА**

(Представлено академиком Г. Г. Уразовым 26 XI 1952)

В развитии химии ванадия представляет интерес изучение поведения природного минерала ванадинита $3\text{Pb}_3(\text{VO}_4)_2\text{PbCl}_2$ в расплавах взаимных систем.

Ванадинит относится к минералогической группе апатита, имеющей общность кристаллической структуры. Строение соединений группы апатита становится понятным, если смотреть на них как на продукты внедрения хлоридов (фторидов) кальция или свинца в ванадаты (фосфаты).

В изученной нами взаимной системе $\text{Li}, \text{Pb} \parallel \text{VO}_4, \text{Cl}$ мы имеем соли металлов, почти максимально удаленных друг от друга в периодической системе.

Ортованадаты получались сплавлением или неоднократным спеканием V_2O_5 с окисью свинца или с углекислым литием. Ванадинит $3\text{Pb}_3(\text{VO}_4)_2 \cdot \text{PbCl}_2$ готовился неоднократным спеканием в закрытой аппаратуре и последующим сплавлением составляющих его компонентов. Температура конгруэнтного плавления его 1005° , что выше данных Амадори 990° (1). Прочность связи составляющих ванадинит компонентов характеризуется практическим отсутствием улетучивания PbCl_2 , который в чистом виде в расплаве уже несколько выше 498° имеет заметную упругость пара.

Температура плавления ортованадата лития $\text{Li}_3(\text{VO}_4)_2$ по экстраполяции ветвей его кристаллизации в ряде двойных систем и внутренних разрезов взаимной системы определена в 1230° . Ортованадат свинца $\text{Pb}_3(\text{VO}_4)_2$ плавился при 952° . Ортованадаты лития и свинца совершенно не летучи.

Исследование диаграммы плавкости проводилось визуально-политермическим методом до 1100° , причем исследовано, помимо двойных боковых систем, 24 внутренних разреза через систему. Двойная система

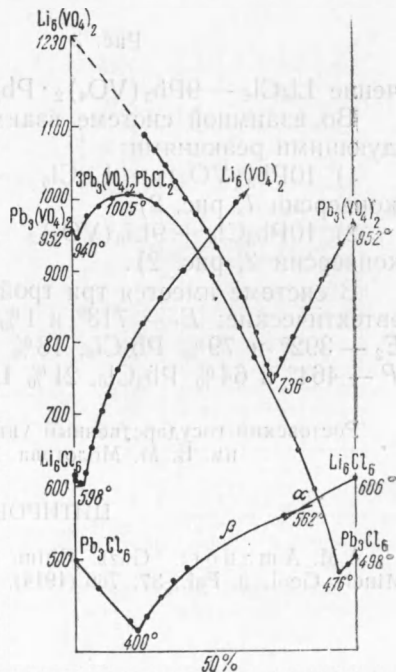


Рис. 1

$\text{Li}_6\text{Cl}_6 - \text{Pb}_3\text{Cl}_6$ (2) (рис. 1): эвтектика при 400° и 22% Li_6Cl_6 (пересечение ветвей α - и β -гомеоморфных форм LiCl отмечено при 562° и 79% Li_6Cl_6). Система $\text{Li}_6\text{Cl}_6 - \text{Li}_6(\text{VO}_4)_2$ (рис. 1): эвтектика соответствует 598° и 3% $\text{Li}_6(\text{VO}_4)_2$. В системе $\text{Li}_6(\text{VO}_4)_2 - \text{Pb}_3(\text{VO}_4)_2$ (рис. 1) эвтектика отвечает 736° и 28,5% $\text{Li}_6(\text{VO}_4)_2$. Система $\text{Pb}_3(\text{VO}_4)_2 - \text{Pb}_3\text{Cl}_6$ (рис. 1) по нашим данным имеет две эвтектические точки: 940° и $97,8\%$

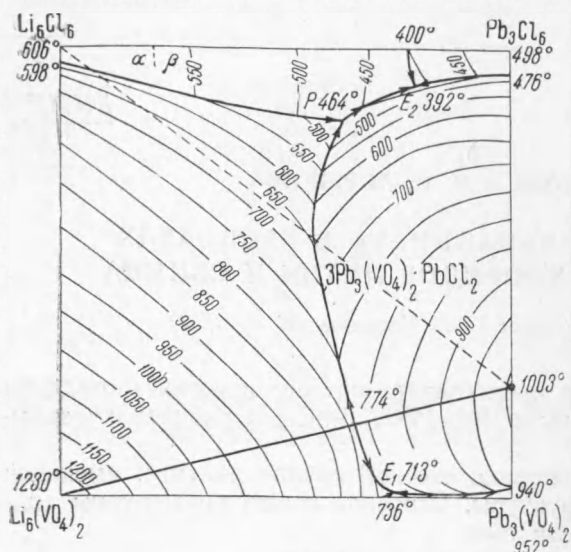


Рис. 2

соединение $\text{Pb}_3(\text{VO}_4)_2$ и 476° и 6% $\text{Pb}_3(\text{VO}_4)_2$. Конгруэнтное соединение плавится при 1005° , т. е. выше точки плавления обоих компонентов.

Результаты исследования взаимной системы Li , $\text{Pb} \parallel \text{VO}_4$, Cl представлены в виде проекции диаграммы плавкости на квадрат состава (рис. 2). Взаимная система триангулируется по диагональному типу из фигуративной точки состава ванадинита: диагональное сечение $\text{Li}_6(\text{VO}_4)_2 - 9\text{Pb}_3 \cdot (\text{VO}_4)_2 \cdot \text{Pb}_3\text{Cl}_6$ представляет собой эвтектическую систему с перевальной точкой при 793° , второе — диагональное триангулирующее сечение $\text{Li}_6\text{Cl}_6 - 9\text{Pb}_3(\text{VO}_4)_2 \cdot \text{Pb}_3\text{Cl}_6$ не имеет характера двойной системы.

Во взаимной системе взаимодействие компонентов определяется следующими реакциями:

1) $10\text{Pb}_3(\text{VO}_4)_2 + \text{Li}_6\text{Cl}_6 \rightarrow (9\text{Pb}_3(\text{VO}_4)_2 \cdot \text{Pb}_3\text{Cl}_6) + \text{Li}_6(\text{VO}_4)_2$ (точка конверсии 1, рис. 2).

2) $10\text{Pb}_3\text{Cl}_6 + 9\text{Li}_6(\text{VO}_4)_2 \rightarrow 9\text{Li}_6\text{Cl}_6 + (9\text{Pb}_3(\text{VO}_4)_2 \cdot \text{Pb}_3\text{Cl}_6)$ (точка конверсии 2, рис. 2).

В системе имеется три тройных невариантных точки, из которых две эвтектические: $E_1 - 713^\circ$ и 1% Pb_3Cl_6 , 73% $\text{Pb}_3(\text{VO}_4)_2$, 26% $\text{Li}_6(\text{VO}_4)_2$ и $E_2 - 392^\circ$ и 79% Pb_3Cl_6 , 13% Li_6Cl_6 , 8% $\text{Li}_6(\text{VO}_4)_2$ и одна переходная $P - 464^\circ$ и 64% Pb_3Cl_6 , 21% Li_6Cl_6 , 15% $\text{Li}_6(\text{VO}_4)_2$.

Ростовский государственный университет
им. В. М. Молотова

Поступило
23 XI 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ M. Amadori, Gazz. Chim. ital., 49, 1, 38 (1919). ² A. Treis, N. Jahrb. f. Miner., Geol. u. Pal., 37, 766 (1914).