

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ

УДК 541.123.6 + 549.76

ДРЕВО ФАЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СТАБИЛЬНЫХ ТРЕУГОЛЬНИКА
 $\text{NaBr}-\text{BaMoO}_4-\text{BaWO}_4$ И ТЕТРАЭДРА $\text{NaBr}-\text{BaBr}_2-\text{BaMoO}_4-\text{BaWO}_4$
СИСТЕМЫ $\text{Na}^+, \text{Ba}^{2+} \parallel \text{Br}^-, \text{MoO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$

© 2022 г. М. А. Сухаренко^а, *, И. К. Гаркушин^а, В. Т. Осипов^а, А. В. Радченко^а

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

*e-mail: sukhareno_maria@mail.ru

Поступила в редакцию 31.03.2022 г.

После доработки 03.06.2022 г.

Принята к публикации 04.06.2022 г.

Проведено теоретическое и экспериментальное исследование стабильных элементов четырехкомпонентной взаимной системы $\text{Na}^+, \text{Ba}^{2+} \parallel \text{Br}^-, \text{MoO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$. Проведено разбиение на симплексы на основе теории графов и построено древо фаз, которое имеет линейное строение и состоит из стабильного тетраэдра и пентатопа, разделенных секущим треугольником. Для стабильных элементов древа фаз проведен прогноз числа и состава кристаллизующихся фаз с учетом элементов ограничения, в которых одновременно присутствуют молибдаты и вольфраматы натрия и бария, обладающие изоструктурными свойствами и образующие после расплавления и кристаллизации единую фазу — непрерывный ряд твердых растворов. Экспериментальное исследование системы выполнено методами ДТА и РФА. Установлено отсутствие в стабильных элементах системы точек невариантных равновесий и выявлена устойчивость непрерывных рядов твердых растворов на основе молибдатов и вольфраматов натрия и бария. Определены температуры плавления и составы сплавов, отвечающих точкам, лежащим на моновариантной кривой.

Ключевые слова: физико-химический анализ, фазовые диаграммы, вольфрамат бария, молибдат бария, непрерывный ряд твердых растворов

DOI: 10.31857/S0044457X22100415

ВВЕДЕНИЕ

Исследование фазовых равновесий в многокомпонентных системах и построение фазовых диаграмм на их основе являются важнейшим этапом разработки новых составов функциональных материалов. Молибдаты и вольфраматы щелочных и щелочноземельных металлов обладают рядом ценных свойств и находят широкое применение в различных областях промышленности, медицине и науке. Например, они используются как высокоэффективные материалы для ВКР-лазеров, в различных электрохимических устройствах, а также в качестве нелинейно-оптических и лазерных сред [1–3]. В медицине наночастицы вольфрамата бария используют в лучевой терапии.

Исследование фазовых равновесных состояний в многокомпонентных системах из солей, оксидов и органических соединений является актуальной задачей современного материаловедения, решением которой занимаются российские и зарубежные ученые [4–14]. Изучение фазовых равновесий в системах с участием галогенидов и кислородсодержащих солей щелочных и щелочнозе-

мельных металлов представлено в работах [15–21], однако системы с участием молибдатов и вольфраматов остаются недостаточно изученными.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Четырехкомпонентная взаимная система $\text{Na}^+, \text{Ba}^{2+} \parallel \text{Br}^-, \text{MoO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$ состоит из шести индивидуальных веществ, термические и термодинамические свойства которых приведены в табл. 1 [22, 23]. Развертка граничных элементов системы представлена на рис. 1.

Разбиение на симплексы четырехкомпонентной взаимной системы $\text{Na}^+, \text{Ba}^{2+} \parallel \text{Br}^-, \text{MoO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$ проведено на основе теории графов путем составления матрицы смежности и решения логического выражения [24]. Матрица смежности исследуемой системы представлена в табл. 2.

На основании данных табл. 2 составлено логическое выражение (ЛВ), представляющее собой произведение сумм индексов несмежных вершин:

Таблица 1. Термические и термодинамические свойства индивидуальных веществ

Вещество	M , г/моль	$T_{пл}$, °C	$T_{ф.п}$, °C	$-\Delta_f H^\circ$, кДж/моль	$-\Delta_f G^\circ$, кДж/моль	Ссылка
NaBr	102.89	747	–	361.4	349.4	[21]
Na ₂ WO ₄	293.83	698	$\alpha \rightarrow \beta$ 576 $\beta \rightarrow \gamma$ 589	1470.0	1356.1	[21]
Na ₂ MoO ₄	205.92	688	$\alpha \rightarrow \beta$ 451 $\beta \rightarrow \gamma$ 585 $\gamma \rightarrow \delta$ 635	1469.0	1355.2	[21]
BaBr ₂	297.14	857	–	757.8	738.6	[22]
BaWO ₄	385.16	1475	–	1698.7	1591.6	[22]
BaMoO ₄	297.27	1458	–	1533.3	1426.7	[22]

Таблица 2. Матрица смежности системы Na⁺, Ba²⁺||Br⁻, MoO₄²⁻, WO₄²⁻

Вещество	Индекс	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	X ₆
NaBr	X ₁	1	1	1	1	1	1
Na ₂ MoO ₄	X ₂		1	1	0	1	1
Na ₂ WO ₄	X ₃			1	0	1	1
BaBr ₂	X ₄				1	1	1
BaMoO ₄	X ₅					1	1
BaWO ₄	X ₆						1

$$ЛВ = (X_2 + X_4)(X_3 + X_4). \quad (1)$$

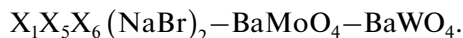
Решая полученное логическое выражение с учетом закона поглощения, получим набор однородных несвязанных графов:

$$ЛВ = X_2X_3 + X_4. \quad (2)$$

Путем выписывания недостающих вершин для несвязанных графов получена совокупность симплексов:



Общие элементы смежных симплексов образуют стабильный секущий элемент (стабильный треугольник):



Исходя из проведенного разбиения построено древо фаз системы (рис. 2), имеющее линейное строение и состоящее из стабильного тетраэдра (NaBr)₂–BaBr₂–BaMoO₄–BaWO₄ и стабильного пентагопа (NaBr)₂–Na₂MoO₄–Na₂WO₄–BaMoO₄–BaWO₄, разделенных секущим треугольником (NaBr)₂–BaMoO₄–BaWO₄.

На основании полученного древа фаз выполнен прогноз числа и состава кристаллизующихся фаз в каждом симплексе системы. Кристаллические решетки молибдатов и вольфраматов натрия

и бария обладают изоструктурным строением и близостью ионных радиусов как MoO₄²⁻ (0.254 нм), WO₄²⁻ (0.257 нм), так и Mo⁺⁶ (0.055 нм), W⁺⁶ (0.056 нм) [25]. Поэтому в двойных системах ограничения Na₂MoO₄ и Na₂WO₄, BaMoO₄ и BaWO₄ образуют единую фазу – непрерывный ряд твердых растворов Na₂Mo_xW_{1-x}O₄ и BaMo_xW_{1-x}O₄ соответственно. Благодаря этому в стабильных и секущих элементах древа фаз возможны четыре варианта прогноза:

– непрерывные ряды твердых растворов бинарных систем Na₂MoO₄–Na₂WO₄ и BaMoO₄–BaWO₄ являются стабильными в образуемых ими тройных и четверных системах. В данном случае в стабильном треугольнике будут кристаллизовать-

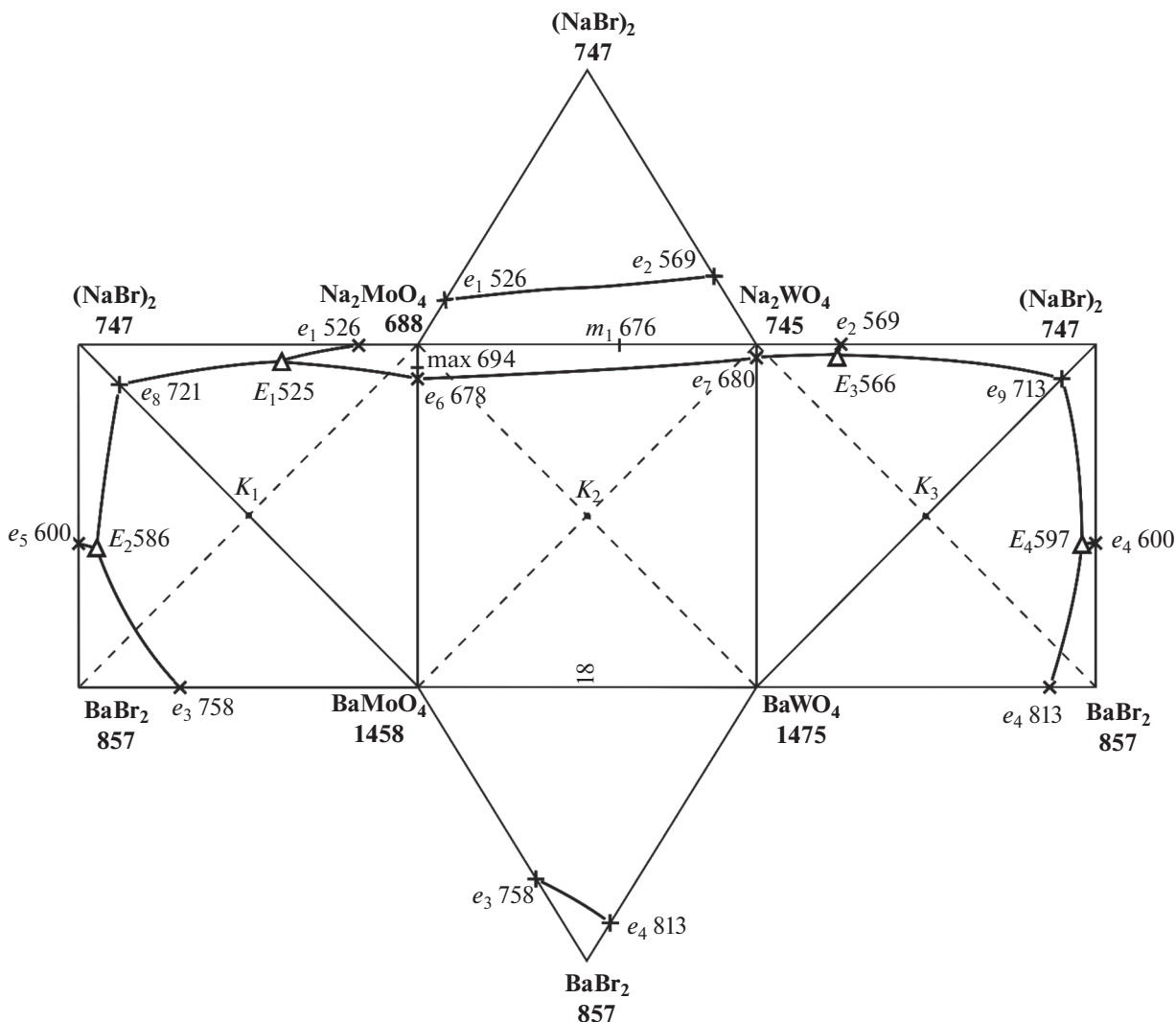


Рис. 1. Развертка граничных элементов четырехкомпонентной взаимной системы $\text{Na}^+, \text{Ba}^{2+} \parallel \text{Br}^-, \text{MoO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$.

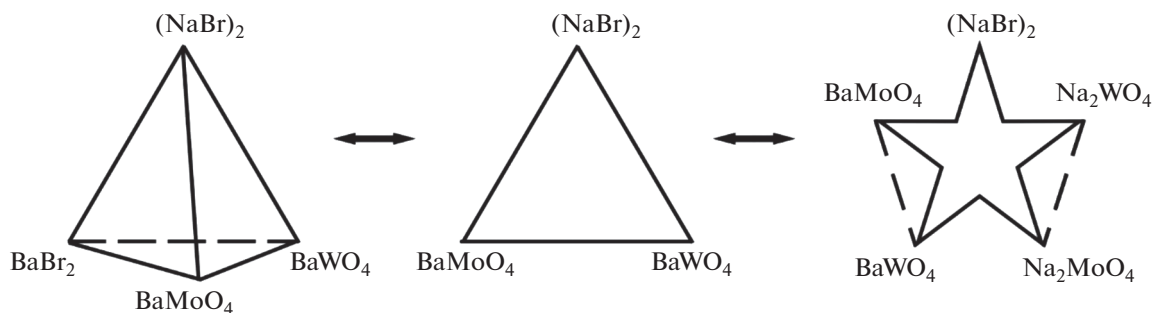


Рис. 2. Древо фаз четырехкомпонентной взаимной системы $\text{Na}^+, \text{Ba}^{2+} \parallel \text{Br}^-, \text{MoO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$.

ся две твердые фазы: NaBr и непрерывный ряд твердых растворов (НТР) $\text{BaMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$, в стабильном тетраэдре и пентагопе – по три твердые фазы: NaBr , BaBr_2 , НТР $\text{BaMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$ и NaBr ,

НТР $\text{Na}_{2(1-y)}\text{Ba}_y\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$, НТР $\text{BaMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$ соответственно;

– непрерывные ряды твердых растворов бинарной системы $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{--Na}_2\text{WO}_4$ остаются

стабильными в образуемых ими тройных и четверных системах, а НРТР бинарной системы $\text{BaMoO}_4\text{--BaWO}_4$ – нет. В этом случае в стабильном треугольнике будут кристаллизоваться три твердые фазы: NaBr , ОТР (ограниченный ряд твердых растворов) на основе BaMoO_4 и ОТР на основе BaWO_4 ; в стабильном тетраэдре – четыре твердые фазы: NaBr , BaBr_2 , ОТР на основе BaMoO_4 и ОТР на основе BaWO_4 ; в стабильном пентагопе – четыре твердые фазы: NaBr , НРТР на основе молибдата и вольфрамата натрия, ОТР на основе BaMoO_4 и ОТР на основе BaWO_4 ;

– непрерывные ряды твердых растворов бинарной системы $\text{BaMoO}_4\text{--BaWO}_4$ остаются стабильными в образуемых ими тройных и четверных системах, а НРТР бинарной системы $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{--Na}_2\text{WO}_4$ – нет. В данном случае в стабильном треугольнике будут две кристаллизующиеся фазы: NaBr и НРТР $\text{BaMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$; в стабильном тетраэдре – три кристаллизующиеся фазы: NaBr , BaBr_2 и $\text{BaMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$; в стабильном пентагопе – четыре кристаллизующиеся фазы: NaBr , ОТР на основе Na_2MoO_4 , ОТР на основе Na_2WO_4 , НРТР $\text{BaMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$;

– непрерывные ряды твердых растворов бинарных систем $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{--Na}_2\text{WO}_4$ и $\text{BaMoO}_4\text{--BaWO}_4$ не являются стабильными в образуемых ими тройных и четверных системах. В таком случае в стабильном треугольнике будут наблюдаться три кристаллизующиеся фазы: NaBr , ОТР на основе BaMoO_4 и ОТР на основе BaWO_4 ; в стабильном тетраэдре – четыре кристаллизующиеся фазы: NaBr , BaBr_2 , ОТР на основе BaMoO_4 и ОТР на основе BaWO_4 ; в стабильном пентагопе – пять твердых фаз: NaBr , ОТР на основе Na_2MoO_4 , ОТР на основе Na_2WO_4 , ОТР на основе BaMoO_4 и ОТР на основе BaWO_4 .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приведем имеющиеся в литературе данные по элементам ограничения четырехкомпонентной взаимной системы. Концентрации всех веществ выражены в молярных концентрациях эквивалентов.

Двухкомпонентные системы с общим катионом

Двухкомпонентная система $(\text{NaBr})_2\text{--Na}_2\text{MoO}_4$ – эвтектика e_1 при температуре 526°C и составе $82.4\% (\text{NaBr})_2 + 17.6\% \text{Na}_2\text{MoO}_4$. Твердые фазы – Na_2MoO_4 и NaBr [26].

Двухкомпонентная система $(\text{NaBr})_2\text{--Na}_2\text{WO}_4$ – двойная эвтектика e_2 образуется при 569°C и составе $75.0\% \text{Na}_2\text{WO}_4 + 25.0\% (\text{NaBr})_2$. Твердые фазы – NaBr , Na_2WO_4 [21].

Двухкомпонентная система $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{--Na}_2\text{WO}_4$ – непрерывный ряд твердых растворов с минимумом m при 676°C и $40.0\% \text{Na}_2\text{MoO}_4 + 60.0\% \text{Na}_2\text{WO}_4$. Твердые фазы – $\text{Na}_2\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$ [27].

Двухкомпонентная система $\text{BaBr}_2\text{--BaMoO}_4$ – эвтектика e_3 с температурой плавления 758°C и составом $70.0\% \text{BaBr}_2 + 30.0\% \text{BaMoO}_4$. Твердые фазы – BaBr_2 , BaMoO_4 [27].

Двухкомпонентная система $\text{BaBr}_2\text{--BaWO}_4$ – эвтектика e_4 с температурой плавления 813°C и составом $86.5\% \text{BaBr}_2 + 13.5\% \text{BaWO}_4$. Твердые фазы – BaBr_2 , BaWO_4 [21].

Двухкомпонентная система $\text{BaMoO}_4\text{--BaWO}_4$ – непрерывный ряд твердых растворов без экстремумов. Твердая фаза – $\text{BaMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$ [25].

Двухкомпонентные системы с общим анионом

Двухкомпонентная система $(\text{NaBr})_2\text{--BaBr}_2$ – эвтектика e_5 с температурой плавления 600°C и составом $57.1\% \text{BaBr}_2 + 42.9\% (\text{NaBr})_2$. Твердые фазы – NaBr , BaBr_2 [27].

Двухкомпонентная система $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{--BaMoO}_4$ – эвтектика e_6 при температуре 678°C и составе $90.3\% \text{Na}_2\text{MoO}_4 + 9.7\% \text{BaMoO}_4$, ограниченный ряд твердых растворов на основе молибдата натрия с максимумом m_{Na} при температуре 694°C . Твердые фазы – ОТР на основе $\gamma\text{-Na}_2\text{MoO}_4$ и BaMoO_4 [27].

Двухкомпонентная система $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{--BaWO}_4$ – эвтектика e_7 при 680°C и составе $96.0\% \text{Na}_2\text{WO}_4 + 4\% \text{BaWO}_4$. Твердые фазы – BaWO_4 и ОТР на основе $\gamma\text{-Na}_2\text{WO}_4$ [21].

Трехкомпонентные системы

Трехкомпонентная система $(\text{NaBr})_2\text{--Na}_2\text{MoO}_4\text{--Na}_2\text{WO}_4$. НРТР на основе молибдата и вольфрамата натрия являются устойчивыми. В системе кристаллизуются две фазы: NaBr и $\text{Na}_2\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$ [28].

Трехкомпонентная система $\text{BaBr}_2\text{--BaMoO}_4\text{--BaWO}_4$. НРТР на основе молибдата и вольфрамата бария не распадаются. В системе кристаллизуются две фазы: BaBr_2 и $\text{BaMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$ [28].

Трехкомпонентные взаимные системы

Трехкомпонентная взаимная система $\text{Na}^+, \text{Ba}^{2+} \parallel \text{Br}^-, \text{MoO}_4^{2-}$ является эвтектической. Стабильная диагональ $(\text{NaBr})_2\text{--BaMoO}_4$ разбивает квадрат составов на два стабильных треугольника, в каждом из которых образуется тройная эвтектика. Координаты тройных и квазитройной эвтектик приведены в табл. 3 [20].

Таблица 3. Координаты тройных и квазитройной эвтектик в трехкомпонентной взаимной системе $\text{Na}^+, \text{Ba}^{2+} \parallel \text{Br}^-, \text{MoO}_4^{2-}$

Точка	Содержание вещества, экв. %				$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	Твердые фазы
	NaBr	Na_2MoO_4	BaBr_2	BaMoO_4		
e_8	89			11	721	NaBr, BaMoO_4
E_1	42	53		5	525	NaBr, $\beta\text{-Na}_2\text{MoO}_4$, BaMoO_4
E_2	37		60	3	586	NaBr, BaBr_2 , BaMoO_4

Таблица 4. Координаты тройных и квазитройной эвтектик в трехкомпонентной взаимной системе $\text{Na}^+, \text{Ba}^{2+} \parallel \text{Br}^-, \text{WO}_4^{2-}$

Точка	Содержание вещества, экв. %				$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	Твердые фазы
	NaBr	Na_2WO_4	BaBr_2	BaWO_4		
e_9	90			10	713	NaBr, BaWO_4
E_3	25	74.5		0.5	566	NaBr, BaBr_2 , BaMoO_4
E_4	42	53		5	597	NaBr, $\beta\text{-Na}_2\text{MoO}_4$, BaMoO_4

Трехкомпонентная взаимная система

$\text{Na}^+, \text{Ba}^{2+} \parallel \text{Br}^-, \text{WO}_4^{2-}$ также является эвтектической. Квадрат составов разбивается стабильной секущей $(\text{NaBr})_2\text{-BaWO}_4$ на два стабильных треугольника. Температуры плавления и составы тройных и квазитройной эвтектик приведены в табл. 4 [21].

Трехкомпонентная взаимная система

$\text{Na}^+, \text{Ba}^{2+} \parallel \text{MoO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$ — образуются непрерывные ряды твердых растворов без экстремумов. Твердые фазы — $\text{Na}_{2(1-y)}\text{Ba}_y\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$ и $\text{BaMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$ [25].

Исследование фазовых равновесий в трехкомпонентной взаимной системе $\text{Na}^+, \text{Ba}^{2+} \parallel \text{Br}^-, \text{MoO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$ и элементах ее ограничения проводили с помощью дифференциального термического анализа (ДТА) на установке с верхним подводом термопар [29]. Установка включает печь шахтного типа, в которую опускаются платиновые микротигли (изделия № 108-3 по ГОСТ 13498-68) с исследуемым составом и индифферентным веществом — свежeproкаленным Al_2O_3 (ч. д. а.). Холодные спаи термостатировали при 0°C с помощью сосуда Дьюара с тающим льдом. Сигнал от термопар поступал на АЦП и преобразовывался в цифровой сигнал с выводом на компьютер. Фиксировали температурную и дифференциальную кривые [29]. Градуировку термопар осуществляли по известным температурам плавления полиморфных модификаций безводных неорганических солей [22, 23]. Исследования проводили до 750°C .

Скорость нагрева (охлаждения) образцов составляла 10–15 К/мин. Точность измерения тем-

ператур составляла $\pm 2.5^\circ\text{C}$ при точности взвешивания составов на аналитических весах ± 0.0001 г. Составы всех смесей, приведенных в настоящей работе, выражены в молярных концентрациях эквивалентов, температуры — в градусах Цельсия. Масса исходных смесей составляла 0.3 г.

Рентгенофазовый анализ (РФА) осуществляли с помощью метода Дебая–Шеррера (метод порошка) [30] на дифрактометре Arl X'tra. Прибор сконструирован по принципу вертикальной геометрии Брэгга–Брентано. Съемку дифрактограмм проводили в $\text{CuK}\alpha$ -излучении с никелевым β -фильтром. Режим съемки образца: напряжение на трубке 35 кВ, ток рентгеновской трубки 10 мА, скорость съемки 1 град/мин, угловые отметки через $\theta = 1^\circ$. Образцы для РФА отжигали в платиновых тиглях при температуре на 10–20 $^\circ\text{C}$ ниже температур конечного затвердевания расплавов в течение 2 ч, затем закаляли во льду, перетирали в агатовой ступке и запрессовывали в кюветы. Идентификацию фаз осуществляли по межплоскостным расстояниям d (нм) и относительным интенсивностям I/I_0 (%) рефлексов с использованием картотеки ICDD и программы PCPDFWIN. Съемка рентгенограмм проведена в лаборатории РФА кафедры физики СамГТУ.

В работе использовали следующие реактивы: NaBr марки “х. ч.” (содержание основного вещества 99.9 мас. %), BaBr_2 “х. ч.” (содержание основного вещества 99.9 мас. %), Na_2WO_4 “ч.” (содержание основного вещества 99.0 мас. %), BaWO_4 “ч.” (содержание основного вещества 99.0 мас. %), Na_2MoO_4 “ч. д. а.” (содержание основного вещества 99.5 мас. %), BaMoO_4 “ч.” (содержание ос-

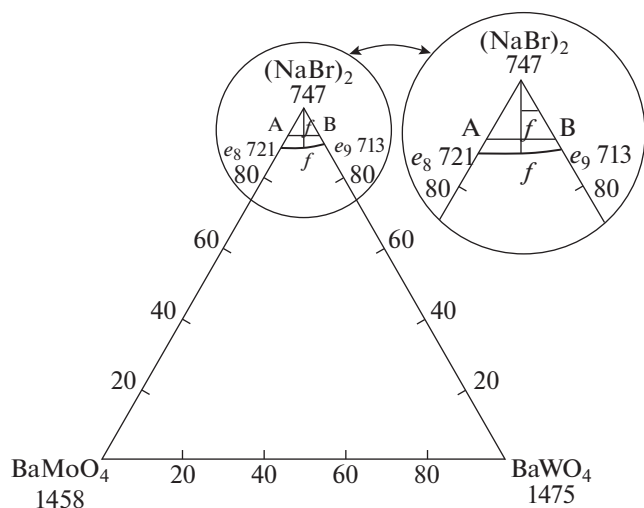


Рис. 3. Проекция фазового комплекса секущего треугольника NaBr–BaMoO₄–BaWO₄ на треугольник составов.

новного вещества 99.0 мас. %). Температуры плавления исходных солей, кроме тугоплавких BaMoO₄ и BaWO₄, определенные методом ДТА (при точности измерения ±2.5°C) равны: NaBr – 747°C, BaBr₂ – 857°C, Na₂WO₄ – 698°C, Na₂MoO₄ – 688°C, т.е. влияние имеющихся примесей на температуры плавления исходных солей незначительно. Таким образом, были приняты литературные данные для всех солей [22, 23]. Исходные реактивы были предварительно высушены и после охлаждения в сухом боксе помещены в бюксы, а бюксы – в эксикатор с осушителем (силикагель).

Секущий треугольник (NaBr)₂–BaMoO₄–BaWO₄ экспериментально изучен методом ДТА. Проекция фазового комплекса на треугольник составов секущего треугольника (NaBr)₂–BaMoO₄–BaWO₄ представлена на рис. 3. Треугольник образован двумя квазибинарными системами эвтектического типа ((NaBr)₂–BaMoO₄ и (NaBr)₂–BaWO₄) и двойной системой с непрерывным рядом твердых растворов (BaMoO₄–BaWO₄). Исследованием политермических разрезов АВ (А [92% NaBr + 8% BaMoO₄], В [92% NaBr + 8% BaWO₄]) и NaBr → \bar{f} → *f*, представленных на рис. 4 и 5 соответственно, выявлены температура плавления и состав сплава, соответствующего точке *f* (718°C, 90% (NaBr)₂ + 5% BaMoO₄ + 5% BaWO₄), лежащей на моновариантной кривой *e*₈*e*₉.

Для подтверждения состава твердых фаз был проведен рентгенофазовый анализ образца состава, соответствующего точке *f* (90% (NaBr)₂ + 5% BaMoO₄ + 5% BaWO₄). Смесь из 0.8188 г NaBr, 0.0851 г BaMoO₄, 0.0961 г BaWO₄ гомогенизировали в ацетоне, помещали в печь шахтного типа,

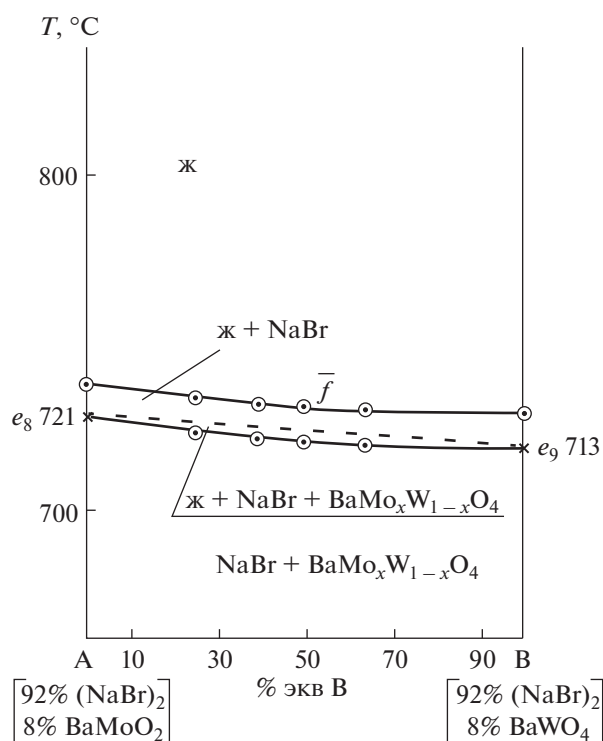


Рис. 4. T–x-диаграмма политермического разрез АВ.

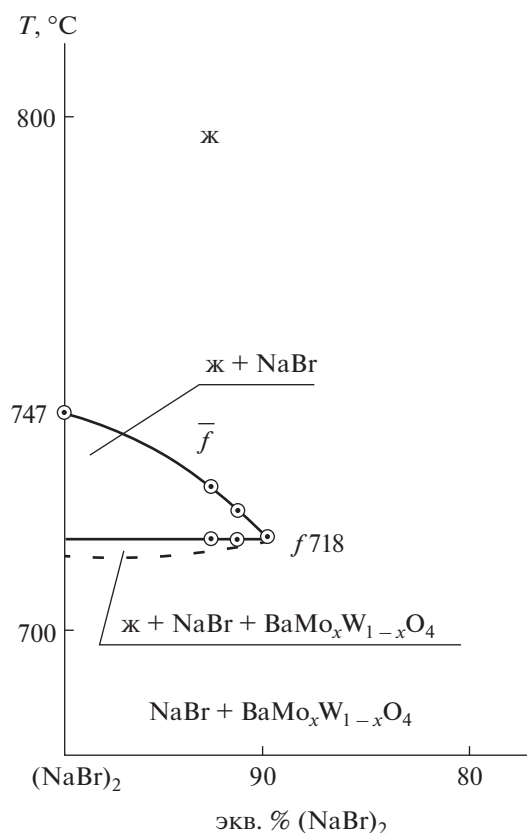


Рис. 5. T–x-диаграмма политермического разреза NaBr → \bar{f} → *f*.

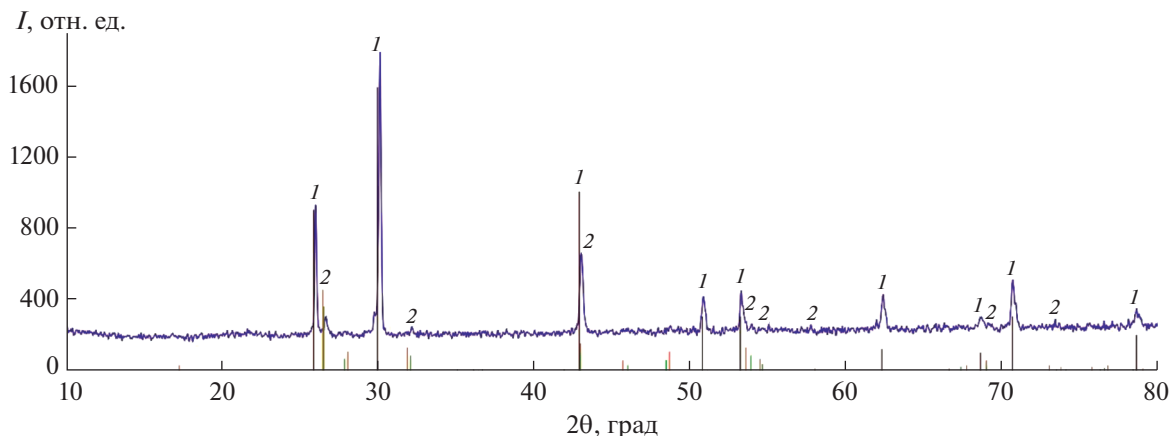


Рис. 6. Дифрактограмма сплава состава, соответствующего точке *f* (90% NaBr + 5% BaMoO₄ + 5% BaWO₄) (1 – NaBr, 2 – Ba_{1-x}Mo_xW_{1-x}O₄).

расплавляли, снижали температуру до 700°C и выдерживали в течение 2 ч. Дифрактограмма закаленного во льду образца показана на рис. 6, данные дифрактограммы приведены в табл. 5. В образце установлены следующие твердые фазы: NaBr, BaMo_xW_{1-x}O₄.

Стабильный тетраэдр (NaBr)₂–BaBr₂–BaMoO₄–BaWO₄ исследован методом ДТА. Развертка граничных элементов стабильного тетраэдра представлена на рис. 7. Для экспериментального исследования стабильного тетраэдра в объеме кристаллизации бромида бария было выбрано двумерное политермическое сечение *abc* (*a* [22% (NaBr)₂ + 78% BaBr₂]; *b* [22% BaMoO₄ + 78% BaBr₂], *c* [22% BaWO₄ + 78% BaBr₂], рис. 8. В данном сечении был изучен одномерный политермический разрез CD (C [96% *a* + 4% *b*]; D [96% *a* +

+ 4% *c*]), рис. 9. Исследованием серии политермических разрезов *a* → \bar{d} → \bar{d} и BaBr₂ → \bar{d} → \bar{d} (рис. 10, 11) выявлены температура плавления и состав сплава, соответствующий точке *d* (588°C, 35% (NaBr)₂ + 0.7% BaMoO₄ + 0.7% BaWO₄ + + 63.5% BaBr₂), лежащей на моновариантной кривой *E*₂*E*₃.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В исследуемой четырехкомпонентной взаимной системе Na⁺, Ba²⁺||Br⁻, MoO₄²⁻, WO₄²⁻ тройные эвтектики образуются в двух смежных тройных взаимных системах: Na⁺, Ba²⁺||Br⁻, MoO₄²⁻ и Na⁺, Ba²⁺||Br⁻, WO₄²⁻, а в двух тройных системах

Таблица 5. Данные рентгенограммы сплава состава, соответствующего точке *f* (90% NaBr + 5% BaMoO₄ + 5% BaWO₄)

Образец		NaBr (1)		BaMoO ₄ (2)		BaWO ₄ (2)	
<i>d</i> × 10 ⁻¹ нм	<i>I</i> , %	фаза	<i>d</i> × 10 ⁻¹ нм	<i>d</i> × 10 ⁻¹ нм	<i>d</i> × 10 ⁻¹ нм	<i>d</i> × 10 ⁻¹ нм	<i>d</i> × 10 ⁻¹ нм
3.62	51.15	(1)	3.441560	57			
3.36	18.99	(2)			3.357000	100	3.367000 100
2.96	100	(1)	2.980470	100			
2.79	13.52	(2)			2.789000	25	2.805000 30
2.87	36.48	(1)	2.980470	100			
2.10	23.68	(2)			2.104000	30	2.104000 35
1.72	24.74	(1)	1.797290	20			
1.71	15.37	(1)	1.720780	19			
1.49	23.15	(1)	1.490240	8			
1.36	16.52	(1)	1.367540	7			
1.33	28.45	(1)	1.332910	20			
1.22	20.41	(1)	1.216770	13			

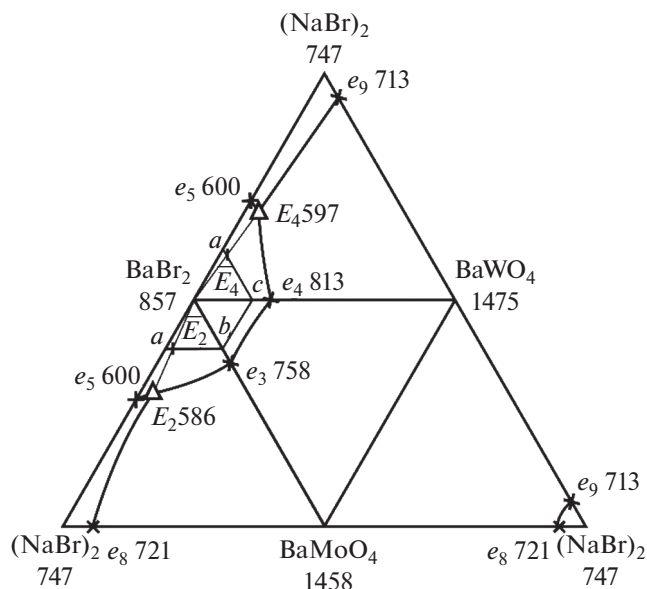


Рис. 7. Развертка граневых элементов стабильного тетраэдра NaBr–BaBr₂–BaMoO₄–BaWO₄.

Na⁺||Br⁻, MoO₄²⁻, WO₄²⁻ и Ba²⁺||Br⁻, MoO₄²⁻, WO₄²⁻ и в одной тройной взаимной системе Na⁺, Ba²⁺||MoO₄²⁻, WO₄²⁻ образуются непрерывные ряды твердых растворов на основе молибдатов и вольфраматов натрия и бария. Это является условием отсутствия точек невариантных равновесий в четырехкомпонентной взаимной системе.

Разбиение на симплексы четырехкомпонентной взаимной системы Na⁺, Ba²⁺||Br⁻, MoO₄²⁻, WO₄²⁻ конверсионным методом позволило построить древо фаз системы. Оно имеет линейное строение и состоит из стабильного тетраэдра и пентагопа, разделенных секущим треугольником. В стабильных и секущих элементах древа фаз присутствуют молибдаты и вольфраматы натрия и бария, которые имеют изоморфное строение и после расплавления образуют единую твердую фазу. Поэтому в стабильных элементах могут быть четыре варианта прогноза кристаллизующихся фаз.

Экспериментальные исследования, проведенные методами ДТА и РФА, подтвердили вариант прогноза кристаллизующихся фаз, который предполагает устойчивость твердых растворов на основе молибдата и вольфрамата бария. В секущем треугольнике (NaBr)₂–BaMoO₄–BaWO₄ фазовые равновесия исследованы методом ДТА. На T–x-диаграмме политермического разреза АВ видно отсутствие эффектов, соответствующих третичной кристаллизации, что свидетельствует об отсутствии тройных точек невариантных равновесий и устойчивости НРТР BaMo_xW_{1-x}O₄. Линия первичной кристаллизации представлена

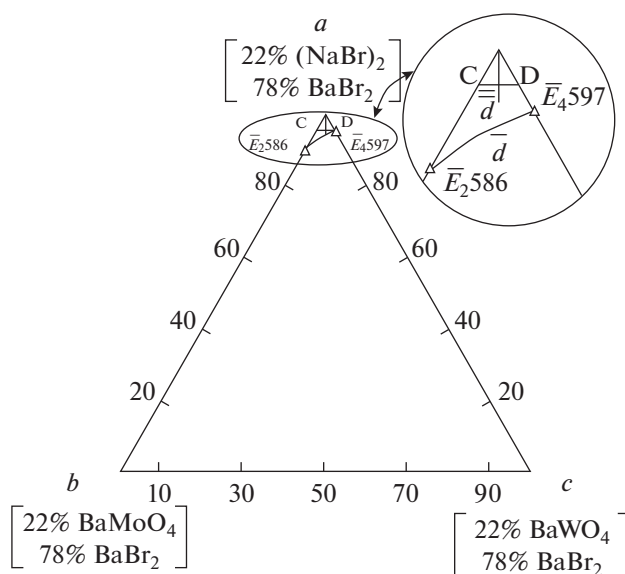


Рис. 8. Политермическое сечение abc.

в виде плавной кривой и соответствует кристаллизации из расплава бромида натрия. Линия вторичной кристаллизации представлена в виде “линзы” и соответствует совместной кристаллизации бромида натрия и твердых растворов на основе молибдата и вольфрамата бария. Фазовая диаграмма представлена следующими полями:

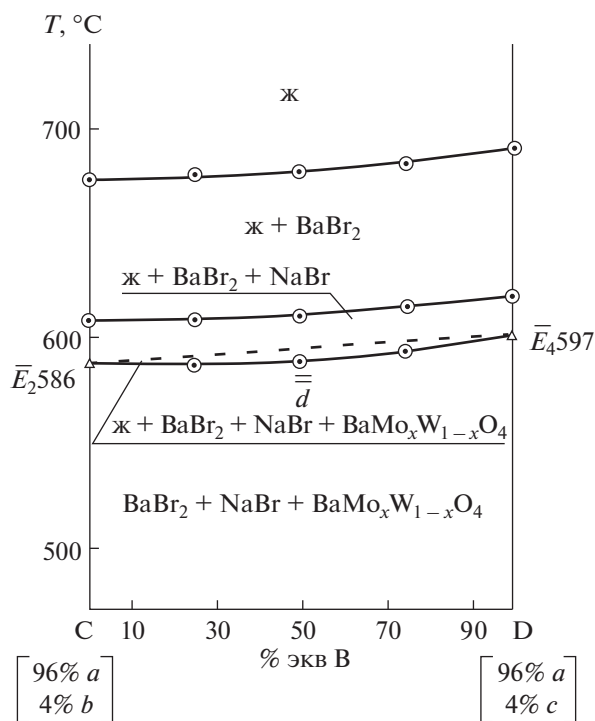


Рис. 9. T–x-диаграмма политермического разреза CD.

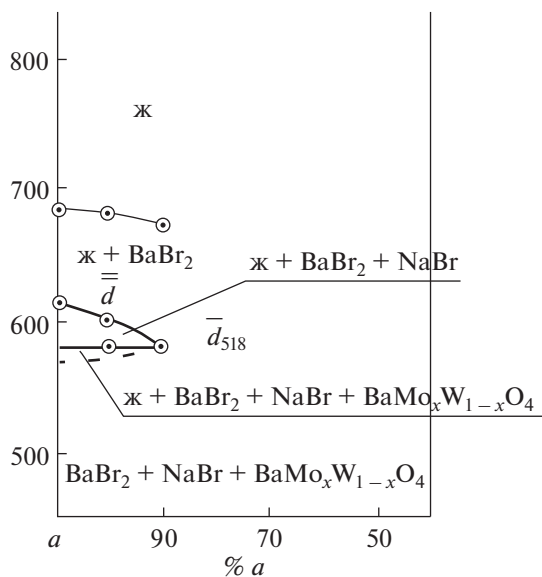


Рис. 10. T - x -диаграмма политермического разреза $a \rightarrow \bar{d} \rightarrow d$.

выше линии ликвидуса — поле жидкости; между ликвидусом и “линзой” — поле совместного сосуществования жидкости и кристаллов бромида натрия; внутри линзы — поле совместного сосуществования жидкости и кристаллов бромида натрия и НРТР $\text{BaMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$; ниже солидуса (“линзы”) — поле совместного сосуществования двух твердых фаз: NaBr и $\text{BaMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$. Экспериментально определены координаты (температура плавления и состав) точки f , лежащей на моновариантной кривой e_8e_9 , установлено отсутствие экстремумов на T - x -диаграмме. Любому составу, соответствующему точке на моновариантной кривой e_8e_9 , соответствует фазовое равновесие $\text{ж} \rightleftharpoons \text{NaBr} + \text{BaMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$. Проекция фазового комплекса квазитройной системы $(\text{NaBr})_2$ - BaMoO_4 - BaWO_4 на треугольник составов представлена двумя полями: бромида натрия и НРТР $\text{BaMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$. Наибольшее поле кристаллизации принадлежит фазе твердых растворов, так как их температуры плавления значительно выше температуры плавления бромида натрия. РФА также подтверждает наличие в треугольнике двух твердых фаз, одной из которых является НРТР $\text{BaMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$. По данным [25], распад твердых растворов происходит при температуре 140 К для смеси с содержанием 0.5 мол. % BaMoO_4 + 0.5 мол. % BaWO_4 . На дифрактограмме видно наличие рефлексов, соответствующих фазе бромида натрия и единой фазе НРТР, рефлексы находятся между значениями, соответствующими молибдату и вольфрамату бария (табл. 5).

Экспериментальное изучение стабильного тетраэдра $(\text{NaBr})_2$ - BaBr_2 - BaMoO_4 - BaWO_4 мето-

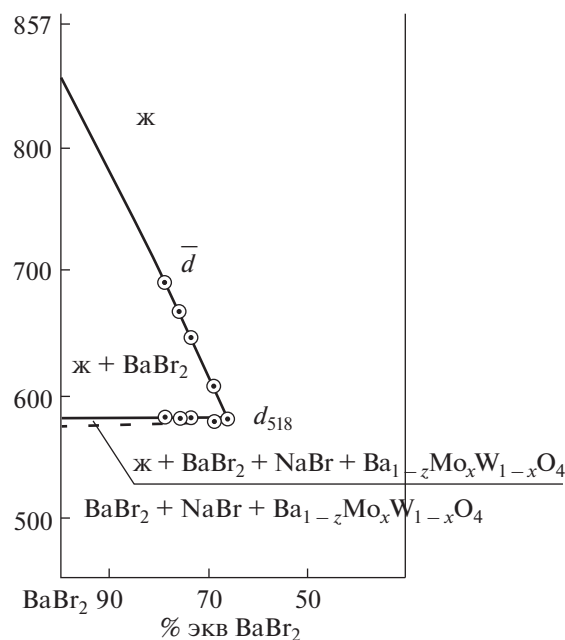


Рис. 11. T - x -диаграмма политермического разреза $\text{BaBr}_2 \rightarrow \bar{d} \rightarrow d$.

дом ДТА показало, что совместная кристаллизация четырех твердых фаз отсутствует, это свидетельствует об устойчивости НРТР на основе молибдата и вольфрамата бария и отсутствии четверных эвтектических точек. T - x -диаграмма политермического разреза CD (рис. 11) представлена пятью полями: выше линии ликвидуса — однофазное поле жидкого состояния (ж), между линиями первичной и вторичной кристаллизации — двухфазное поле $\text{ж} + \text{BaBr}_2$, между линиями вторичной и третичной кристаллизации — трехфазное поле $\text{ж} + \text{NaBr} + \text{BaBr}_2$, внутри “линзы” — четырехфазное поле $\text{ж} + \text{NaBr} + \text{BaBr}_2 + \text{BaMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$, ниже линии солидуса — поле совместного существования трех твердых фаз: $\text{NaBr} + \text{BaBr}_2 + \text{BaMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$. Экспериментально выявлены температура плавления и состав точки d , лежащей на моновариантной кривой E_2E_4 . Установлено, что на моновариантной кривой E_2E_4 отсутствуют экстремумы. Любому составу, соответствующему точке, лежащей на моновариантной кривой E_2E_3 , соответствует фазовое равновесие $\text{ж} \rightleftharpoons \text{NaBr} + \text{BaBr}_2 + \text{BaMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$. Эскиз объемов кристаллизации стабильного тетраэдра $(\text{NaBr})_2$ - BaBr_2 - BaMoO_4 - BaWO_4 показан на рис. 12.

Экспериментальное исследование стабильного пентаэдра не проводили. Исходя из данных, полученных при исследовании текущего треугольника $(\text{NaBr})_2$ - BaMoO_4 - BaWO_4 и стабильного тетраэдра $(\text{NaBr})_2$ - BaBr_2 - BaMoO_4 - BaWO_4 ,

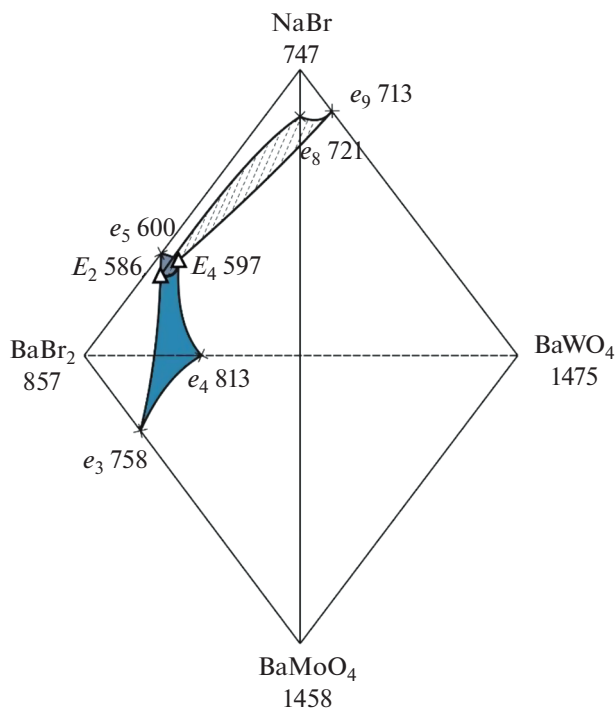


Рис. 12. Эскиз объемов кристаллизации стабильного тетраэдра $\text{NaBr}-\text{BaBr}_2-\text{BaMoO}_4-\text{BaWO}_4$.

можно предположить, что точки невариантных равновесий в пентагопе отсутствуют.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В четырехкомпонентной взаимной системе из бромидов, молибдатов и вольфраматов натрия и бария проведено разбиение на симплексы на основе теории графов и построено древо фаз системы. Оно имеет линейное строение и состоит из стабильных тетраэдра и пентагопа, разделенных секущим треугольником. Для стабильных элементов древа фаз проведен прогноз числа и состава кристаллизующихся фаз. Для каждого элемента существует четыре варианта прогноза. В ходе экспериментального исследования секущего треугольника и стабильного тетраэдра методом ДТА установлено, что твердые растворы на основе молибдатов и вольфраматов бария являются устойчивыми и точки невариантных равновесий отсутствуют.

В ходе экспериментального исследования секущего треугольника $(\text{NaBr})_2-\text{BaMoO}_4-\text{BaWO}_4$ выявлены температура плавления и состав сплава, соответствующий точке f , лежащей на моновариантной кривой, соединяющей двойные эвтектики на противоположных сторонах треугольника составов. Экспериментальное исследование образца состава точки f методом РФА подтверди-

ло наличие в нем двух твердых фаз: бромида натрия и НРТП $\text{BaMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$.

В результате экспериментального исследования стабильного тетраэдра $(\text{NaBr})_2-\text{BaBr}_2-\text{BaMoO}_4-\text{BaWO}_4$ выявлены температура плавления и состав сплава, отвечающий точке d , лежащей на моновариантной кривой, соединяющей тройные эвтектики на противоположных гранях стабильного тетраэдра. В тетраэдре имеются три твердые фазы: бромид натрия, бромид бария и НРТП $\text{BaMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$.

Поскольку в двух стабильных элементах четырехкомпонентной взаимной системы $\text{Na}^+, \text{Ba}^{2+} \parallel \text{Br}^-$, $\text{MoO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$ твердые растворы на основе молибдатов и вольфраматов натрия являются устойчивыми, следует предположить, что и в стабильном пентагопе $(\text{NaBr})_2-\text{Na}_2\text{MoO}_4-\text{Na}_2\text{WO}_4-\text{BaMoO}_4-\text{BaWO}_4$ твердые растворы не распадаются. В пентагопе будут кристаллизоваться три твердые фазы: бромид натрия и НРТП $\text{Na}_2\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$ и $\text{Ba}_{1-z}\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках проектной части государственного задания № 0778-2020-0005.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ashraf R., Shehzadi Z., Mahmood T. et al. // Phys. B: Cond. Matter. 2021. V. 621. P. 413309. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2021.413309>
2. Kinyaevskiy I.O., Koribut A.V., Grudtsyn Y.A.V. et al. // Laser Phys. Lett. 2020. V. 17. № 10. P. 105402. <https://doi.org/10.1088/1612-202X/abb0eb>
3. Kowalkińska M., Zielińska-Jurek A., Głuchowski P. et al. // Russ. J. Phys. Chem. C. 2021. V. 125. № 46. P. 25497. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c06481>
4. Sang S.H., Guo X.F., Zhang T.T. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 3. P. 374. <https://doi.org/10.1134/S0036023621030141>
5. Mamedov F.M., Babanly D.M., Amiraslanov I.R. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 11. P. 1747. <https://doi.org/10.1134/S0036023620110121>
6. Aliev I.I., Mamedova N.A., Sadygov F.M. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 10. P. 1585. <https://doi.org/10.1134/S0036023620100010>
7. Asadov M.M., Akhmedova N.A., Mamedova S.R. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 7. P. 1061. <https://doi.org/10.1134/S0036023620070013>
8. Soliev L. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 2. P. 212. <https://doi.org/10.1134/S0036023620020187>

9. Danilov V.P., Frolova E.A., Kondakov D.F. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 9. P. 1165. <https://doi.org/10.1134/S0036023619090067>
10. Mazunin S.A., Noskov M.N., Elsukov A.V. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 2. P. 257. <https://doi.org/10.1134/S003602361902013X>
11. Rasulov A.I., Akhmedova P.A., Gamataeva B.Yu. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 1. P. 135. <https://doi.org/10.1134/S0036023619010169>
12. Kochkarov Z.A., Zhizhnev R.A., Kharaev A.M. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 3. P. 393. <https://doi.org/10.1134/S0036023619030112>
13. Kochkarov Z.A., Sokurova Z.A., Kochkarov Z.Z. // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. № 7. P. 944. <https://doi.org/10.1134/S0036023618070094>
14. Cherkasov D.G., Danilina V.V., Il'in K.K. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 6. P. 883. <https://doi.org/10.1134/S0036023621060073>
15. Garkushin I.K., Ragrina M.S., Sukharenko M.A. // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. № 1. P. 98. <https://doi.org/10.1134/S0036023618010084>
16. Likhacheva S.S., Egorova E.M., Garkushin I.K. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 7. P. 1047. <https://doi.org/10.1134/S0036023620070141>
17. Garkushin I.K., Burchakov A.V., Sukharenko M.A. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 7. P. 1398. <https://doi.org/10.1134/S003602362009003X>
18. Garkushin I.K., Burchakov A.V., Emelyanova U.A. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 7. P. 1040. <https://doi.org/10.1134/S0036023620070086>
19. Sukharenko M.A., Garkushin I.K., Zubkova A.V. // Inorg. Mater. 2021. V. 57. № 8. P. 811. <https://doi.org/10.1134/S0020168521080148>
20. Данилушкина Е.Г., Гаркушин И.К., Тарасова Н.С. // Неорган. материалы. 2021. Т. 57. № 12. С. 1337. <https://doi.org/10.31857/S0002337X21120046>
21. Sukharenko M.A., Garkushin I.K., Osipov V.T. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 10. P. 1527. <https://doi.org/10.1134/S0036023621100181>
22. Термические константы веществ. Вып. X. Таблицы принятых значений: Li, Na / Под ред. Глушко В.П. М., 1981. 297 с.
23. Термические константы веществ. Вып. IX. Таблицы принятых значений: Be, Mg, Ca, Sr, Ba / Под ред. Глушко В.П. М., 1979. 574 с.
24. Оре О. Теория графов. М.: Наука, 1980. 336 с.
25. Гетьман Е.И. Изоморфные замещения в вольфраматных и молибдатных системах. Новосибирск: Изд-во СО АН СССР, 1985. 147 с.
26. Диаграммы плавкости солевых систем. Ч. III / Под ред. Посыпайко В.И., Алексеевой Е.А. М.: Металлургия, 1977. 204 с.
27. Воскресенская Н.К., Евсеева Н.Н., Беруль С.И., Верещитина И.П., Справочник по плавкости систем из безводных неорганических солей / Т. 1. Двойные системы. М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1961. 848 с.
28. Диаграммы плавкости солевых систем. Тройные системы / Под ред. Посыпайко В.И., Алексеевой Е.А. М.: Химия, 1977. 328 с.
29. Мощенский Ю.В. Дифференциальный сканирующий колориметр ДСК-500 // Приборы и техника эксперимента. 2003. № 6. С. 143.
30. Ковба Л.М. Рентгенография в неорганической химии. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1991. 256 с.