

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ

УДК 544.014+544.016.2+543.572.3

ОПИСАНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ
ВО ВЗАИМНЫХ СИСТЕМАХ $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} \parallel \text{Cl}^-, \text{ЭО}_4^{2-}$ ($\text{Э} = \text{Mo}, \text{W}$)
И $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} \parallel \text{Cl}^-, \text{MoO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$

© 2020 г. И. К. Гаркушин^{а, *}, А. В. Бурчаков^а, М. А. Сухаренко^а, Н. Н. Вердиев^б, С. Н. Милов^а

^аСамарский государственный технический университет, ул. Молодогвардейская, 244, Самара, 443100 Россия

^бИнститут проблем геотермии и возобновляемой энергетики,

филиал Объединенного института высоких температур РАН, пр-т И. Шамиля, 39а, Махачкала, 367030 Россия

*e-mail: gik49@yandex.ru

Поступила в редакцию 04.03.2020 г.

После доработки 03.04.2020 г.

Принята к публикации 30.04.2020 г.

Исследовано химическое взаимодействие солей в четырехкомпонентной взаимной системе из хлоридов, молибдатов и вольфраматов натрия и стронция методом ионного баланса. Методом дифференциального термического анализа на кривых нагревания зафиксированы экзотермические эффекты реакций взаимодействия порошкообразных гомогенизированных исходных смесей $\text{Na}_2\text{ЭО}_4 + \text{SrCl}_2$ ($\text{Э} = \text{Mo}, \text{W}$) и $\text{Na}_2\text{MoO}_4 + \text{Na}_2\text{WO}_4 + \text{SrCl}_2$. На кривых охлаждения отмечены экзоэффекты, свидетельствующие об образовании продуктов реакции обмена при кристаллизации смесей из расплавов $\text{NaCl} + \text{SrЭО}_4$ в тройных взаимных системах $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} \parallel \text{Cl}^-, \text{ЭО}_4^{2-}$ и $\text{NaCl} + \text{SrMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$ в четырехкомпонентной взаимной системе $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} \parallel \text{Cl}^-, \text{MoO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$. Продукты реакций определены с помощью рентгенофазового анализа. Присутствие в продуктах реакций двойных соединений $\text{Na}_3\text{ClMoO}_4$ и Na_3ClWO_4 в системах $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} \parallel \text{Cl}^-, \text{ЭО}_4^{2-}$ и твердых растворов $\text{Na}_3\text{ClMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$ в системе $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} \parallel \text{Cl}^-, \text{MoO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$ рассмотрено с точки зрения явления дивергенции.

Ключевые слова: химическое взаимодействие, фазовые реакции, метод ионного баланса

DOI: 10.31857/S0044457X20090032

ВВЕДЕНИЕ

Молибдаты, вольфраматы и их изоморфные смеси щелочноземельных металлов находят широкое применение в качестве люминофоров, для получения монокристаллов с целью использования эффекта внутреннего комбинационного рассеяния (ВКР) в лазерах [1–6]. Наиболее технологичные и близкие к рекордным характеристики ВКР проявляют кристаллы молибдата и вольфрамата стронция и их твердые растворы. Поэтому исследование фазовых диаграмм многокомпонентных систем и химического взаимодействия с участием молибдатов и вольфраматов щелочноземельных металлов вызывает не только теоретический, но и практический интерес [7, 8].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Четырехкомпонентная взаимная система $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} \parallel \text{Cl}^-, \text{MoO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$ исследована ранее конверсионным методом [9]. В настоящей работе

для исследования химического взаимодействия использовали соли следующих квалификаций: NaCl “ос. ч.”, Na_2MoO_4 и Na_2WO_4 “х. ч.”, SrCl_2 , SrMoO_4 и SrWO_4 “ч. д. а.”. Исследования проводили на установке для синхронного термического анализа STA 449 F3 Phoenix фирмы Netzsch [10, 11]. В качестве источника термоэлектродвижущей силы использовали термодуру ТПП. Точность определения температуры после градуировки по реперным веществам составляла $\pm 1.5^\circ\text{C}$. РФА проводили на дифрактометре ДРОН-2.0 ($\text{CuK}\alpha$ -излучение, $\text{Ni}\beta$ -фильтр) [12–14]. Исходные вещества взвешивали на аналитических весах Shimadzu AUX 220. Взвешенные вещества измельчали в агатовой ступке и гомогенизировали под слоем ацетона, после испарения которого аликвотную часть массой 0.1 г помещали в платиновый микротигель. Второй тигель содержал индифферентное вещество – Al_2O_3 (ч. д. а.). Скорость нагрева образцов составляла 10 град/мин.

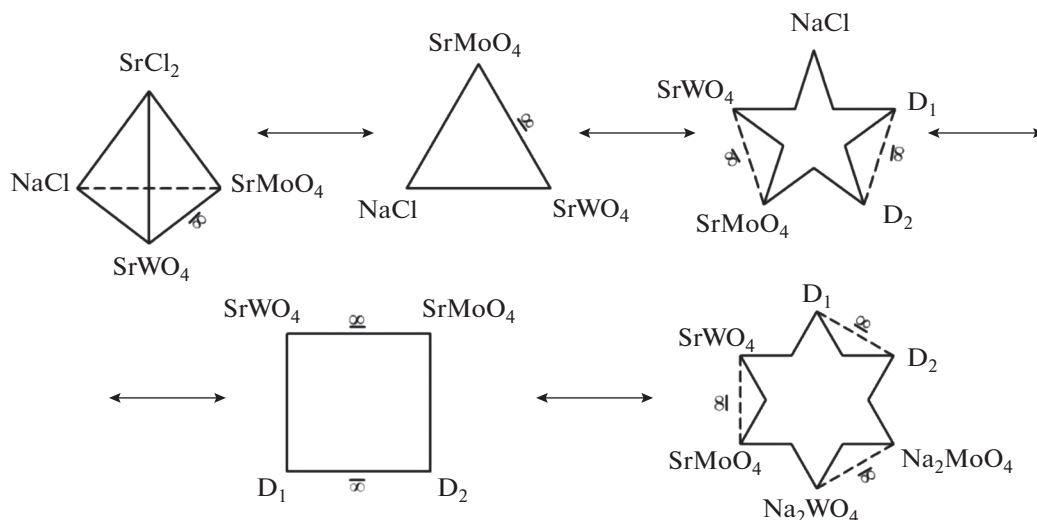
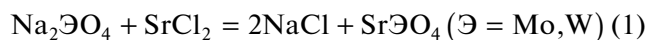


Рис. 1. Древо фаз четырехкомпонентной взаимной системы $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} \parallel \text{Cl}^-, \text{MoO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$, D_1 и D_2 – соединения $\text{Na}_3\text{ClMoO}_4$ и Na_3ClWO_4 соответственно.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

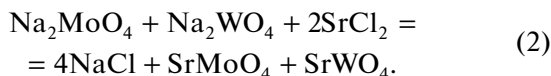
Реакция обмена



экзотермическая ($\Delta_r H_{298}^\circ < 0$), если $r_{\text{Na}^+} < r_{\text{Sr}^{2+}}$ и $r_{\text{Cl}^-} < r_{\text{ЭO}_4^{2-}}$: $r_{\text{Na}^+} = 0.098$ нм, $r_{\text{Sr}^{2+}} = 0.294$ нм, $r_{\text{Cl}^-} = 0.181$ нм, $r_{\text{MoO}_4^{2-}} = 0.254$ нм, $r_{\text{WO}_4^{2-}} = 0.257$ нм [15, 16].

Приведенный прогноз совпадает с предсказанным на основании теории “жестких и мягких кислот и оснований” Пирсона направлением реакции, в соответствии с которой “жесткая кислота” (катион Na^+) и “жесткое основание” (анион Cl^-) образуют устойчивую пару NaCl . “Мягкая кислота” (катион Sr^{2+}) и “мягкое основание” (ЭO_4^{2-}) образуют другую устойчивую пару.

Аналогичные рассуждения справедливы для реакции:



Взаимодействие гомогенизированных порошкообразных смесей при контактном плавлении приводит к образованию лабильной жидкой фазы, которая фиксируется данными ДТА и электропроводности [9, 17]. Образование жидкой фазы во всем объеме исходной реакционной смеси при программированном нагреве ускоряет химическое взаимодействие компонентов, что отражается в виде экзоэффектов на кривых ДТА.

В работе исследовано химическое взаимодействие компонентов системы $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} \parallel \text{Cl}^-$,

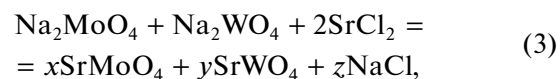
$\text{MoO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$ методом ионного баланса на основе древа фаз (рис. 1) [18], а также взаимодействие порошков исследуемых веществ в реакциях (1) и (2) при программированном нагреве.

Описание химического взаимодействия во взаимной системе $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} \parallel \text{Cl}^-, \text{MoO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$ методом ионного баланса

В качестве исходных веществ использовали как соли, так и двойные соединения. Число веществ составляло от трех до шести. Рассмотрим следующие примеры.

Смешиваем три соли: $\text{Na}_2\text{MoO}_4 + \text{Na}_2\text{WO}_4 + \text{SrCl}_2$.

Рассмотрим следующее уравнение:



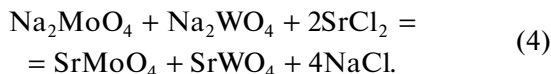
где x, y, z – коэффициенты, которые необходимо определить.

Приравниваем коэффициенты при ионах в левой и правой частях:

$$\begin{cases} 4\text{Na}^+ = z \\ \text{WO}_4^{2-} = y \\ \text{MoO}_4^{2-} = x \\ 2\text{Sr}^{2+} = x = y \\ 4\text{Cl}^- = z \end{cases}$$

При решении системы линейных уравнений получаем $x = 1, y = 1$ и $z = 4$. Поскольку коэффи-

коэффициенты больше нуля, реализуется следующее уравнение:



Приведенная брутто-реакция распадается на две более простые реакции:



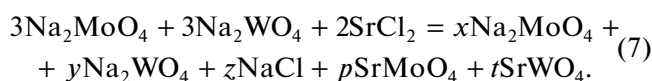
которые являются реакциями обмена.

В правой части брутто-реакции приведены соли, входящие в стабильный треугольник $\text{SrMoO}_4\text{--SrWO}_4\text{--NaCl}$. Кристаллизующимися из расплава фазами являются NaCl и твердые растворы $\text{SrMo}_{0.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_4$, так как соотношение $\text{MoO}_4^{2-} : \text{WO}_4^{2-} = 1 : 1$.

Исходный состав содержит три соли: $\text{Na}_2\text{MoO}_4 + 3\text{Na}_2\text{WO}_4 + 2\text{SrCl}_2$.

1. Рассмотрим симплекс $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{--Na}_2\text{WO}_4\text{--NaCl--SrMoO}_4\text{--SrWO}_4$.

Уравнение реакции запишем в виде:



Приравняем коэффициенты при ионах в левой и правой частях уравнения:

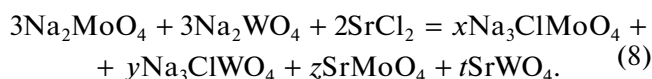
$$\begin{cases} \text{MoO}_4^{2-} = 3 = x + p \\ \text{WO}_4^{2-} = 3 = y + t \\ \text{Na}^+ = 12 = x + y + z, \\ \text{Sr}^{2+} = 2 = p + t \\ \text{Cl}^- = 4 = x + z \end{cases}$$

$$x + z = 4 \Rightarrow y = 12 - 4 = 8; t = 3 - y = 3 - 8 = -5.$$

Поскольку коэффициент $t = -5$, продукты реакции не входят в симплекс $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{--Na}_2\text{WO}_4\text{--NaCl--SrMoO}_4\text{--SrWO}_4$.

2. Рассмотрим симплекс $\text{Na}_3\text{ClMoO}_4\text{--Na}_3\text{ClWO}_4\text{--SrMoO}_4\text{--SrWO}_4$.

Запишем уравнение реакции:

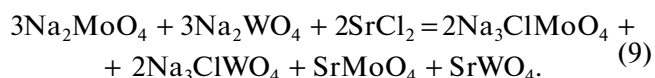


Приравняем коэффициенты при ионах в левой и правой частях уравнения:

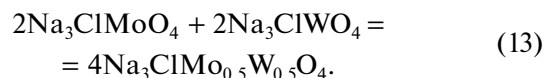
$$\begin{cases} \text{Na}^+ = 12 = 3(x + y) \\ \text{MoO}_4^{2-} = 3 = y + z \\ \text{WO}_4^{2-} = 3 = x + t \\ \text{Sr}^{2+} = 2 = z + t \\ \text{Cl}^- = 4 = x + y \end{cases}$$

Так как соотношение ионов в левой части уравнения равно $\frac{\text{MoO}_4^{2-}}{\text{WO}_4^{2-}} = \frac{3}{3} = 1$, то и $\frac{z}{t} = 1$, т.е. $z = 1$ и $t = 1$. Тогда число ионов MoO_4^{2-} равно числу ионов WO_4^{2-} и $x = 3 - z = 2$; $y = 3 - t = 2$.

Проверяем правильность определения ионов натрия Na^+ : $12 = 3(x + y) = 3(2 + 2)$. Поскольку все коэффициенты положительные, продукты реакции входят в симплекс $\text{Na}_3\text{ClMoO}_4\text{--Na}_3\text{ClWO}_4\text{--SrMoO}_4\text{--SrWO}_4$. Уравнение брутто-реакции имеет вид:



Брутто-реакция может быть разложена на следующие простые реакции с образованием двойных соединений и твердых растворов:

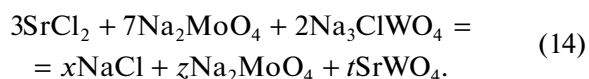


Кристаллизующимися фазами будут два твердых раствора состава $\text{Na}_3\text{ClMo}_{0.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_4$ и $\text{SrMo}_{0.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_4$.

Исходный состав содержит четыре соли: $3\text{SrCl}_2 + 7\text{Na}_2\text{MoO}_4 + 2\text{NaCl} + 2\text{Na}_2\text{WO}_4$. Объединяя две последние соли в соединение Na_3ClWO_4 , получим: $3\text{SrCl}_2 + 7\text{Na}_2\text{MoO}_4 + 2\text{Na}_3\text{ClWO}_4$.

1. Рассмотрим симплекс $\text{NaCl--SrCl}_2\text{--SrMoO}_4\text{--SrWO}_4$.

Уравнение в общем виде запишется следующим образом:



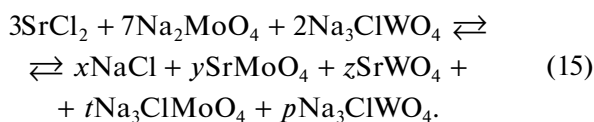
Приравняв коэффициенты при ионах в правой и левой частях уравнения, получим:

$$\begin{cases} \text{Na}^+ = 19 = x \\ \text{Sr}^{2+} = 3 = z + t \\ \text{Cl}^- = 8 = x + y \\ \text{MoO}_4^{2-} = 7 = z \\ \text{WO}_4^{2-} = 2 = t \end{cases}$$

Решая эту систему линейных уравнений, получаем коэффициенты в правой части уравнения: $x = 19$, $z = 7$, $t = 2$, $y = -1$. Следовательно, данный симплекс не реализуется, так как один коэффициент отрицательный.

2. Рассмотрим симплекс $\text{NaCl}-\text{SrMoO}_4-\text{SrWO}_4-\text{Na}_3\text{ClMoO}_4-\text{Na}_3\text{ClWO}_4$.

Запишем уравнение реакции:



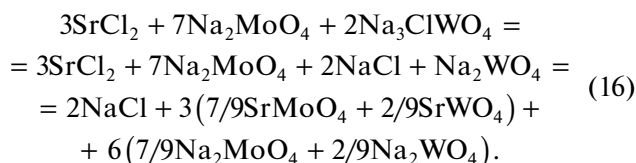
Приравнявая коэффициенты при ионах в левой и правой частях уравнения, получим:

$$\begin{cases} \text{Sr}^{2+} = 3 = y + z \\ \text{Na}^+ = 18 = x + t + p \\ \text{MoO}_4^{2-} = 6 = y + t \\ \text{WO}_4^{2-} = 2 = z + p \\ \text{Cl}^- = 8 = x + t + p \end{cases}$$

Для правильного определения коэффициентов при SrMoO_4 и SrWO_4 , $\text{Na}_3\text{ClMoO}_4$ и Na_3ClWO_4 в правой части уравнения необходимо рассмотреть коэффициенты при MoO_4^{2-} и WO_4^{2-} вместе:

$$y + z = 3; \quad \text{MoO}_4^{2-} + \text{WO}_4^{2-} = 8 = (y + t) + (z + p), \\ \text{Na}^+ = (\text{Na}_3\text{ClMoO}_4 + \text{Na}_3\text{ClWO}_4) = t + p = 6; \quad x = 12.$$

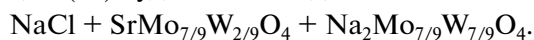
Так как все коэффициенты положительные, продукты реакции входят в симплекс. Соотношение ионов $\text{MoO}_4^{2-}/\text{WO}_4^{2-}$, входящих в фазы непрерывных рядов твердых растворов, равно $7/2$, поэтому составы молибдатов и вольфраматов будут соответствовать ионным долям: для $\text{MoO}_4^{2-} = 7/9$, для $\text{WO}_4^{2-} = 2/9$. Таким образом, окончательно фазовая реакция имеет вид:



Проверяем правильность определения коэффициентов:

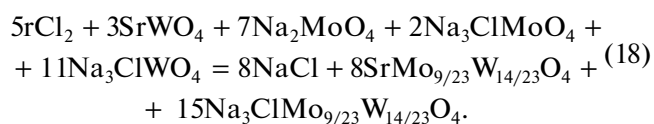
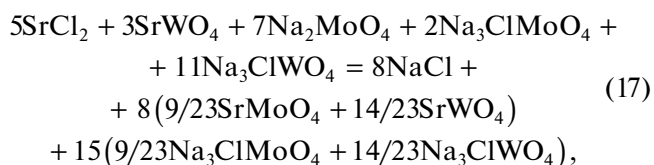
$$\begin{cases} \text{Na}^+ = 2 + 6\left(3\frac{7}{9} + 3\frac{2}{9}\right) = 2 + \frac{48}{3} + \frac{12}{3} = 20 \\ \text{Cl}^- = 2 + 6\left(\frac{7}{9} + \frac{2}{9}\right) = 8 \\ \text{Sr}^{2+} = 3\left(\frac{7}{9} + \frac{2}{9}\right) = 3 \\ \text{MoO}_4^{2-} = 3\frac{7}{9} + 6\frac{7}{9} = 7 \\ \text{WO}_4^{2-} = 3\frac{2}{9} + 6\frac{2}{9} = 2 \end{cases}$$

Состав кристаллизующихся из расплава фаз по реакции (16) будет иметь вид:



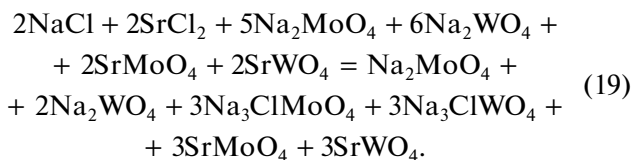
Аналогично описано химическое взаимодействие для смесей из пяти и шести исходных солей (уравнения (17)–(19)).

Исходный состав содержит пять солей: $5\text{SrCl}_2 + 3\text{SrWO}_4 + 7\text{Na}_2\text{MoO}_4 + 2\text{Na}_3\text{ClMoO}_4 + 11\text{Na}_3\text{ClWO}_4$.



Кристаллизующиеся из расплава фазы – NaCl , $\text{SrMo}_{9/23}\text{W}_{14/23}\text{O}_4 + \text{Na}_3\text{ClMo}_{9/23}\text{W}_{14/23}\text{O}_4$. Продукты реакции входят в симплекс $\text{NaCl}-\text{SrMoO}_4-\text{SrWO}_4-\text{Na}_3\text{ClMoO}_4-\text{Na}_3\text{ClWO}_4$.

Исходный состав содержит шесть солей: $2\text{NaCl} + 2\text{SrCl}_2 + 5\text{Na}_2\text{MoO}_4 + 6\text{Na}_2\text{WO}_4 + 2\text{SrMoO}_4 + 2\text{SrWO}_4$.



Прогнозируемый состав кристаллизующихся фаз следующий: $\text{Na}_2\text{Mo}_{1/3}\text{W}_{2/3}\text{O}_4$, $\text{Na}_3\text{ClMo}_{0.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_4$ и $\text{SrMo}_{0.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_4$. Продукты реакции входят в симплекс $\text{Na}_2\text{MoO}_4-\text{Na}_2\text{WO}_4-\text{Na}_3\text{ClMoO}_4-\text{Na}_3\text{ClWO}_4-\text{SrMoO}_4-\text{SrWO}_4$.

По данным $\Delta_f G_{298}^\circ$ исходных веществ рассчитаны $\Delta_r G_{298}^\circ$ реакций обмена (4)–(6) (табл. 1). С учетом значений $\Delta_r G_{298}^\circ$ и тепловых эффектов реакций $\Delta_r H_{298}^\circ$, приведенных в работе [9], системы

Таблица 1. Энергии Гиббса реакций обмена в тройных и четверной $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} \parallel \text{Cl}^-, \text{MoO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$ взаимных системах

Система	Энергия Гиббса химической реакции обмена, $-\Delta_r G_{298}^\circ$, кДж	Точка (линия) конверсии	Стабильная диагональ (треугольник)
$\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} \parallel \text{Cl}^-, \text{MoO}_4^{2-}$	90.468	С	$\text{NaCl}-\text{SrMoO}_4$
$\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} \parallel \text{Cl}^-, \text{WO}_4^{2-}$	90.482	F	$\text{NaCl}-\text{SrWO}_4$
$\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} \parallel \text{MoO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$	0.014	Д	$\text{Na}_2\text{MoO}_4-\text{SrWO}_4$
$\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} \parallel \text{Cl}^-, \text{MoO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$	180.95	0.5С + 0.5F	$\text{NaCl} + \text{SrWO}_4 + \text{SrMoO}_4$

$\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} \parallel \text{Cl}^-, \text{MoO}_4^{2-}$ и $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} \parallel \text{Cl}^-, \text{WO}_4^{2-}$ относятся к необратимо-взаимным (по классификации [19, 20]) со сдвигом равновесия в сторону стабильных солей $\text{NaCl} + \text{SrMoO}_4$ и $\text{NaCl} + \text{SrWO}_4$. Ликвидусы исследованных систем $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} \parallel \text{Cl}^-, \text{MoO}_4^{2-}$ и $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} \parallel \text{Cl}^-, \text{WO}_4^{2-}$ подтверждают необратимость реакций обмена с доминирующими полями кристаллизации SrMoO_4 и SrWO_4 .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Взаимодействие солей во взаимных системах $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} \parallel \text{Cl}^-, \text{MoO}_4^{2-} (\text{WO}_4^{2-}), \text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} \parallel \text{Cl}^-, \text{MoO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$

Исследовано взаимодействие в порошкообразных гомогенизированных смесях 0.5 экв. д. $\text{Na}_2\text{MoO}_4 + 0.5$ экв. д. SrCl_2 , 0.5 экв. д. $\text{Na}_2\text{WO}_4 + 0.5$ экв. д. SrCl_2 , 0.25 экв. д. $\text{Na}_2\text{MoO}_4 + 0.25$ экв. д. $\text{Na}_2\text{WO}_4 + 0.5$ экв. д. SrCl_2 при программированном нагреве до 800°C :

1. 2.0592 г $\text{Na}_2\text{MoO}_4 + 1.5853$ г SrCl_2 (рис. 2);
2. 2.9383 г $\text{Na}_2\text{WO}_4 + 1.5853$ г SrCl_2 (рис. 3);
3. 1.0296 г $\text{Na}_2\text{MoO}_4 + 1.4641$ г $\text{Na}_2\text{WO}_4 + 1.5853$ г SrCl_2 (рис. 4).

Рентгенограммы отожженных в течение 15 мин при 600°C и закаленных во льду смесей приведены на рис. 5–7.

При нагревании порошкообразной гомогенизированной смеси 1 (рис. 2) первый эндоэффект при 457.2°C отвечает α/β -полиморфному переходу Na_2MoO_4 .

Температура начала экзотермической реакции (541.5°C) на 16.5°C ниже температуры плавления низкоплавкой тройной эвтектики (558°C) в подсистеме $\text{NaCl}-\text{SrCl}_2-\text{SrMoO}_4$. Вследствие образования $\text{Na}_3\text{ClMoO}_4$ фиксируется незначительный второй эндоэффект при 635.8°C , температура которого на 10.8°C выше температуры плавления тройной эвтектики при 625°C в стабильном треугольнике $\text{NaCl}-\text{SrMoO}_4-\text{Na}_3\text{ClMoO}_4$.

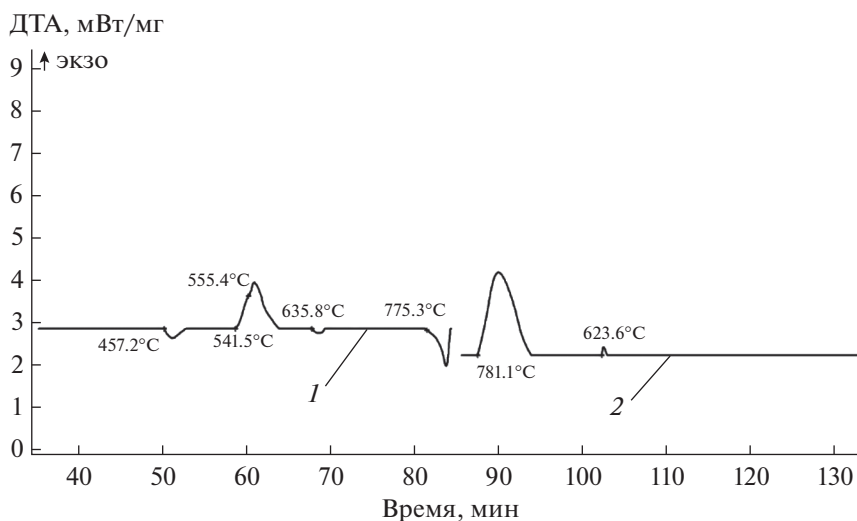


Рис. 2. Кривые ДТА нагревания и охлаждения реакционной смеси $\text{SrCl}_2 + \text{Na}_2\text{MoO}_4$: 1 – дифференциальная кривая нагревания, 2 – дифференциальная кривая охлаждения.

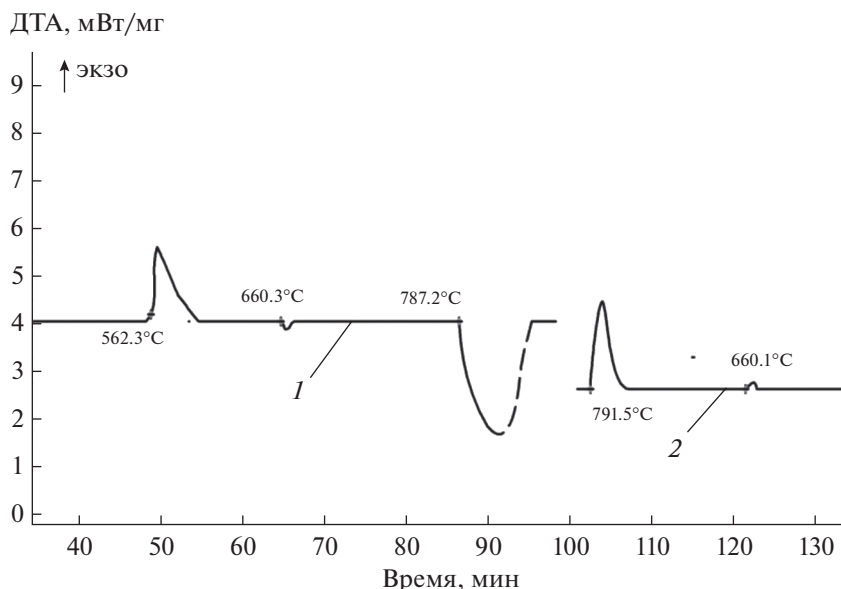


Рис. 3. Кривые ДТА нагревания (1) и охлаждения (2) реакционной смеси $\text{SrCl}_2 + \text{Na}_2\text{WO}_4$.

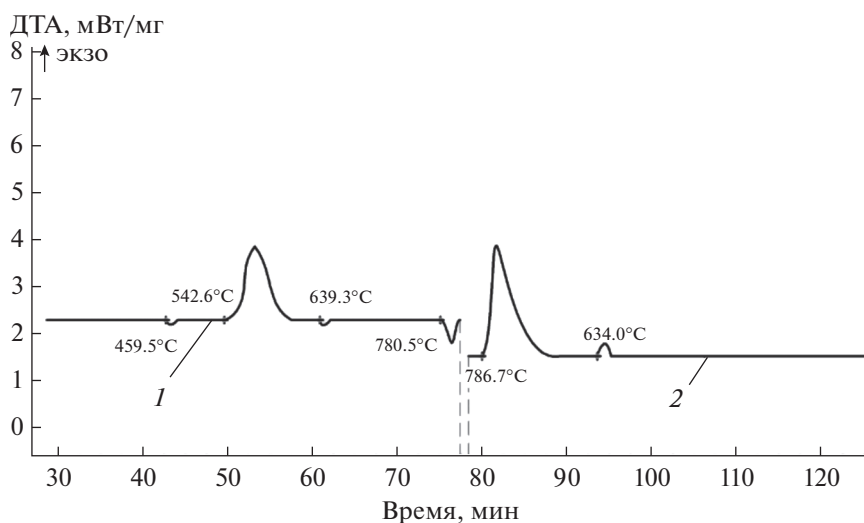


Рис. 4. Кривые ДТА нагревания (1) и охлаждения (2) реакционной смеси $\text{SrCl}_2 + \text{Na}_2\text{MoO}_4 + \text{Na}_2\text{WO}_4$.

Температура третьего эндоэффекта (775.3°C) близка к температуре перевальной эвтектики на стабильной диагонали $\text{NaCl}-\text{SrMoO}_4$ (ниже на 8.7°C). На кривой охлаждения состава 1 (рис. 2) температура экзоэффекта (781.1°C) отличается от температуры перевальной точки на 2.9°C . Температура экзоэффекта (623.6°C) близка к температуре тройной эвтектики (625°C) в подсистеме $\text{NaCl}-\text{SrMoO}_4-\text{Na}_3\text{ClMoO}_4$.

На кривой нагревания порошкообразной гомогенизированной смеси состава 2 (рис. 3) температура экзоэффекта (562.3°C) на 9.2°C выше температуры плавления тройной эвтектики в

подсистеме $\text{NaCl}-\text{SrCl}_2-\text{SrWO}_4$. Температура второго эндоэффекта (660.3°C) на 3.3°C выше температуры плавления тройной эвтектики в стабильном треугольнике $\text{NaCl}-\text{SrWO}_4-\text{Na}_3\text{ClWO}_4$. При 787.2°C зафиксировано начало эндоэффекта, температура которого на 2.2°C выше температуры перевальной точки на стабильной диагонали $\text{NaCl}-\text{SrWO}_4$. На кривой охлаждения (рис. 3) температура экзоэффекта (791.5°C) на 6.5°C выше температуры плавления перевальной точки на квазибинарной стороне $\text{NaCl}-\text{SrWO}_4$. Температура незначительного экзоэффекта при 660.1°C на

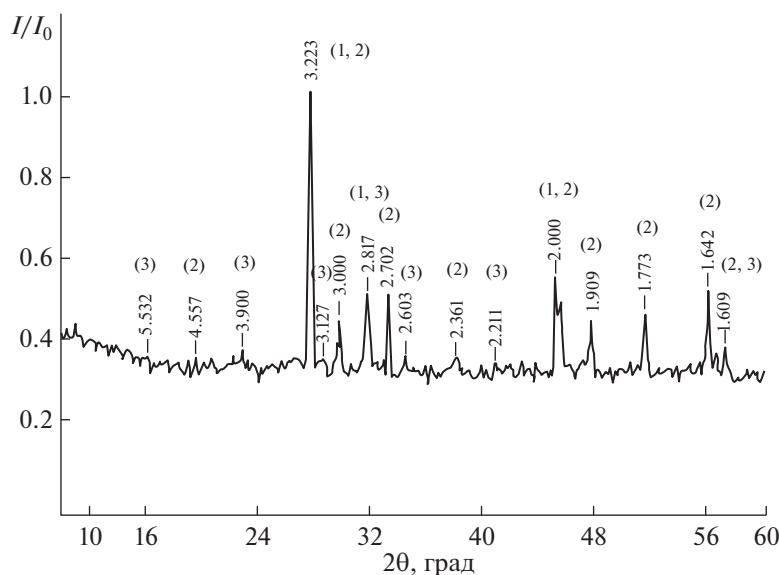


Рис. 5. Рентгенограмма порошка смеси $\text{SrCl}_2 + \text{Na}_2\text{MoO}_4$ после реакции: 1 – NaCl ; 2 – SrMoO_4 ; 3 – $\text{Na}_3\text{ClMoO}_4$.

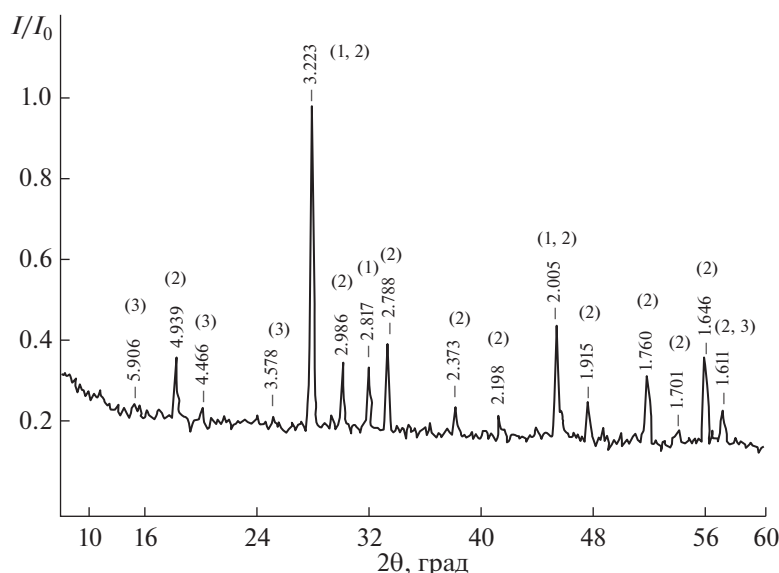


Рис. 6. Рентгенограмма порошка смеси $\text{Na}_2\text{WO}_4 + \text{SrCl}_2$ после реакции: 1 – NaCl ; 2 – SrWO_4 ; 3 – Na_3ClWO_4 .

3.1°C выше температуры плавления тройной эвтектики в подсистеме $\text{NaCl}-\text{Na}_3\text{ClWO}_4-\text{SrWO}_4$.

На кривых нагревания и охлаждения состава 3 (рис. 4) отмечаются эндоэффекты с температурами, близкими к температурам для составов 1 и 2. Первый эндоэффект практически совпадает с первым эндоэффектом на кривой нагревания смеси $\text{SrCl}_2-\text{Na}_2\text{MoO}_4$ и отвечает α/β -полиморфному переходу Na_2MoO_4 . Температура начала экзоэффекта (542.6°C) соответствует интервалу между температурами экзоэффектов на кривых ДТА составов 1 и 2 ($541.5-562.3^\circ\text{C}$). Второй эндоэффект при 639.3°C (вследствие образования

фазы $\text{Na}_3\text{ClMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$) соответствует температуре плавления смеси, отвечающей составу фигуративной точки на моновариантной кривой, соединяющей тройные эвтектики с температурами плавления 625°C (фазовый треугольник $\text{NaCl}-\text{SrMoO}_4-\text{Na}_3\text{ClMoO}_4$) и 657°C (фазовый треугольник $\text{NaCl}-\text{Na}_3\text{ClWO}_4-\text{SrWO}_4$). Температура третьего эндоэффекта при 780.5°C также лежит в диапазоне от 775.5 до 787.2°C . На кривой охлаждения наблюдаются два экзоэффекта, температуры которых также расположены в диапазонах для составов 1 и 2.

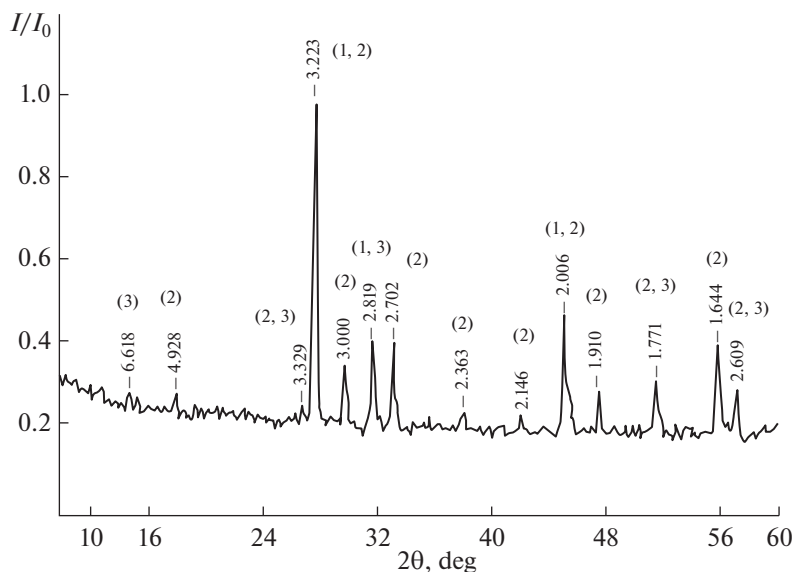


Рис. 7. Рентгенограмма порошка смеси $\text{Na}_2\text{MoO}_4 + \text{Na}_2\text{WO}_4 + 2\text{SrCl}_2$ после реакции: 1 – NaCl ; 2 – $\text{SrMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$; 3 – $\text{Na}_3\text{ClMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$.

Теоретически на кривых охлаждения сплавов, отвечающих составам 1 и 2, должны быть два экзоэффекта, соответствующих кристаллизации $\text{Sr}\text{Э}\text{O}_4$ ($\text{Э} = \text{Mo}, \text{W}$) и NaCl . Однако вследствие явления дивергенции, т.е. несовпадения максимумов на ликвидусе с составами твердых фаз, максимумы на ликвидусе, отвечающие составам смесей С и F, смещаются в направлении вершины, соответствующей SrCl_2 , по нестабильной диагонали $\text{Na}_2\text{Э}\text{O}_4 \rightarrow \text{SrCl}_2$. Поэтому на кривых охлаждения смесей фиксируются термоэффекты, соответствующие кристаллизации трех фаз: $\text{SrMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4 + \text{NaCl} + \text{Na}_3\text{ClMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$. Соединения $\text{Na}_3\text{ClMoO}_4$ и Na_3ClWO_4 как бы “оттесняют” максимумы на ликвидусе со стабильных секущих $\text{NaCl}-\text{Sr}\text{Э}\text{O}_4$ и $\text{D}_1(\text{D}_2)-\text{Sr}\text{Э}\text{O}_4$ в сим-

плексы $\text{NaCl}-\text{SrCl}_2-\text{Sr}\text{Э}\text{O}_4$ и $\text{Na}_2\text{Э}\text{O}_4-\text{Sr}\text{Э}\text{O}_4-\text{D}_1(\text{D}_2)$, что подтверждают данные ДТА нагревания и охлаждения смесей (рис. 2–4) и результаты РФА (рис. 5–8).

Таким образом, в тройных взаимных системах протекают реакции ионного обмена и образования двойных соединений, что подтверждено экспериментальными исследованиями.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Описание химического взаимодействия методом ионного баланса в трехкомпонентных и четырехкомпонентной взаимных системах согласуется с результатами описания конверсионным методом и дополняют друг друга. Преимущество конверсионного метода состоит в том, что экзотермические реакции можно использовать для синтеза веществ и смесей из нестабильных продуктов. Достоинство метода ионного баланса состоит в том, что можно определить симплекс, в который входят продукты после химического взаимодействия различного сочетания исходных веществ и двойных соединений.

2. Исследовано химическое взаимодействие в исходных смесях $\text{Na}_2\text{MoO}_4 + \text{SrCl}_2$, $\text{Na}_2\text{WO}_4 + \text{SrCl}_2$, $\text{Na}_2\text{MoO}_4 + \text{Na}_2\text{WO}_4 + 2\text{SrCl}_2$. Кривые нагревания (охлаждения) смесей позволили определить температуры начала экзотермических реакций обмена в системах $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} \parallel \text{Cl}^-, \text{MoO}_4^{2-}$; $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} \parallel \text{Cl}^-, \text{WO}_4^{2-}$; $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} \parallel \text{Cl}^-, \text{MoO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$, выявить сведения о температурах плавления самых низкоплавких тройных эвтектик, температурах плавления сплавов, отвечающих перевальным точкам на

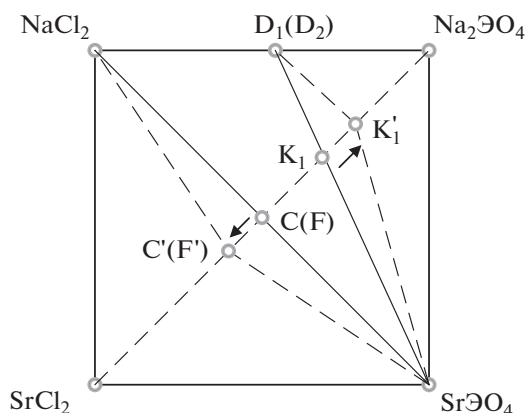


Рис. 8. Схема смещения максимумов в ликвидусе $\text{C}(\text{F}) \rightarrow \text{C}'(\text{F}')$ и $\text{K}_1 \rightarrow \text{K}'_1$.

стабильных диагоналях NaCl–SrЭО₄, а также о температурах ликвидуса.

3. Вследствие высоких температур плавления ликвидус представлен преобладающими полями кристаллизации SrЭО₄ в системах Na⁺, Sr²⁺||Cl⁻, ЭО₄²⁻ (Э = Mo, W). В тройной взаимной системе Na⁺, Sr²⁺||MoO₄²⁻, WO₄²⁻ и четырехкомпонентной взаимной системе Na⁺, Sr²⁺||Cl⁻, MoO₄²⁻, WO₄²⁻ преобладает объем, отвечающий твердым растворам SrMo_xW_{1-x}O₄.

4. Расплавы смесей на основе систем Na⁺, Sr²⁺||MoO₄²⁻, WO₄²⁻ и Na⁺, Sr²⁺||Cl⁻, MoO₄²⁻, WO₄²⁻ могут быть использованы для получения сплавов Mo–W или для выращивания монокристаллов SrMo_xW_{1-x}O₄.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках базовой части государственного задания Самарского государственного технического университета на 2020 г.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *You Chaoyu, Yue Lina, Colón Cristóbal et al.* // J. Lumin. 2019. V. 210. P. 255. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2019.02.047>
2. *Czajka Justyna, Piskula Zbigniew, Szczeszak Agata et al.* // Opt. Mater. 2018. V. 84. P. 422. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2018.07.033>
3. *Moura J.V.B., Luz-Lima C., Pinheiro G.S. et al.* // Spectrochim. Acta, Part A. 2019. V. 208. P. 229. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2018.10.017>
4. *Saraiva G.D., Paraguassu W., Freire P.T.C. et al.* // J. Mol. Struct. 2017. V. 1139. P. 119. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2017.03.038>
5. *Groni T., Tomaszewicz E., Berkowski M. et al.* // J. Solid State Chem. 2018. V. 262. P. 164. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2018.03.014>
6. *Nasr W. Ben, Karoui K., Bulou A. et al.* // Physica E. 2017. V. 93. P. 339. <https://doi.org/10.1016/j.physe.2017.07.004>
7. *Kozhevnikova N.M.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. P. 157. <https://doi.org/10.1134/S0036023618020146>
8. *Potanina E.A., Orlova A.I., Nokhrin A.V. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. P. 296. <https://doi.org/10.1134/S0036023619030161>
9. *Гаркушин И.К., Милов С.Н., Трунин А.С.* // Журн. неорган. химии. 1991. Т. 36. № 4. С. 1044.
10. *Егунов В.П.* Введение в термический анализ. Самара: СамВен, 1996. 270 с.
11. *Уэндланд У.* Термические методы анализа. М.: Мир, 1978. 528 с.
12. *Ковба Л.М., Трунов В.К.* Рентгенофазовый анализ. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1976. 232 с.
13. *Миркин Л.И.* Справочник по рентгеноструктурному анализу. М.: Физматгиз, 1961. 863 с.
14. *Уманский Я.С.* Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия. М.: Металлургия, 1982. С. 247.
15. *Третьяков Ю.Д., Путляев В.И.* Введение в химию твердофазных материалов. М.: Наука, 2006. 400 с.
16. *Гетьман Е.И.* Изоморфное замещение в вольфраматных и молибдатных системах. Новосибирск: Наука, 1985. 214 с.
17. *Бурмистрова Н.П., Прибылов К.П., Савельев В.П.* Комплексный термический анализ. Казань: КГУ, 1981. 110 с.
18. *Сечной А.И., Гаркушин И.К.* Фазовый комплекс многокомпонентных систем и химическое взаимодействие. Самара: Самар. гос. техн. ун-т, 1999. 116 с.
19. *Бергман А.Г., Бухалова Г.А.* // Изв. сектора физ.-хим. анализа. 1952. Т. 21. С. 228.
20. *Бергман А.Г., Бухалова Г.А.* // Изв. сектора физ.-хим. анализа. 1956. Т. 27. С. 36.