

УДК 544.013;544.015  
DOI 10.18101/2306-2363-2018-4-8-12

**ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМАХ**  
 **$\text{Ag}_2\text{MoO}_4\text{-Ln}_2(\text{MoO}_4)_3\text{-Hf}(\text{MoO}_4)_2$ , Ln = Nd, Gd, Tb, Dy**

© **Ж. Г. Базарова**

доктор химических наук, главный научный сотрудник  
лаборатория оксидных систем  
Байкальский институт природопользования СО РАН  
670047, Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6  
Бурятский государственный университет  
кафедра неорганической и органической химии, профессор  
670000, Улан-Удэ, ул. Смолина, 24а  
E-mail: jbaz@binm.ru

© **Ю. Л. Тушинова**

кандидат химических наук, научный сотрудник  
лаборатория оксидных систем  
Байкальский институт природопользования СО РАН  
670047, Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6  
Бурятский государственный университет  
кафедра неорганической и органической химии  
670000, Улан-Удэ, ул. Смолина, 24а  
E-mail: tushinova@binm.ru

© **Б. Г. Базаров**

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

Методом рентгенофазового анализа изучены твердофазные взаимодействия в системах  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4\text{-Ln}_2(\text{MoO}_4)_3\text{-Hf}(\text{MoO}_4)_2$ , где Ln = Nd, Gd, Tb, Dy. В условиях эксперимента не зафиксировано образование тройных молибдатов. Выявлены квазибинарные разрезы и проведена триангуляция систем. При повышении температуры до 580°C в разрезах с участием  $\text{Ag}_2\text{Hf}(\text{MoO}_4)_3$  наблюдается его разложение. В изучаемых системах наблюдается стабилизация модификации  $\text{Hf}(\text{MoO}_4)_2$  типа низкотемпературной модификации молибдата циркония. По характеру фазовых равновесий системы делятся на четыре типа.

**Ключевые слова:** фазовые соотношения, триангуляция, твердофазные реакции, стабилизация, молибдат серебра, молибдат гафния, молибдат лантаноида.

Со времени открытия тройных молибдатов продолжается расширение данного класса соединений. Одним из путей поиска новых соединений является изучение фазообразования в многокомпонентных системах. Проводятся систематические исследования фазовых равновесий в солевых системах с различным сочета-

нием катионов. Так, установлен характер фазовых равновесий в тройных солевых системах типа  $\text{Me}_2\text{MoO}_4\text{-Ln}_2(\text{MoO}_4)_3\text{-Hf}(\text{MoO}_4)_2$ , Me = K, Tl, Rb, Cs [1–5]. Системы же  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4\text{-Ln}_2(\text{MoO}_4)_3\text{-Hf}(\text{MoO}_4)_2$  не изучены. Работа посвящена определению характера фазовых равновесий в лантаноид-серебро-гафниевых молибдатных системах на примере систем с участием Ln = Nd, Gd, Tb, Dy. Данный выбор лантаноидов позволяет отобразить стехиометрическое и структурное многообразие двойных молибдатов, образующихся в ограничивающих системах.

### Экспериментальная часть

Для твердофазного синтеза компонентов систем использованы в качестве исходных реактивов:  $\text{AgNO}_3$  «ч.д.а»,  $\text{MoO}_3$  «х.ч.»,  $\text{HfO}_2$  «ос.ч.», оксиды редкоземельных элементов с содержанием основного вещества не менее 99,9%.

Рентгенофазовый анализ (РФА) проведен на дифрактометре Advance D8 фирмы Bruker AXS ( $\text{CuK}\alpha$  – излучение, графитовый монохроматор).

Твердофазное взаимодействие компонентов тройных систем изучено методом «пересекающихся разрезов». Отжиг образцов производили ступенчато в интервале температур 350–550°C в течение 300–400 ч с многократным промежуточным перетирированием. Равновесие считали достигнутым, если после нескольких последовательных отжигов происходила стабилизация фазового состава образцов, а также фиксировалась взаимная непротиворечивость фазового состава, позволяющая провести триангуляцию систем.

### Результаты и их обсуждение

Все двойные системы являются фазообразующими [6–9].

По литературным данным в системе  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4\text{-Nd}_2(\text{MoO}_4)_3\text{-Hf}(\text{MoO}_4)_2$  в элементах ограничения образуются соединения:  $\text{AgNd}(\text{MoO}_4)_2$ ,  $\text{AgNd}_5(\text{MoO}_4)_8$ ,  $\text{Ag}_2\text{Hf}(\text{MoO}_4)_3$ ,  $\text{Nd}_2\text{Hf}_3(\text{MoO}_4)_9$ .

В тройной серебро-неодим-гафниевой молибдатной системе фазовые соотношения при 500°C характеризуются следующими квазибинарными разрезами:  $\text{AgNd}(\text{MoO}_4)_2\text{-Nd}_2\text{Hf}_3(\text{MoO}_4)_9$ ,  $\text{AgNd}(\text{MoO}_4)_2\text{-Hf}(\text{MoO}_4)_2$ ,  $\text{AgNd}(\text{MoO}_4)_2\text{-Ag}_2\text{Hf}(\text{MoO}_4)_3$  (рис.).

Следует отметить, что согласно литературным данным [7], в системах  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4\text{-Ln}_2(\text{MoO}_4)_3$ , содержащих  $\text{Ln}_2(\text{MoO}_4)_3$ , кристаллизующихся в шеелито-подобных структурах, существуют твердые растворы на основе  $\text{AgLn}(\text{MoO}_4)_2$  и  $\text{AgLn}_5(\text{MoO}_4)_8$ . Так, указывается, что протяженность твердых растворов, закаленных с 750°C, на основе  $\text{AgLn}(\text{MoO}_4)_2$  (Pr, Sm) составляет ~ 10–12 мол.%; на основе  $\text{AgLn}_5(\text{MoO}_4)_8$  в тех же условиях составляет, по-видимому, не менее 15 мол.%. Поскольку очевидно, что существует область гомогенности на основе шеелито-подобных двойных молибдатов, то на рис. заштрихована двухфазная область. Кроме того, поскольку представляет трудность разделение двухфазных областей твердых растворов на основе  $\text{AgLn}(\text{MoO}_4)_2$  и  $\text{AgLn}_5(\text{MoO}_4)_8$ , то исследование затруднено в области, богатой  $\text{Ln}_2(\text{MoO}_4)_3$ . Резкое изменение вида фазовых диаграмм происходит при переходе от лантаноидов, молибдаты которых построены на основе структуры шеелита, к РЗЭ, молибдаты которых структурного род-

ства с шеелитом не имеют [8]. В системе с участием молибдата диспрозия промежуточная фаза  $\text{AgDy}(\text{MoO}_4)_2$  не обладает заметной областью гомогенности.

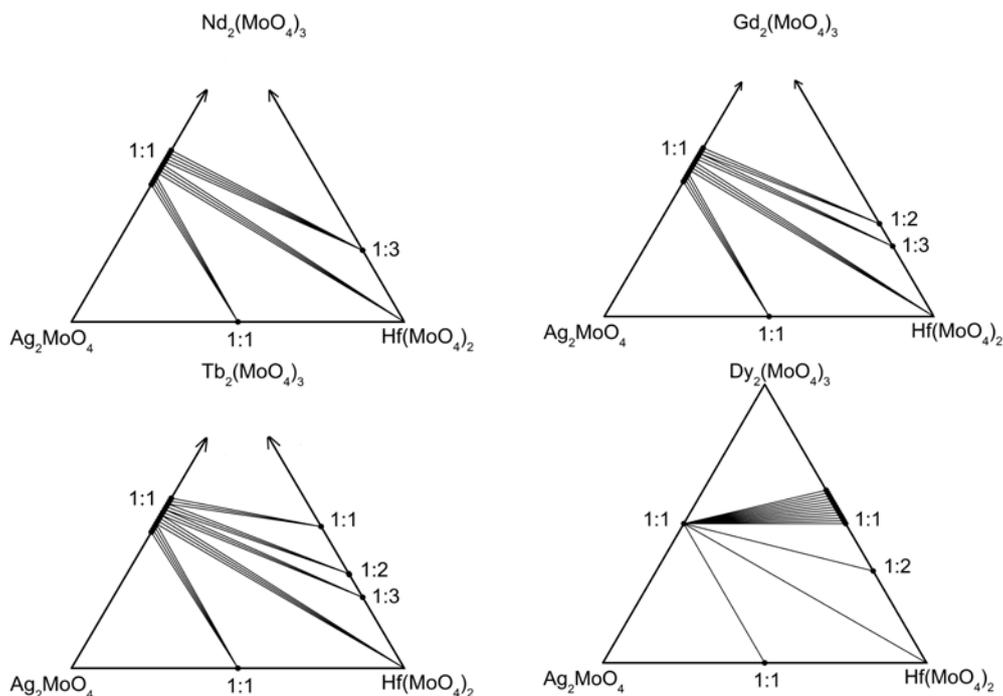


Рис. Субсолидусное строение фазовых диаграмм систем  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4\text{-Ln}_2(\text{MoO}_4)_3\text{-Hf}(\text{MoO}_4)_2$ ,  $\text{Ln} = \text{Nd, Gd, Tb, Dy}$  (заштрихована область двухфазного равновесия)

Следующая исследованная нами система [10] отличается от системы  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4\text{-Nd}_2(\text{MoO}_4)_3\text{-Hf}(\text{MoO}_4)_2$  тем, что на стороне  $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3\text{-Hf}(\text{MoO}_4)_2$  формируется не одно, а два соединения. Кроме состава  $\text{Gd}_2\text{Hf}_3(\text{MoO}_4)_9$  (1:3) реализуется состав  $\text{Gd}_2\text{Hf}_3(\text{MoO}_4)_7$  (1:2) и этот факт определил увеличение числа возможных разрезов.

Система  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4\text{-Tb}_2(\text{MoO}_4)_3\text{-Hf}(\text{MoO}_4)_2$  характеризуется наибольшим количеством двойных молибдатов, что соответственно вызвало увеличение числа квазибинарных разрезов до пяти.

В системе  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4\text{-Dy}_2(\text{MoO}_4)_3\text{-Hf}(\text{MoO}_4)_2$  число квазибинарных разрезов уменьшилось до четырех. Это является следствием того, что произошло уменьшение количества двойных молибдатов в ограничивающих системах  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4\text{-Dy}_2(\text{MoO}_4)_3$  и  $\text{Dy}_2(\text{MoO}_4)_3\text{-Hf}(\text{MoO}_4)_2$ . На основе соединения  $\text{Dy}_2\text{Hf}(\text{MoO}_4)_5$  (1:1) существует область гомогенности (на рис. заштрихована двухфазная область). Следует отметить, что характер фазовых равновесий в данной системе идентичен с фазовыми равновесиями в системе  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4\text{-Dy}_2(\text{MoO}_4)_3\text{-Zr}(\text{MoO}_4)_2$  [11].

Интерес представляет тот факт, что в изучаемых нами системах впервые наблюдается стабилизация новой модификации  $\text{Hf}(\text{MoO}_4)_2$  типа низкотемпературного  $\text{Zr}(\text{MoO}_4)_2$ . В случае недопированного  $\text{Hf}(\text{MoO}_4)_2$  эту форму в однофазном состоянии получить не удалось.

Также следует отметить, что при повышении температуры до  $580^\circ\text{C}$  в разрезах с участием  $\text{Ag}_2\text{Hf}(\text{MoO}_4)_3$  наблюдается его разложение.

Таким образом, впервые изучены фазовые равновесия в субсолидусной области систем  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4\text{-Ln}_2(\text{MoO}_4)_3\text{-Hf}(\text{MoO}_4)_2$ , где Ln=Nd, Gd, Tb, Dy и проведена их триангуляция.

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

### Литература

1. Романова Е.Ю. Новые двойные и тройные молибдаты в системах  $\text{Ln}_2(\text{MoO}_4)_3\text{-Hf}(\text{MoO}_4)_2$  и  $\text{K}_2\text{MoO}_4\text{-Ln}_2(\text{MoO}_4)_3\text{-Hf}(\text{MoO}_4)_2$  (Ln = La–Lu, Y) // Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Иркутск. — 2007. — 22 с.
2. Тушинова Ю.Л., Базарова Ц.Т., Базаров Б.Г. Фазовые соотношения в системах  $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{-Ln}_2(\text{MoO}_4)_3\text{-Hf}(\text{MoO}_4)_2$  (Ln = Nd, Sm, Er, Lu) // Вестник Бурятского государственного университета. Химия, физика. — 2014. — Вып. 3. — С. 37-41.
3. Гроссман В.Г., Базаров Б.Г., Базарова Ж.Г. Фазовые диаграммы систем  $\text{Tl}_2\text{MoO}_4\text{-Ln}_2(\text{MoO}_4)_3\text{-Hf}(\text{MoO}_4)_2$ , где Ln = La–Lu в субсолидусной области // Ж. неорганической химии. — 2008. — Т. 53, № 11. — С. 1910-1916.
4. Базаров Б.Г., Клевцова Р.Ф., Чимитова О.Д. и др. Фазообразование в системе  $\text{Rb}_2\text{MoO}_4\text{-Er}_2(\text{MoO}_4)_3\text{-Hf}(\text{MoO}_4)_2$ , кристаллическая структура нового тройного молибдата  $\text{Rb}_5\text{ErHf}(\text{MoO}_4)_6$  // Ж. неорганической химии. — 2006. — Т. 51, № 5. — С. 866-870.
5. Bazarova J.G., Grossman V.G., Bazarov B.G. and al. Phase diagrams for the  $\text{M}_2\text{MoO}_4\text{-Ln}_2(\text{MoO}_4)_3\text{-Hf}(\text{MoO}_4)_2$  systems, where M = Li–Cs, Tl and Ln = La–Lu // *Chimica Techno Acta*. — 2017. — Т. 4, № 4. — С. 224-230.
6. Базарова Ж.Г., Бадмаева Е.Ю., Солодовников С.Ф. и др. Фазообразование в системах  $\text{Ln}_2(\text{MoO}_4)_3\text{-Hf}(\text{MoO}_4)_2$  (Ln = La-Lu, Y, Sc) // Ж. неорганической химии. — 2004. — Т. 49, № 2. — С. 324-328.
7. Басович О.М. Новые фазы в системах  $\text{M}_2\text{MoO}_4\text{-Ln}_2(\text{MoO}_4)_3$  (M = Ag, Tl) и  $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{-M}_2\text{MoO}_4\text{-Ln}_2(\text{MoO}_4)_3$  (M = K, Rb, Tl) // Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Иркутск. — 2006. — 27 с.
8. Хайкина Е.Г. Синтез, особенности фазообразования и строения двойных и тройных молибдатов одно- и трехвалентных металлов: автореф. дис. ... д-ра хим. наук. Новосибирск. — 2008. — 38 с.
9. Хобракова Э.Т. Синтез, строение и свойства новых соединений в системах  $\text{Ag}_2\text{O-AO}(\text{ЭO}_2)\text{-MoO}_3$  и  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4\text{-AMoO}_4\text{-Э}(\text{MoO}_4)_2$  (A = Ni, Mg, Cu, Zn, Co, Mn; Э = Zr, Hf) // Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Москва. — 2004. — 25 с.
10. Базарова Ж.Г., Тушинова Ю.Л., Базаров Б.Г. Фазовые соотношения в системах  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4\text{-Ln}_2(\text{MoO}_4)_3\text{-Hf}(\text{MoO}_4)_2$ , Ln = Nd, Gd // Мат-лы XIII межд. науч.-практич. конф. «Кулагинские чтения: техника и технологии производственных процессов». — Чита: Изд-во ЗабГУ, 2013. — С. 82-84.
11. Хабдаева Т.Л., Тушинова Ю.Л. Фазовые соотношения в системах  $\text{AgMoO}_4\text{-Ln}_2(\text{MoO}_4)_3\text{-Э}(\text{MoO}_4)_2$  (Ln = Nd, Э = Hf; Ln = Dy, Э = Zr) // Мат-лы регион. молодежн. науч.-практич. конф. с межд. участием «Экологобезопасные и ресурсосберегающие технологии и материалы». — Улан-Удэ: Изд-во Бурятского государственного университета, 2010. — С. 65-67.

PHASE EQUILIBRIA IN SYSTEMS

$\text{Ag}_2\text{MoO}_4\text{-Ln}_2(\text{MoO}_4)_3\text{-Hf}(\text{MoO}_4)_2$ , Ln = Nd, Gd, Tb, Dy

*J. G. Bazarova*

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

*Y. L. Tushinova*

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

*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  
Department of Inorganic and Organic Chemistry  
670000, Ulan-Ude, Smolina str., 24a

X-ray diffraction study of solid-state interaction in the  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4\text{-Ln}_2(\text{MoO}_4)_3\text{-Hf}(\text{MoO}_4)_2$  (Ln = Nd, Gd, Tb, Dy) systems was performed. Under the experimental conditions, the formation of triple molybdates was not detected. Quasi-binary sections were identified and a subsolidus phase diagrams of the studied systems was constructed. As the temperature rises to 580°C, decomposition is observed in sections with the participation of  $\text{Ag}_2\text{Hf}(\text{MoO}_4)_3$ . In the systems under study, stabilization of the  $\text{Hf}(\text{MoO}_4)_2$  type of low-temperature modification of zirconium molybdate is observed. By the image of phase equilibria, the systems are divided into four types.

*Keywords:* phase relations; triangulation; solid state reactions; stabilization; silver molybdate; hafnium molybdate; lanthanide molybdate.