

ХИМИЯ

УДК 546.776
DOI 10.18101/2306-2363-2018-4-3-7

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ МОЛИБДАТОВ ДВУХВАЛЕНТНЫХ МЕТАЛЛОВ НА ФАЗООБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМАХ $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{-AMoO}_4\text{-Zr}(\text{MoO}_4)_2$ (A = Mg, Mn, Zn, Ca)

© Ц. Т. Базарова

кандидат химических наук, ведущий инженер
лаборатория оксидных систем
Байкальский институт природопользования СО РАН
670047, Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6
E-mail: basst@list.ru

© Б. Б. Дамдинов

соискатель
лаборатория оксидных систем
Байкальский институт природопользования СО РАН
670047, Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6
E-mail: jbaz@binm.ru

© Б. Г. Базаров

доктор физико-математических наук, доцент
Байкальский институт природопользования СО РАН
670047, Улан-Удэ, ул. Сахьяновой 6
кафедра неорганической и органической химии, доцент
Бурятский государственный университет
670000, Улан-Удэ, ул. Смолина 24а
E-mail: bazbg@rambler.ru

Системы $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{-AMoO}_4\text{-Zr}(\text{MoO}_4)_2$ (A = Mg, Mn, Zn, Ca) изучены методом рентгенофазового анализа в субсолидусной области. Фазовые равновесия в субсолидусной области систем изучались методом «пересекающихся разрезов» с учетом литературных данных по двойным ограничивающим системам. Впервые установлено образование новых тройных молибдатов: S_1 (1:3:1) — $\text{Na}_2\text{Mn}(\text{Mg})_3\text{Zr}(\text{MoO}_4)_6$ и S_2 (1:2:1) — $\text{Na}_2\text{Zn}_2\text{Zr}(\text{MoO}_4)_5$. Приведены их субсолидусные фазовые диаграммы. В тройной солевой системе $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{-CaMoO}_4\text{-Zr}(\text{MoO}_4)_2$ образования новых фаз не установлено.

Ключевые слова: твердофазный синтез; тройные молибдаты; рентгенофазовый анализ; триангуляция; фазовые равновесия; структура; многокомпонентные системы.

При систематических исследованиях многокомпонентных систем с участием молибдатов одно-, двух- и четырёхвалентных элементов [1-7] было получено много данных, которые можно использовать для систематизации и выявления закономерностей фазообразования, прогнозирования подобных систем. Целью данной работы является исследование фазообразования в тройных солевых си-

стемах $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{-AMoO}_4\text{-Zr}(\text{MoO}_4)_2$ ($A = \text{Mg, Mn, Zn, Ca}$) в субсолидусной области.

В качестве двухвалентных молибдатов были взяты представители 3-х различных структурных типов: $\alpha\text{-MnMoO}_4$ (MgMoO_4 , MnMoO_4), $\alpha\text{-ZnMoO}_4$ (ZnMoO_4), типа шеелита (CaMoO_4).

В работе были использованы промышленные реактивы $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (ч.д.а.), MoO_3 (х.ч.), а также оксиды двухвалентных металлов и циркония (все марки х.ч.). Безводный молибдат натрия получали прокаливанием кристаллогидрата при 550°C . Молибдат циркония получен из смеси ZrO_2 и MoO_3 ступенчатым отжигом в температурном интервале $400\text{--}750^\circ\text{C}$ в течение $100\text{--}150$ ч. Средние молибдаты двухвалентных металлов синтезированы из оксидов марганца, цинка и триоксида молибдена MoO_3 отжигом при $350\text{--}650^\circ\text{C}$ в течение $100\text{--}200$ ч. Отжиг образцов сопровождался промежуточной гомогенизацией в среде этилового спирта и рентгенофазовой идентификацией на каждом этапе.

Рентгенофазовый анализ синтезированных соединений проведен на дифрактометре D8 Advance фирмы Bruker AXS (CuK_α -излучение, графитовый монохроматор). Рентгенографические характеристики всех синтезированных молибдатов соответствовали литературным данным. Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) проведена на термоанализаторе NETZSCH STA 449 C (Jupiter). Величина навески составляла $4\text{--}12$ мг, скорость подъема температуры 20 К/мин. Образцом сравнения служил прокаленный Al_2O_3 .

Фазовые равновесия в субсолидусной области систем изучены методом «пересекающихся разрезов» с учетом литературных данных по двойным ограничивающим системам [1, 3-5].

В тройной солевой системе $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{-ZnMoO}_4\text{-Zr}(\text{MoO}_4)_2$ на квазибинарном разрезе $\text{Na}_2\text{Zr}(\text{MoO}_4)_3\text{-ZnMoO}_4$ установлено образование нового тройного молибдата (S) состава $\text{Na}_2\text{Zn}_2\text{Zr}(\text{MoO}_4)_5$ с областью гомогенности ($5\text{--}6$ мол.%) [8]. На рис. 1 приведена штрихрентгенограмма тройного молибдата $\text{Na}_2\text{Zn}_2\text{Zr}(\text{MoO}_4)_5$.

С учетом образования областей твердых растворов на сторонах треугольников $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{-AMoO}_4\text{-Zr}(\text{MoO}_4)_2$ ($A = \text{Zn, Mn}$) новой фазы и выявленных квазибинарных разрезов, проведены триангуляции этих тройных систем. В результате триангуляции каждая из систем разбивается на 8 вторичных тройных систем [9] (рис. 2). Триангуляция тройной системы $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{-MnMoO}_4\text{-Zr}(\text{MoO}_4)_2$ представлена на рис. 3.

При изучении квазибинарного разреза $\text{Na}_2\text{Zr}(\text{MoO}_4)_3\text{-MnMoO}_4$ через 10 мол.% было установлено образование нового тройного молибдата состава $\text{Na}_2\text{Mn}_3\text{Zr}(\text{MoO}_4)_6$ ($1:3$) [10]. На рис. 4 представлена штрихрентгенограмма тройного молибдата $\text{Na}_2\text{Mn}_3\text{Zr}(\text{MoO}_4)_6$. Рентгенофазовый анализ показал, что по расположению рефлексов на рентгенограмме и соотношению интенсивностей полученная фаза изоструктурна тройному молибдату $\text{NaMg}_3\text{In}(\text{MoO}_4)_5$ [7] и кристаллизуется в триклинной сингонии.

Методом дифференциально-сканирующей калориметрии определены температуры плавления тройных молибдатов. Соединения плавятся инконгруэнтно при 703°C — $\text{Na}_2\text{Mn}_3\text{Zr}(\text{MoO}_4)_6$ и 778°C — $\text{Na}_2\text{Mg}_3\text{Zr}(\text{MoO}_4)_6$.

Ц. Т. Базарова и др. Влияние структуры молибдатов двухвалентных металлов на фазообразование в системах $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{-A}\text{MoO}_4\text{-Zr}(\text{MoO}_4)_2$ (A = Mg, Mn, Zn, Ca)

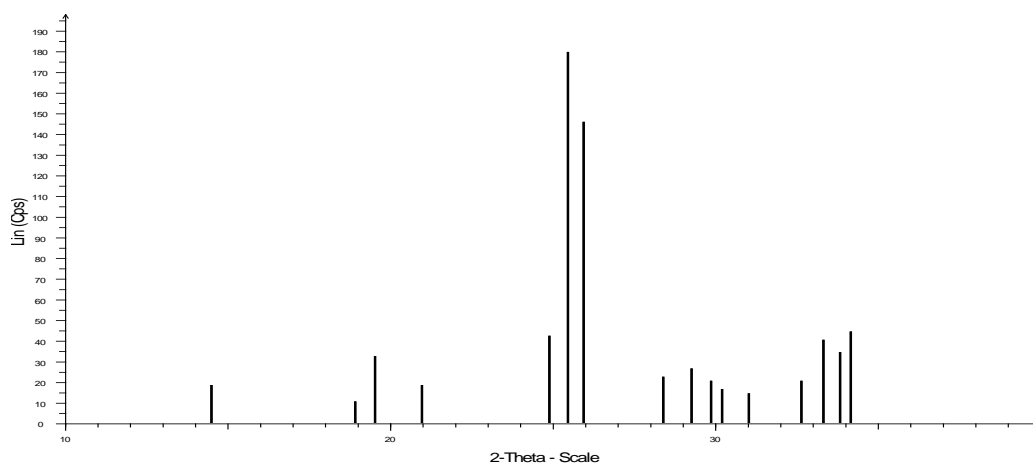


Рис. 1. Штрихрентгенограмма $\text{Na}_2\text{Zn}_2\text{Zr}(\text{MoO}_4)_5$

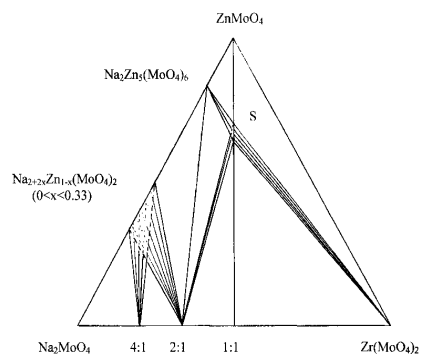


Рис. 2. Субсолидусная фазовая диаграмма системы $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{-ZnMoO}_4\text{-Zr}(\text{MoO}_4)_2$ при 550-600°C (S — $\text{Na}_2\text{Zn}_2\text{Zr}(\text{MoO}_4)_5$)

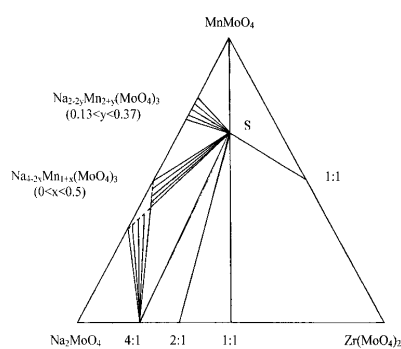


Рис. 3. Субсолидусная фазовая диаграмма системы $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{-MnMoO}_4\text{-Zr}(\text{MoO}_4)_2$ при 600-650°C (S — $\text{Na}_2\text{Mn}_3\text{Zr}(\text{MoO}_4)_6$)

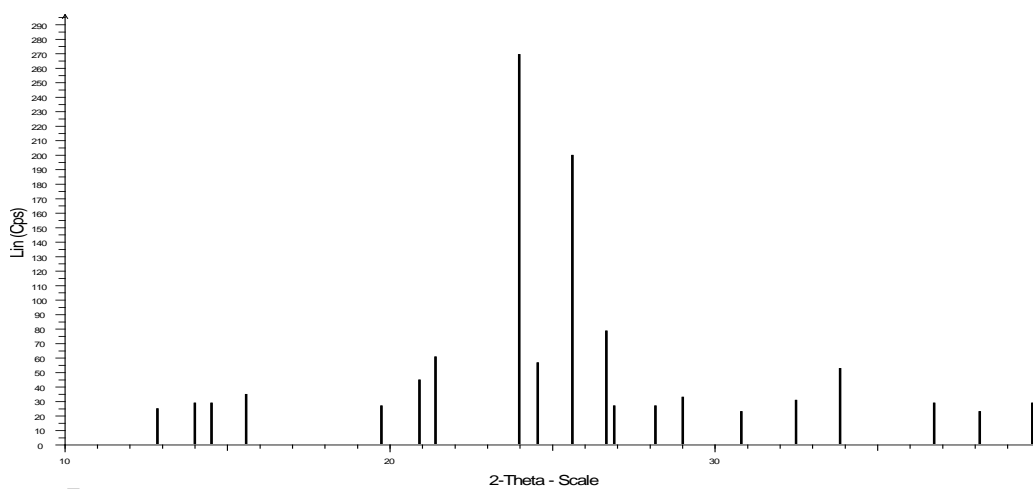


Рис. 4. Штрихрентгенограмма $\text{Na}_2\text{Mn}_3\text{Zr}(\text{MoO}_4)_6$

В тройной солевой системе $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{-CaMoO}_4\text{-Zr}(\text{MoO}_4)_2$ образования новых фаз не установлено.

Таким образом, полученные данные позволяют сделать вывод о том, что на характер фазообразования в системах $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{-AMoO}_4\text{-Zr}(\text{MoO}_4)_2$, влияет структурный тип молибдатов двухвалентных металлов.

Работа выполнена в рамках госзадания Байкальского института природопользования СО РАН (проект № 0339-2016-0007) и при частичной поддержке грантов РФФИ: № 18-08-00799а, № 18-03-00557а.

Литература

1. Базаров Б. Г., Клевцова Р. Ф., Базарова Ж. Г. и др. Синтез и свойства сложнооксидных соединений состава $\text{M}_5\text{A}_{0.5}\text{Zr}_{1.5}(\text{MoO}_4)_6$ ($\text{M} = \text{K}, \text{Tl}$) // Ж. неорганической химии. — 2000. — Т. 45, № 9. — С. 1453–1456.
2. Базаров Б.Г., Базарова Ц.Т., Солодовников С.Ф. и др. Субсолидусное строение фазовых диаграмм систем $\text{M}_2\text{MoO}_4\text{-CdMoO}_4\text{-Zr}(\text{MoO}_4)_2$ ($\text{M} = \text{K}, \text{Tl}$) // Ж. неорганической химии. — 2001. — Т. 46, № 10. — С. 1751–1754.
3. Солодовников С.Ф., Солодовникова З.А., Клевцов П.В., Золотова Е.С. Исследование субсолидусной области системы $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{-MnMoO}_4$ // Ж. неорганической химии. — 1995. — Т. 40, № 2. — С. 305–311.
4. Цыренова Г.Д., Солодовников С.Ф., Павлова Н.Н., Солодовникова З.А. Фазообразование в системах $\text{Cs}_2\text{MoO}_4\text{-MMoO}_4\text{-Zr}(\text{MoO}_4)_2$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Mg}, \text{Co}, \text{Zn}$) и кристаллические структуры новых двойных молибдатов $\text{Cs}_2\text{MnZr}_2(\text{MoO}_4)_6$ и $\text{Cs}_2\text{MnZr}(\text{MoO}_4)_4$ // Ж. неорганической химии. — 2010. — Т. 55, №5. — С. 826–834.
5. Павлова Н.Н., Цыренова Г.Д. Новые двойные молибдаты $\text{MRMo}_3\text{O}_{12}$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Mg}; \text{R} = \text{Zr}, \text{Hf}$) и кристаллическая структура $\text{MnZrMo}_3\text{O}_{12}$ // Тезисы докл. XIX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. — Волгоград: ИУНЛ ВолгГТУ, 2011. — С. 491.
6. Клевцова Р.Ф., Базаров Б.Г., Глинская Л.А. и др. Тройной молибдат таллия-магния-циркония состава $\text{Tl}_5\text{Mg}_{0.5}\text{Zr}_{1.5}(\text{MoO}_4)_6$: синтез, кристаллическая структура, свойства // Ж. неорганической химии. — 2003. — Т. 48, № 9. — С. 1547–1550.
7. Клевцова Р.Ф., Васильев А.Д., Кожевникова Н.М. и др. Синтез и кристаллоструктурное исследование тройного молибдата $\text{NaMg}_3\text{RIn}(\text{MoO}_4)_5$ // Ж. структурной химии. — 1993. — Т. 34, № 5. — С. 147–152.
8. Базарова Ц.Т., Дамдинов Б.Б., Базаров Б.Г. Фазообразование в системах $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{-AMoO}_4\text{-Zr}(\text{MoO}_4)_2$, $\text{A} = \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Zn}, \text{Ca}$ // Мат-лы II Всерос. молод. науч. конф. с межд. участием "Экологобезопасные и ресурсосберегающие технологии и материалы". — Улан-Удэ: Изд-во Бурятского госуниверситета, 2014. — С. 35.
9. Базарова Ц.Т., Дамдинов Б.Б. Субсолидусное строение систем $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{-AMoO}_4\text{-Zr}(\text{MoO}_4)_2$ ($\text{A} = \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Zn}$) // XIII Межд. науч.-практ. конф. «Кулагинские чтения: техника и технологии производственных процессов». — 2013 г. — ЗабГУ. Чита. — С. 84–88.
10. Базарова Ц.Т., Дамдинов Б.Б. Закономерности взаимодействия в системах $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{-AMoO}_4\text{-Zr}(\text{MoO}_4)_2$ ($\text{A} = \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Zn}, \text{Ca}$) // XIV Межд. науч.-практ. конф. «Кулагинские чтения: техника и технологии производственных процессов». — 2014 г. — ЗабГУ, Чита. — С. 7–11.

Ц. Т. Базарова и др. Влияние структуры молибдатов двухвалентных металлов на фазообразование в системах $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{-AMoO}_4\text{-Zr}(\text{MoO}_4)_2$ (A = Mg, Mn, Zn, Ca)

INFLUENCE OF THE STRUCTURE OF DIVALENT METALS MOLYBDATES ON THE PHASE FORMATION IN SYSTEMS

$\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{-AMoO}_4\text{-Zr}(\text{MoO}_4)_2$ (A = Mg, Mn, Zn, Ca)

T. T. Bazarova

Candidate of Chemical Sciences, lead engineer
Laboratory of Oxide Systems
Baikal Institute of Nature Management SB RAS
670047, Ulan-Ude, Sakhyanova str., 6.

B. B. Daminov

graduate student
Laboratory of Oxide Systems
Baikal Institute of Nature Management SB RAS
670047, Ulan-Ude, Sakhyanova str., 6,
E-mail: jbaz@binm.ru

B. G. Bazarov

Doctor of Physics and Mathematics, leading researcher
Laboratory of Oxide Systems
Baikal Institute of Nature Management SB RAS
670047, Ulan-Ude, Sakhyanova str., 6.
Buryat State University
670000, Ulan-Ude, Smolina st., 24a
Department of Inorganic and Organic Chemistry

$\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{-AMoO}_4\text{-Zr}(\text{MoO}_4)_2$ systems (A=Mn, Zn) were studied by X-ray analysis in the subsolidus range. Phase equilibria in the subsolidus range of the systems were studied by the method of "intersecting sections" taking into account the literature data on double-boundary systems. The formation of new ternary molybdates was established for the first time: S_1 (1:3:1) — $\text{Na}_2\text{Mn}_3\text{Zr}(\text{MoO}_4)_6$; S_2 (1:2:1) — $\text{Na}_2\text{Zn}_2\text{Zr}(\text{MoO}_4)_5$. Their subsolidus phase diagrams are given. In the triple salt system $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{-CaMoO}_4\text{-Zr}(\text{MoO}_4)_2$, the formation of new phases was observed.

Keywords: solid-phase synthesis, triple molybdates, X-ray phase analysis, triangulation, phase equilibria, structure, multicomponent system.