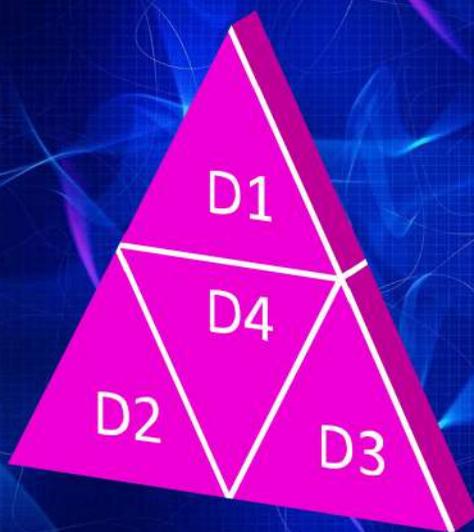


А.А. Байсангурова

ХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ОКСИДНЫХ
ВОЛЬФРАМОВЫХ БРОНЗ В ИОННЫХ
РАСПЛАВАХ ТРОЙНЫХ СИСТЕМ
 $K_2O-CrO_3-WO_3$ и $Na_2O - CrO_3 - WO_3$

Монография

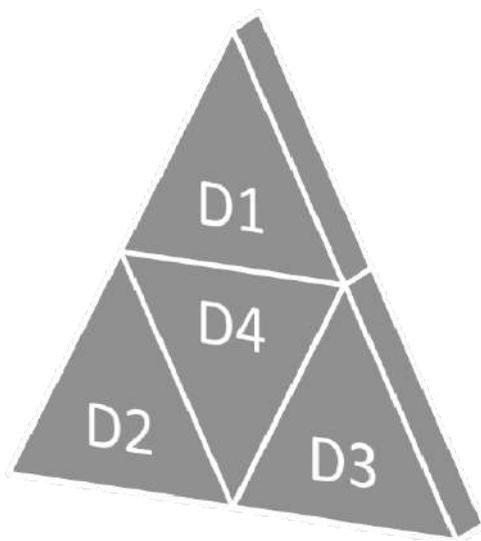


Москва 2022

А.А. Байсангурова

**ХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ОКСИДНЫХ
ВОЛЬФРАМОВЫХ БРОНЗ В ИОННЫХ
РАСПЛАВАХ ТРОЙНЫХ СИСТЕМ
 $K_2O-CrO_3-WO_3$ и $Na_2O - CrO_3 - WO_3$**

Монография



Москва 2022

УДК 544.344.3

ББК 24.534.41

Б 18

Научный редактор:

доктор химических наук, профессор

Б.Ю. Гаматаева

Рецензенты:

доктор химических наук, профессор,
заслуженный деятель науки и образования РАЕ

Ж.А. Кочкаров;

доктор технических наук, профессор

Х.Х. Сапаев

Байсангурова А.А.

Б 18

Химический синтез оксидных вольфрамовых бронз в ионных расплавах тройных систем $K_2O-CrO_3-WO_3$ и $Na_2O - CrO_3 - WO_3$: Монография. – М.: Издательство «Спутник +», 2022. – 108 с.

ISBN 978-5-9973-6308-6

Монография является результатом обобщения многолетних исследований автора, выполненных непосредственно в лаборатории термического анализа Чеченского государственного университета им. А.А. Кадырова, а также в НИИ общей и неорганической химии Дагестанского государственного педагогического университета.

В монографии впервые реализован синтез нанопорошков оксидных бронз моновольфраматы щелочных металлов Na_xWO_3 ($0,20 \leq x \leq 0,30$), K_xWO_3 ($0,20 \leq x \leq 0,33$) гетерополисоединений и бронз ($M_x Cr_y (W_{1-y}) O_3$). Предложены серии сложнооксидных фаз и смешанных композиций, эффективных для разработки материалов с регламентируемыми свойствами.

Монография рассчитана на научных сотрудников и исследователей, аспирантов и студентов, специализирующихся в области химии.

УДК 544.344.3

ББК 24.534.41

Отпечатано с готового оригинал-макета.

ISBN 978-5-9973-6308-6

© Байсангурова А.А., 2022

© ФГБОУ ВО «Чеченский государственный университет им. А.А. Кадырова», 2022

Введение

Актуальность работы. Развитие физико – химического анализа в области солевых и оксидных систем длительное время проходило таким образом, что исследователей больше привлекали внимание системы с общим анионом, тогда как системы, в которых могут образоваться соединения со смешанными анионами, реже попадали в поле зрения химиков. В этом можно убедиться, проанализировав справочники по солевым или оксидным системам. Соединения со смешанными анионами составляют исключения в ряду открытых и изученных соединений со смешанными катионами. Это обстоятельство, в какой-то мере, объясняется тем, что анионов вообще меньше катионов, а кислотных оксидов меньше, чем основных. Но с другой стороны, если бы интересы исследователей действительно сосредоточились на смешанных анионах, то они скорее могли бы быть переработаны и изучены. Этого не случилось. Впрочем, в последние десятилетия положение все же изменилось. Изучены многочисленные системы со смешанными анионами, в которых найдены соединения, включающие в свой состав силикат-, танталат -, борат -, фосфат -, сульфат -, титанат -, хромат -, вольфрамат -, молибдат-, ванадат-ионы и др.

К сожалению, уровень большинства этих работ, хотя и отвечает традициям школы Н.С.Курнакова, все же не соответствует современным требованиям в том отношении, что открытие новых соединений часто не сопровождается изучением их полной фазовой диаграммы, физико – химических свойств и структуры. Между тем знание информации о топологической модели фазовой диаграммы позволяет выявить условие и области образования, распада, а также предложить методы получения. Изучение свойств и структуры важно для понимания строения, оценки их прикладного значения, а также целенаправленного получения материалов с регламентируемыми свойствами. До сих пор наиболее многочисленными соединениями со смешанными оксидами ионами остаются гетерополисоединения, которые, в основном, по существующим методам, получают из растворов и обычно содержат

большое количество структурной воды и при ее потере легко разрушаются. Соединения со смешанными катионами относительно тугоплавки, и вопрос о том, являются ли они гетерополисоединениями, важен для расширения сферы их существования высокотемпературной области. Под этим в данной работе понимается любое соединение со смешанными анионами, если в его структуре между гетероионами осуществляется мостиковая связь через атом кислорода. В литературе множество примеров получения гомополисоединений, но они, как правило, синтезированы и изучены субсолидусной области. В последнее время особое внимание исследователи уделяют вопросам разработки химико – технологических систем, позволяющих получать материалы с заданными свойствами, в том числе и нанотехнологии и -материалы.

Основным и признанным путем решения данной задачи является всестороннее изучение сложных систем. Особенно регулировать структуру и свойства материалов (новых фаз) наиболее эффективно фундаментально и в прикладном отношении при изучении систем со смешанными оксидными ионами, в которых образуется гомо и гетеро полисоединения, сочетающие в себе широкий комплекс свойств.

Следовательно, изучение фаз фазообразования в смешанных в оксидных системах, а также структуры и свойств новых фаз, образующихся в них является актуальным направлением развития физико – химического анализа и неорганического материаловедения, включевым из которых признано развитие нанотехнологии и -материалов.

Глава I.0. Состояние, проблемы и перспективы изучения с изоструктурными компонентами

1.1. Современное состояние теории изоморфных замещений

Проблеме изоморфных замещений в настоящее время уделяется более пристальное внимание, так как за счет образования различного рода твердых растворов представляется возможным получать необходимые для практики материалы с комплексом заданных свойств. Однако экспериментальное исследование возможности изоморфных замещений, и особенно установление границ существования твердых растворов, сопряжено с определенными трудностями, связанными с достижением равновесного состояния между всеми компонентами, входящими в состав исследуемых материалов. Согласно современным представлениям о механизме и кинетике твердофазных взаимодействий, достижение равновесного состояния при низких температурах маловероятно из – за чрезвычайно низких скоростей диффузионных процессов в этих условиях.

С увеличением температуры равновесие достигается за более короткое время, однако в этом случае возникают сложности в аппаратурном обеспечении исследований. Использование метода «отжига и закалки» также является недостаточно надежным, так как не позволяет однозначно определить значение температуры, при которой произошло «замораживание» твердого раствора и кроме того, полученные образцы заведомо являются неравновесными при нормальных условиях, что будет сказываться на воспроизводимости результатов [1].

В настоящее время нет общепринятой формулировки понятия «изоморфизм». Одна из существенных причин этого в том, что «понятие изоморфизма включает в себя два явления: 1) способность некоторых химически сходных веществ кристаллизоваться в сходных формах; 2) способность образовывать твердые фазы переменного состава» 6 . На протяжении всего последующего периода развития науки эти два основных явления оставались в определении изоморфизма, однако они изменяли свое содержание. Так как

после открытия рентгеновских лучей и использования их для изучения строения кристаллов стало ясно, что одинаковая внешняя форма кристаллов обусловлена сходством их кристаллических структур. Поэтому в более поздних работах изоморфизм определяется уже как «свойство веществ, аналогичных по химическому составу, образовывать аналогичные кристаллические решетки» 7 . Следовательно, главным становится уже не равенство форм кристаллов, а их изоструктурность. Изучение же пределов изоморфных замещений в разных системах показало, что не всегда изоструктурные вещества образуют смешанные кристаллы: если компоненты неограниченно взаимно растворимы, изоморфизм назвали совершенным, если растворимость ограничена - несовершенным 7,8 . В тоже время известно большое число систем, в которых неизоструктурные компоненты образуют твердые растворы различной протяженности. Эти твердые растворы по своей природе ничем не отличаются от растворов в системах с изоструктурными компонентами.

Было установлено, что на способность к изоморфным замещениям оказывают влияние различные факторы, например: размеры замещающих друг друга частиц и общих структурных единиц, типа структуры компонентов, валентность замещающих друг друга и общих структурных единиц, характер химической связи в соединениях, температура, давление и др. Многие из этих факторов взаимосвязаны (например, размер иона зависит от его валентности, координации, температуры и др.), а влияние других с большим трудом поддается количественной оценке (тип структуры, характер химической связи). Всю совокупность факторов можно разделить на две группы: 1)термодинамические параметры; 2) кристаллохимические факторы. Физико-химический смысл термодинамических параметров системы (температура, давление, объем, концентрация) общеизвестен, поэтому на их характеристике мы не будем останавливаться.

К кристаллохимическим факторам относят: 1) фактор сходства структур; 2) характер химической связи в компонентах; 3) размерный фактор.

Фактор сходства структур. Роль структурного фактора особенно существенна при совершенном изоморфизме, который возможен лишь в том случае если компоненты изоструктурны. При ограниченном изоморфизме всегда обнаруживается взаимосвязь между пределами растворимости и структурными характеристиками. Имеются лишь некоторые правила, связывающие пределы растворимости с характеристиками структуры. Так, на растворимость влияют величина координационного числа замещающих друг друга частиц, 9,10 симметрия координационных полиэдров, 11 форма комплексных анионов 12 и другие. На основании этих правил можно лишь качественно оценить влияние различия в структурах компонентов на возможность изоморфных замещений, либо объяснить экспериментально найденные пределы замещений. Как правило, растворимость возрастает при уменьшении координационного числа.

Фактор различия характера химической связи. Еще Гольдшмидт полагал, что ионные кристаллы образуют твердые растворы, когда поляризационные характеристики ионов близки. Позднее, по мере развития химической связи, вместо поляризационных характеристик стали применяться другие понятия: различие в строении электронных оболочек атомов, разность номеров групп элементов в периодической системе Д. И. Менделеева, электроотрицательность элементов, потенциал ионизации атомов, валентность, степень ионности химической связи и др. Использование этих понятий позволяет прогнозировать возможность изоморфных замещений.

Элементы образующие изоморфную пару и замещающие друг друга не в равных количествах являются полярными изоморфными замещениями. Диаграмма состояния в этих случаях асимметрична – твердые растворы на основе компонентов системы имеют разную протяженность. В случае различных структур компонентов на полярность изоморфных замещений оказывает влияние координационное число: изоморфная емкость возрастает с уменьшением координационного числа замещающих друг друга частиц.

Для оценки возможности изоморфных замещений атомов использовались не только вышеуказанные критерии, но и различные классификации элементов по способности их атомов замещать друг друга в кристаллических структурах. Это широко известные изоморфные ряды элементов, предложенные в 1969г. В.И. Лебедевым, и, наконец, таблицы изоморфных пар элементов, опубликованные в 1973г. Е.С. Макаровым. Каждая последующая классификация существенно увеличивала круг изоморфных элементов. Так, если изоморфных рядов 20, в каждом из которых помещено от двух до 10 элементов, то в таблице плейд, составленной в форме таблицы Д.И. Менделеева, количество плейд практически равно количеству химических элементов.

Размерный фактор. На основании обобщения экспериментального материала В.М. Гольдшмидт установил, что изоморфные смеси образуются в широких пределах при температурах лежащих далеко от точки плавления, если радиусы соответствующих составляющих единиц отличаются друг от друга не более чем на 15%.¹³ При большей разнице в размерах ионов образуются смешанные кристаллы с ограниченной смесимостью. Правило это Гольдшмидт применял при замещении ионов аналогичного строения в простейших ионных структурах, но это не было условием совершенного изоморфизма (непрерывных рядов твердых растворов) для любых систем. При большей разнице в размерах ионов образуются смешанные кристаллы с ограниченной смесимостью. В то же время в современной литературе зачастую приводятся и другие величины предельного размерного фактора находящиеся в пределах 5-15%.

Во-первых, величина размерного критерия неограниченной растворимости не следует из какой-либо строгой теории-она получена В.М. Гольдшмидтом на основании экспериментальных данных сравнительно узкого круга систем и в определенных термодинамических условиях.

Во-вторых, сами ионные радиусы, которые применяются для определения размерного фактора, не являются фундаментальными величинами. Их значения зависят не только от заряда, координационного числа катиона или

аниона, характера химической связи, типа структуры, но и от исходных предпосылок, принятых автором той или иной системы ионных радиусов. Из подробного анализа современного состояния проблемы радиусов ионов, данного В.С.Урусовым, следует, что ни одна из систем радиусов для оценки размерного фактора не имеет существенных преимуществ перед другими при условии равной точности исходных межатомных расстояний. Однако относительная разность размеров замещающих друг друга частиц может существенно отличаться, если применять для ее оценки различные системы ионных радиусов. При переходе от классических ионных радиусов ионно-атомным относительная разность катионов уменьшается, а анионов-возраст. Однако использование даже классических ионных радиусов в некоторых случаях может привести к совершенно различным результатам, если брать величины ионных радиусов, предложенные различными авторами, поскольку некоторые ионы имеют практически одинаковые радиусы, независимо от того, кем они были определены, другие - существенно отличаются, другие-существенно отличаются.

В последние годы появилась новая система ионных радиусов Шеннона и Приюта 14,15, которая отличается от классических систем тем, что радиусы рассчитаны для различных валентностей, координационных чисел, спиновых состояний (для переходных элементов).

В-четвертых, размерный фактор, предложенный Гольдшмидтом, характеризует различия в размерах только замещающих друг друга частиц. Как показали последствия, на пределы изоморфных замещений существенное влияние оказывают и размеры общих структурных единиц.

В связи с вышеизложенным в качестве размерного фактора, по-видимому, необходимо брать на относительную разность замещающих друг друга частиц, а относительную разность в размерах элементарных ячеек либо межатомных расстояний 16,17 в простейших случаях (для бинарных соединений) можно определить как суммы соответствующих ионных радиусов. В обоих случаях будут автоматически учитываться и размеры общих

структурных единиц, так как и обмен элементарной ячейки, и межатомные расстояния зависят от их величины.

1.2. Основы количественной теории изоморфных замещений

Подробный обзор развитие количественной теории твердых растворов был дан В.С. Урусовым [17]. Основная цель количественной теории изоморфных замещений - определить пределы изоморфизма в зависимости от термодинамических параметров. Взаимность образования твердого раствора, определяется изменением свободной энергии Гиббса. Величина изменения энергии Гиббса ($\Delta G_{см}$) равна:

$$\Delta G_{см} = \Delta H_{см} - T \Delta S_{см} \quad (1),$$

где: $\Delta H_{см}$ - теплота смещения, ккал/моль, $\Delta S_{см}$ - энтропия смещения.

Из уравнения (1) следует, что с увеличением температуры величина энергии Гиббса образования твердого раствора уменьшается, что способствует смешению компонентов, т.е. взаимная смесимость компонентов должна возрастать с увеличением температуры.

В случае регулярных растворов зависимость растворимости от температуры описывается уравнением Беккера:

$$R_g T / Q_{см} = - (1 - 2X) / \ln X / (1 - X). \quad (2)$$

Согласно этому уравнению (2), кривая распада представляет собой симметричный купол т.к. для регулярных растворов величина $Q_{см}$ не зависит от состава. Критическая температура распада твердых растворов

$$T_{кр} = Q_{см} / 2 R_g \quad (3)$$

Для субрегулярных твердых растворов величина $Q_{см}$ зависит от состава и кривая будет ассиметричной. В этом случае уравнение Беккера неправомерно. При учете поправки на колебательную энтропию выражение принимает вид

$$T_{кр} = Q_{см} / (2R_g + S_{кол}^{0,5}) \quad (4)$$

Необходимо отметить, что не стоит переоценивать точность определения $T_{кр}$: по оценке В.С. Урусова она не превышает $\pm 100^\circ\text{C}$ [13]. Очевидно, что ошибка определяется в основном погрешностями при расчете $\Delta H_{см}$ [6].

Таким образом, для определения возможности образования твердого раствора необходимо знать изменение энтальпии и энтропии смешения.

Энтропия смешения. В общем случае величина энтропии смешения состоит из конфигурационной и колебательной энтропии.

$$\Delta S_{см} = S_{конф}^{ид} + S_{кол} \quad (5)$$

Величина $S_{кол}$ возрастает с увеличением отношений разности $0,2S_{конф}^{ид}$. Значение $S_{кол}$ в зависимости от величины R/R_1 можно оценить из формулы:

$$\Delta S_{кол} = X_1 X_2 S_{кол}^{0,5} \quad (6)$$

где X_1, X_2 - мольные доли компонентов. Кроме того, величина $S_{кол}$ может быть оценена по формуле

$$\Delta S_{кол}^{0,5} = Q/11000, \quad (7)$$

где Q - энергия смешения, кал/моль [14].

Энтальпия смешения. При использовании приближения $\Delta S_{см} = S_{конф}^{ид}$ твердые растворы в зависимости от значения $\Delta H_{см}$ относят к идеальным ($\Delta H_{см} = 0$), регулярным ($\Delta H_{см} = X_1 X_2 Q_{см}$, величина энергии смешения $Q_{см}$ не зависит от состава) и субрегулярным (величина Q зависит от состава); $\Delta H_{см}$ и $Q_{см}$ всегда положительны, они увеличивают значение $\Delta G_{см}$ следовательно, чем больше $\Delta H_{см}$, тем меньше вероятность образования твердого раствора. Для определения величины $\Delta H_{см}$ Урусов В.С. пользовался теоретическим методом на основании статистико-термодинамической и кристаллоэнергетической теории изоморфных смесей, поскольку он наиболее универсален, и именно этим методом он получил уравнение:

$$\Delta H_{см} = Z_1 Z_2 X_1 X_2 \alpha (\Delta \epsilon)^2 / 2R + m Z_1 Z_2 X_1 X_2 C n (\Delta R/R)^2 + X_2 \Delta H_{II-I}, \quad (8)$$

где m - число структурных единиц в формуле соединения, Z_1, Z_2 - степени окисления структурных единиц, X_1, X_2 - мольные доли растворителя и растворимого вещества, α - приведенная константа Маделунга, $\Delta \epsilon$ - разность степеней ионности химической связи в компонентах, R - межатомное расстояние меж-

ду структурными единицами (А) $R = X_1R_1 + X_2R_2$, где R_1, R_2 - межатомные расстояния в компонентах, C -эмпирический параметр, зависящий от сжимаемости кристалла, n -координационное число замещающей структурной единицы; $\Delta R/R$ -относительная разность межатомных расстояний в компонентах, $\Delta H_{п-1}$ -энтальпия полиморфного перехода растворенного вещества в структуру растворителя.

В случае, если компоненты имеют различную структуру, величины α , R , ΔR , $\Delta \epsilon$ различны при расчете каждой стороны системы. В этом уравнении энтальпия смещения состоит из трех составляющих, обусловленных различием характеров связи, различием размеров и различием структур компонентов. В частных случаях уравнение существенно упрощается. Если компоненты изоструктурны, то третий член уравнения равен нулю, если же степень ионности мало отличается (на 0,05 и менее), то можно пренебречь величиной первого члена [18]. Однако в случае если величина $\Delta R/R$ очень мала, то учет первого члена необходим.

Если в формульной единице число структурных единиц, участвующих в процессе замещения, превышает 1, то расчет $\Delta H_{см}$ проводится для одного из грамм- атомного количества.

Преимущество вышеописанного метода определения энтальпии смещения заключается в том, что такой подход в значительной степени универсален, так как он пригоден для соединений с различным характером связи. Кроме того, он в достаточной степени разработан и пригоден для расчета многих систем в случае различной степени изученности кристаллических структур компонентов. Однако существуют и другие методы расчета энтальпии смещения и пределов растворимости. В качестве примера остановимся на двух из них.

В.Д. Журавлевым, А.А. Фотиевым и Г.А. Кораблевым [21,22] разработан метод полуколичественной оценки пределов изоморфных замещений с помощью предложенного ими пространственно- энергетического параметра структур. В общем случае P – параметр равен произведению энергетической

и размерной характеристик ионов применительно к конкретным валентным орбиталям:

$$P_i = \Sigma(q_i^2(\epsilon r)_i)/(q_i + (\epsilon r)_i), \quad (9)$$

где P_i - орбитальный P- параметр иона, q_i – эффективный заряд ядра, ϵ_i - энергия ионизации электрона с i -й орбитали, r_i - орбитальный радиус, m - число складываемых P- параметров.

Для сложного кристаллического соединения состава $M_3(VO_4)_2$, где M- двухвалентный металл, P- параметр рассчитывается:

$$1/P = Z(K_m/3P_m + K_v/2P_v + K_0/8P_0), \quad (10)$$

здесь P_m, P_v, P_0 - параметры ионов соответствующих элементов, K_m, K_v, K_0 - их координационные числа, Z - число формульных единиц в элементарной ячейке соединения.

Квантово- химические расчеты энергии смещения твердых растворов ограничиваются пока довольно простыми системами, о которых имеются достаточно надежные экспериментальные данные по теплотам смещения и расчетные данные, полученные не квантово - химическими методами.

Количественная кристаллоэнергетическая теория изоморфных замещений первоначально была создана с учетом анализа экспериментальных данных по системам, образованным изоструктурными бинарными неорганическими соединениями, в которых преобладает ионный характер химической связи (галогенидов щелочных металлов). Применение этой теории для тройных и более сложных неорганических соединений вызывает определенные трудности, связанные как с корректностью самого использования теории для более сложных по природе объектов, так и с выбором различных параметров, необходимых для расчетов. Поэтому остановимся на некоторых проблемах, связанных с применением теории к тройным неорганическим соединениям.

Использование теории для анализа более сложных соединений как псевдобинарных. В этом случае тройные соединения разбивают на две группировки, которые считаются самостоятельными структурными едини-

цами. В случае соединений типа двойных оксидов это разбиение имеет чисто формальный характер, так как, в их структуре нет изолированных островов, химическая связь внутри которых была бы более прочной, чем связь островов с другими атомами. В структурах соединений с комплексными анионами это разбиение не лишено физического смысла. Так структурный анализ соединений BaSO_4 и Li_2WO_4 показал, что резкой границы между двойными оксидами и комплексными соединениями, по-видимому, не существует. Поэтому при анализе возможности изоморфных замещений на качественном и количественном уровне существует два подхода к выбору замещающейся структурной единицы: замещается либо центральный атом, либо комплексный анион. Однако, в классификации изоморфных элементов (Вернадского, Лебедева, Макарова) изоморфизм комплексных анионов либо не рассматривается вовсе, либо прогнозируется на основании сопоставления характеристик центральных атомов. Два последних подхода описывают различные аспекты явления изоморфных замещений (искажения координационных полиэдров и механизм твердофазного процесса). Количественная теория изоморфной смесимости рассматривает третий его аспект - термодинамический.

Расчет степеней ионности химической связи катион – комплексный анион

В литературе описано достаточно методов определения эффективных зарядов атомов в кристаллах, основанных как на экспериментальных исследованиях термохимических, магнитных, пьезоэлектрических и других свойств, так и на квантово – механических расчетах. Литературные данные по степеням ионности связи катион – комплексный анион весьма ограничены.

Теоретические методы расчета степеней ионности для соединений такого типа еще не разработаны. В большинстве работ этого плана рассчитываются заряды на ионах-комплексобразователях и сопоставляются с результатами экспериментального или полуэмпирического определения. 24-27. В одних случаях отмечается близость эффективных зарядов, вычислен-

ных неэмпирическими методами с зарядами, найденными экспериментально, в других- теоретически вычисленные заряды отличаются не только величиной, но и знаком. Так заряд серы в SO_4^{2-} , «+0.625» (т.е. степень ионности серы ~ 0.1), а вычисленный квантово-химическим методом равен «-0.55» 27 . Заряды внешнесферных катионов или комплексных анионов в работах такого типа не определяются, а принимаются равными их формальным зарядам.

Полуэмпирические методы позволяют рассчитывать степень ионности атомов в тройных неорганических, соединениях и получать величины зарядов, не противоречащие общим представлениям и результатам экспериментальных исследований.

Исходными данными для расчета по методу, разработанному С.С. Бацановым 28,29 , являются величины электроотрицательностей элементов. В этом и заключается основное преимущество метода, так как он фактически универсален, но точность метода невелика, поскольку шкала электроотрицательностей элементов, выраженная в относительных единицах, весьма груба.

Таким образом, метод электроотрицательности оказывается слишком грубым при расчетах различий по степени ионности химической связи в соединениях содержащих близкие по химической природе элементы. Его применение может быть успешным лишь в случаях, если замещающиеся атомы существенно отличаются по величине электроотрицательности.

Более высокую точность должны обеспечить термодинамические, полуэмпирические методы расчета, поскольку в качестве исходных данных в этих методах используются термодинамические и кристаллохимические характеристики конкретных соединений.

Термохимический метод расчета степени ионности на основе энергии сублимации тройных неорганических соединений с комплексными анионами. При разработке метода определения степени ионности связи катион-внешнесферный анион мы исходили из псевдобинарного представления тройных неорганических соединений, т.е. полагали, что комплексный анион ЭO_4^{2-} представляет собой структурную единую единицу 30 . В этом случае

можно было использовать ранее разработанные подходы для определения степени ионности 13,15,116 бинарных соединений. В основе термодимического метода расчета степени ионности бинарных соединений, разработанного В.С.Урусовым, лежит разложение энергии атомизации кристаллов на отдельные составляющие 20,31,32, :

$$E = E_{и} + E_{к} + E + E_{в}, \quad (11)$$

где E - энергия атомизации кристалла; $E_{и}$ - эффективная ионная энергия кристалла $E_{и} = \varepsilon^2 U$ (здесь U - энергия решетки, ε - степень ионности); $E_{к}$ - ковалентная энергия кристалла; E - энергия переноса заряда, связанная с отрывом электронов от одних атомов и присоединением к другим; $E_{в}$ - энергия вандерваальсовского взаимодействия.

Аналогичным образом можно записать разложение энергии связи молекул газообразного вещества:

$$E' = E'_{и} + E'_{к} + E' + E'_{в}, \quad (12)$$

где $E'_{и}$, $E'_{к}$, E' , $E'_{в}$ - ионная, ковалентная, переноса заряда и вандерваальсовская энергия вещества в газообразном состоянии.

Разность энергии атомизации в газообразном и кристаллическом состоянии равна теплоте сублимации кристалла:

$$L = E' - E = (E'_{и} - E_{и}) + (E'_{к} - E_{к}) + (E' - E) + (E'_{в} - E_{в}), \quad (13)$$

Учитывая, что величины $E_{и}$, E' , $E_{в}$, $E'_{в}$ также предложив, что эффективные заряды того же вещества достаточно близки, пренебрегая малой величиной разности вандерваальсовских составляющих, получим

$$L = (E'_{и} - E_{и}) + (E'_{к} - E_{к}). \quad (14)$$

Выразим эффективные ионные энергии кристалла $E_{и}$ и молекулы $E'_{и}$ через энергию кристаллической решетки U и ионную энергию молекулы U' : $E_{и} = \varepsilon^2 U$; $E'_{и} = (\varepsilon')^2 U'$, где $\varepsilon, \varepsilon'$ - степени ионности химической связи в кристалле и молекуле соответственно. Тогда

$$(E'_{и} - E_{и}) = (\varepsilon')^2 U' - \varepsilon^2 (U) = \varepsilon^2 (\varepsilon')^2 / \varepsilon^2 U' - U. \quad (15)$$

Не будем пренебрегать разностью ковалентных вкладов в теплоту сублимации. Для выражения разности ковалентных составляющих воспользуемся обобщенным постулатом Полинга-Гутьебера о среднем арифметическом, согласно которому ковалентная энергия связей М-Х равна сумме теплоты образования атомов из элементов 33 .

Пользуясь псевдобинарной моделью, ионную энергию молекул можно выразить по Борно- Майеру:

$$U' = -N\alpha e^2/R'(1 - \rho/R'), \quad (16)$$

где, N-число Авогадро, α -константа, аналогичная константе Маделунга в кристаллах, e -заряд электрона, ρ - коэффициент отталкивания, принят равной величине -0.345.

Уточнение величин степени ионности связи катион-комплексный анион в соединениях со структурой арканита. С целью уменьшения величины случайных ошибок при расчете ϵ применим формулу

$$\epsilon' = \sqrt{N_{\text{бин}}/(U + 1/2 N_{\text{ат}})}, \quad (17)$$

в псевдобинарном приближении величину теплоты образования можно выразить как $N_{\text{бин}} = N_{\text{тр}} - N_{\text{ЭО}_4}$, где $N_{\text{бин}}$ - теплота образования псевдобинарной $M_2 \text{ЭО}_4$ из металла и нейтрального радикала ЭО_4^0 , $N_{\text{тр}}$ - теплота образования тройного соединения $M_2\text{ЭО}_4$ из простых веществ, $N_{\text{ЭО}_4^0}$ - теплота образования радикала ЭО_4^0 в стандартном состоянии. Поскольку величина

$N_{\text{ЭО}_4^0}$ для каждой группы соединений с одинаковым анионом должна быть одной и той же, можно по степеням ионности, приведенным выше, рассчитать $N_{\text{ЭО}_4^0}$, усреднить их и рассчитать новые значения, используя усредненные величины $N_{\text{ЭО}_4^0}$. Для расчета из уравнения 19 получим выражение

$$N_{\text{ЭО}_4^0} = N_{\text{тр}} - \epsilon^2 (U + 1/2 N_{\text{ат}}) \quad (18)$$

Оценка точности определения степени ионности химической связи катион-комплексный анион термохимическим методом. Как было показано ранее

20 , различие в величинах эффективных зарядов, полученных различными методами, обычно составляет 0.1-0.2e, что для двухвалентных ионов соответ-

ствуется разности степеней ионности 0.05-0.1. Полученные нами результаты согласуются с расчетами по методу электроотрицательности, причем расхождения в степени ионности не превышают 0.06. Можно полагать, что такое хорошее соответствие обусловлено тем, что оба метода основаны на термодимических исходных данных, так как величины электроотрицательности также первоначально были получены Л. Полингом из энергии диссоциации молекул. Отличие заключается в том, что метод электроотрицательности оперирует некоторыми усредненными характеристиками элемента в данном валентном состоянии, а в использованном нами методе используются термодимические и кристаллохимические характеристики конкретных соединений, для которых и производится расчет степени ионности. В этом основное преимущество термодимического метода.

Однако для количественной теории изоморфизма существенное значение имеет не сама величина степени ионности химической связи, а различие этих величин. Следовательно, необходимо определить не суммарную ошибку, что сделать практически невозможно, а так называемую «внутреннюю» ошибку метода $\pm 20\%$. Другими словами, определить ошибку, вызванную случайными ошибками в определении энергии сублимации, энтальпии образования, энергии решеток и т.д. Систематическая ошибка постоянна для всех рассчитанных значений, и поэтому она практически не влияет на величину разностей степеней ионности (Δ). Эта задача проще, чем оценка суммарной ошибки, но для теории изоморфных замещений ее решить необходимо. Систематическая ошибка будет постоянной не для всех соединений, а только для соединений, в состав которых входят атомы с подобным электронным строением.

Существенная величина ошибки в определении энергии сублимации, приводимая авторами [34], вызвана тем, что она определялась как разность двух больших величин – теплоты образования кристаллических и газообразных соединений, для которых ошибка составляла ± 12 ккал/моль. По видимому, эта величина включала в себя систематическую и случайную

ошибки. При вычитании двух величин систематическая ошибка должна гаситься, по крайней мере, частично, и, следовательно, ошибка в определении энергии сублимации должна быть меньше. При сопоставлении степеней ионности соединений с одинаковым анионом ошибка в определении разности степеней ионности будет определяться лишь случайными ошибками в определении энергии решетки, энтальпии образования и энтальпии атомизации, которые сравнительно невелики. В этом случае случайная суммарная ошибка в определении разности степеней ионности не должна превышать 0.01. Этим и обусловлен тот факт, что после уточнения степени ионности по формуле в группах соединений с одним и тем же комплексным анионом не наблюдаются случаи уменьшения степени ионности связи при увеличении размера катиона (для одной и той же его валентности).

В то же время при сопоставлении степеней ионности связей соединений с одинаковым катионом и различными комплексными анионами ошибка в определении ϵ остается значительной. Поэтому расчеты с учетом различной степени ионности соединений с различными комплексными анионами и одним и тем же катионом могут иметь лишь ориентировочный, оценочный характер. Можно надеяться, что по мере совершенствования термохимических методов определения теплоты сублимации, ошибка в ее определении будет уменьшена, что и позволит повысить точность расчета степени ионности термохимическим методом.

Таким образом, метод расчета степени ионности химической связи катион-комплексный анион, основанный на концепции электроотрицательности, не эффективен при расчетах пределов изоморфных замещений структурных единиц, мало отличающихся величиной электроотрицательности.

Предложен термохимический метод расчета степени ионности химической связи катион - комплексный анион, в котором в качестве исходных данных для расчетов используются термохимические (теплота сублимации, энергия атомизации, энтальпия образования) и кристаллохимические (меж-

атомные расстояния, энергия решетки) характеристики конкретных химических соединений с комплексными тетраэдрическими анионами.

Величины степеней ионности химической связи катион-комплексный анион, вычисленные термодинамическим методом, отличаются от литературных данных, рассчитанных по методу электроотрицательности не более чем на 0.06. В группах соединений с одним и тем же комплексным анионом степень ионности закономерно возрастает с увеличением радиуса катиона (в рядах Li – Na – K – Rb – Cs и Ca – Sr - Ba).

Расчет расстояний катион-тетраэдрический анион по величинам ионных радиусов

Для бинарных соединений размерный параметр R/R в теории изоморфизма – это относительное различие межатомных расстояний компонентов в смеси, 35, т.е.

$$R/R=(R_2-R_1)/(X_1R_1+X_2R_2), \quad (19)$$

где R_1, R_2 -межатомные расстояния в компонентах, X_1, X_2 -мольные доли соответствующих компонентов.

Применение для расчета величин межатомных расстояний дает наиболее точные результаты. В случае их отсутствия расчет можно вести по табличным ионным радиусам по формуле

$$R/R= (r_2-r_1)/(X_1r_1+X_2r+r), \quad (20)$$

где r_1, r_2 - табличные ионные радиусы замещающих друг друга структурных единиц; r - радиус общей структурной единицы. Табличные ионные радиусы берутся для соответствующих конкретной структуре координационных чисел.

В случае если компоненты изоструктурны, размерный фактор может быть также рассчитан по объемам их элементарных ячеек:

$$\delta_v= ({}^3\sqrt{V_2} - {}^3\sqrt{V_1})/(X_2{}^3\sqrt{V_2}+X_1{}^3\sqrt{V_1}) \quad (21)$$

либо даже по параметрам элементарных ячеек, если их величины при образовании твердого раствора изменяются одинаково:

$$\delta_{a,b,c} = (\alpha_2 - \alpha_1) / (X_2\alpha_2 + X_1\alpha_1) \quad (22)$$

Применение вместо межатомных расстояний объемов или параметров элементарных ячеек может быть оправданным в тех случаях, когда нет данных о структуре кристалла либо когда трудно объективно выбрать величину межатомного расстояния вследствие сложной координации.

При изоморфных замещениях в компонентах с различными структурами (изодиморфизм) строгий расчет требует знания структурных характеристик компонентов в нехарактерных для них модификациях (т.е. структурные данные компонента I для модификации, характерной для компонента II, и наоборот). В этом случае межатомные расстояния или параметры и объемы ячеек нехарактерных модификаций можно получить экстраполяцией экспериментальных значений этих величин, взятых из твердых растворов с соответствующей структурой, либо рассчитать межатомные расстояния по ионным радиусам с учетом координаций ионов [18]. Однако последний способ, не пригоден в случае соединений с комплексными тетраэдрическими анионами.

Некоторые особенности расчета размерного параметра в соединениях с комплексными анионами. При расчетах пределов изоморфных замещений в соединениях с комплексными анионами, например типа ABO_4 , возникают дополнительные осложнения в связи с тем, что расстояние катион-комплексный анион нельзя представить как сумму соответствующих радиусов ионов, так как катион, центральный атом аниона и ион кислорода не лежат на одной прямой. В этих случаях применение расчета по ионным радиусам, а также по имеющимся в литературе межатомным расстояниям A–O и B–O приводит к существенной ошибке в определении пределов растворимости. Межатомные расстояния A–B в большинстве работ, где описываются подобные структуры, как правило, не приводятся – обычно известны лишь расстояния A–O и B–O. Расчет расстояний A–B в одних случаях сравнительно прост (в структурах без параметров типа шеелита, циркона и др.), в других достаточно сложен (в структурах с параметрами, например, арканит), однако во всех случаях он требует специальных знаний. Поэтому сравнительно дав-

но используется метод расчета расстояний катион-комплексный анион по термодинамическому радиусу аниона.

Термодинамические радиусы были рассчитаны из уравнения А. Ф. Капустинского, для определения энергии кристаллической решетки, $U = -1201 \cdot m \cdot Z_m Z_x / (r_m + r_x) - 0.345 / (r_m + r_x)$ (типа 23). Величина энергии кристаллической решетки определялась из термодинамических циклов. Поскольку в знаменателе уравнения находится межатомное расстояние, то термодинамический радиус рассчитывается как разность между этим вычисленным расстоянием и радиусом соответствующего катиона при координационном числе 6. Как показали расчеты, термодинамический радиус при определении его из различных соединений с одним и тем же комплексным анионом изменяется в пределах не более 0.03-0.04 Å, т.е. отклонение от среднего значения не превышает 0.02 Å. Термодинамические радиусы позволяют более точно рассчитать межатомные расстояния, чем так называемые «радиусы описанной сферы». Однако применение термодинамических радиусов также дает ошибку, существенно превышающую величину ошибки экспериментального определения межатомных расстояний. Эта ошибка, с одной, обусловлена не точностями термодинамических характеристик, используемых при вычислении энергии решетки, а с другой - несовершенством самого уравнения 23, по которому проводится расчет. Кроме того, с помощью термодинамических радиусов нельзя рассчитывать межатомные расстояния различных полиморфных модификаций, даже существенно отличающихся структурой, поскольку величина термодинамического радиуса не зависит от конкретной кристаллической структуры, а размер катиона выбирается для заранее заданной его координации 6.

Можно использовать методику расчета по объемам элементарных ячеек, как и для бинарных соединений, однако этот метод также имеет весьма ограниченное применение, так как пригоден только в случае изоструктурных соединений. Если же структуры различны, то относительная разность объемов элементарных ячеек несет информацию не только о разности в размерах замещающих частиц, но и о различной компактности структуры, т.е. о различ-

ном удельном объеме пустот. Но даже когда компоненты изоструктурные, расчет по объемам элементарных ячеек также не всегда возможен. Серьезные затруднения возникают, если в изоструктурных компонентах параметры элементарных ячеек при образовании твердых растворов изменяются в противоположные стороны. Вследствие противоположного направления изменения параметров размерный фактор, рассчитанный по объемам ячеек, на порядок меньше чем размерный фактор, рассчитанный по параметрам ячеек. Следовательно, в данном случае расчет по объемам элементарных ячеек может привести к большой ошибке в величине критической температуры распада твердых растворов. Более точные значения можно получить при расчете по усредненному размерному параметру, найденному по параметрам элементарных ячеек $(\delta_a + \delta_c)/2$. Хотя параметры ячеек изменяются в противоположные стороны, увеличение параметра \underline{a} и уменьшение \underline{c} связаны с увеличением энергии смещения. Поэтому расчет по усредненному размерному параметру не лишен определенного смысла.

Таким образом, рассмотренные выше способы расчета размерного параметра по термодинамическим радиусам комплексных анионов параметра по термодинамическим радиусам комплексных анионов и по объемам элементарных ячеек могут иметь лишь ограниченное применение. Наиболее точным и универсальным может быть расчет по расстояниям катион-центральный атом. Однако экспериментальные данные по этим расстояниям весьма ограничены.

Существующие приближенные методы расчета размерного параметра при изоморфных замещениях комплексных анионов либо недостаточно точны (расчет по термодинамическим радиусам анионов, по расстояниям А-О и В-О, по табличным радиусам ионов), либо имеют ограниченное применение (расчет по параметрам и объемам элементарных ячеек). Кроме того, они не позволяют определять размерный фактор при изодиморфизме, когда необходимо знание структурных характеристик гипотетических модификаций компонентов.

Разработан приближенный метод расчета межатомных расстояний катион-комплексный анион, основанный на прямо пропорциональной зависимости их от суммы табличных радиусов ионов, входящих в состав соединения. Показано, что он дает более высокую точность расчета межатомных расстояний, чем метод, основанный на термодинамических радиусах анионов, и, следовательно, более высокую точность расчета размерного параметра. Метод позволяет рассчитать межатомные расстояния как в существующих, так и в гипотетических модификациях.

В связи с тем, что для структур без параметров величина коэффициента пропорциональности (K) постоянна и определяется с достаточно высокой точностью, с ее помощью можно в некоторых случаях оценивать достоверность экспериментальных данных. Показано, что разработанная методика может применяться для расчетов межатомных расстояний катион-комплексный анион не только в тройных, но и в более сложных неорганических соединениях.

Расчет максимальных температур распада твердых растворов в системах с изоструктурными компонентами. В теории изоморфной смесимости 6,20,17 еще не нашли достаточного развития некоторые качественные и количественные аспекты замещений комплексных анионов, по-видимому, вследствие недостатка экспериментальных данных по системам с общими катионами. В частности, нуждается в уточнении вопрос о выборе замещающейся структурной единицы: центрального атома или комплексного аниона. Подчеркнем, что здесь речь идет не о механизме твердофазного процесса (что перемещение Э^{6+} или ЭO^{2-4}), а сравниваются начальные и конечные состояния, независимо от путей массопереноса, которые в общем могут быть различными. Фактически речь идет лишь о способе применения основного уравнения количественной теории изоморфной смесимости к системам с общими катионами и различными комплексными анионами. Кроме того, применение количественной теории для расчета пределов изоморфных замещений в системах с комплексными компонентами возможно только после ре-

шения других вопросов: выбора метода расчета размерного параметра, определения координационного числа и др.

О расчете кривых распада в системе с изоструктурными компонентами.
В системах, компоненты которых имеют кристаллические структуры со значительно отличающимися межатомными расстояниями в пределах координационного полиэдра (структурный тип арканита), критические температуры распада не противоречат экспериментальным данным при расчете их по минимальным межатомным расстояниям и «эффективному» координационному числу, предложенному С.С. Бацановым. Несколько худшие результаты дает расчет по средним межатомным расстояниям и объемам элементарных ячейки неудовлетворительные результаты - по термодинамическим радиусам анионов.

Если величина энергии Q определена, то при расчете зависимости температуры распада твердых растворов от состава не возникает особых затруднений. В случае регулярных растворов используется уравнение Беккера (2), если же энергия смещения изменяется с составом, применяется графический метод, предложенный В.С. Урусовым [6,20,17]. Применять графический метод целесообразно при существенной асимметрии кривых распада, когда размерный параметр R/R_1 больше 0.1. При меньших величинах R/R_1 можно расчет вести по уравнению Беккера, так как асимметрия будет невелика. В рассмотренных системах с изоструктурными компонентами размерный фактор во всех случаях меньше 0.1, причем в системах типа молибдат-вольфрамат он не превышает 0.01, хромат-сульфат, хромат-молибдат, хромат-вольфрамат-0.05 и лишь в системах сульфат-молибдат и сульфат-вольфрамат находится в пределах 0.05-0.07. При расчете же размерного параметра по минимальному межатомному расстоянию и в этих системах его величина будет в пределах 0.033-0.058. Следовательно, расчет кривых распада можно вести по уравнению Беккера. Лишь в системах с сульфатами желательно использовать графический метод.

Поскольку методика расчета кривых распада твердых растворов для систем с изоструктурными компонентами достаточно проста, ранее хорошо отработана, и на многочисленных примерах подтверждено соответствие рассчитанных кривых распада с экспериментальными, в настоящей работе она не рассматривается и расчет кривых распада для всех систем не приводится. Необходимо отметить, что не стоит переоценивать точность расчетов кривой распада, так как основной вклад в ошибку расчета вносит погрешность в определении энергии смещения, за счет которой ошибка в определении максимальной температуры распада может составлять $\pm 100^\circ$. Однако в тех случаях, когда экспериментальные исследования крайне затруднены, например, при сравнительно низких температурах, когда равновесие не достигается за реально возможные отрезки времени из-за малой скорости диффузии, расчет даже с такой величиной ошибки может быть весьма полезен.

Расчет кривых распада твердых растворов в системах с неизоструктурными компонентами

В системах с неизоструктурными компонентами обычно экспериментально сравнительно легко обнаруживаются двухфазные области. Однако определить равновесные пределы растворимости с достаточной надежностью можно, как правило, в нешироком температурном интервале, так как при низких температурах трудно достичь равновесия, а при высоких – сложно аппаратно оформить исследования. Применить метод «отжига и закалки» можно также в сравнительно узком интервале температур: трудно достичь равновесия при низких температурах и исключить распад при высоких.

Теоретические расчеты кривых распада твердых растворов в системах с изоструктурными компонентами, которые в настоящее время малоэффективны в виду отсутствия достаточно точных данных по величинам энтальпий полиморфных переходов компонентов гипотетические модификации. Предложен метод расчета кривых распада твердых растворов в системах с неизоструктурными компонентами с использованием экспериментальных данных, полученных методом физико-химического анализа для одного состава дан-

ной системы, и кристаллоэнергетической теории изоморфной смесимости В.С. Урсова.

На основании анализа уравнения для энергии смешения и результатов расчета, кривых распада твердых растворов, выполненных в трех различных приближениях (регулярных растворов ($Q = \text{const}$) и субрегулярных растворов ($\varepsilon = 0$ и $\varepsilon \neq 0$)), показаны возможность применения приближения регулярных растворов для расчета кривых распада в области составов с большим содержанием растворителя, чем в экспериментальной точке, и необходимость применения приближения субрегулярных растворов в области с меньшим содержанием растворителя (для систем с неширокими областями твердых растворов).

На основании анализа уравнения для энергии смешения и результатов расчетов показано также, что кривая распада, рассчитанная в приближении субрегулярных растворов с учетом различий ионности, располагается между кривыми, рассчитанными в приближении регулярных и субрегулярных растворов без учета различий в степени ионности. Следовательно, при расчете без учета различий ионности химической связи ошибка в определении температур распада, обусловленная этим предположением, не должна превышать разности температур распада, рассчитанных в предположении регулярных и субрегулярных растворов 19 .

1.3. Прогнозирование и моделирование фазообразования в системах с изоструктурными компонентами

Дальнейшее развитие теории изоморфных замещений требует, с одной стороны, проведения систематических экспериментальных исследований пределов изоморфных замещений в системах с общими катионами и различными анионами, с другой - разработки методов определения тех характеристик компонентов, которые необходимы для выполнения теоретических расчетов. Следует отметить, что решение этих задач в случае соединений с комплексными анионами далеко не всегда тривиально. В системах типа мо-

либдат - вольфрамат щелочноземельного металла определение размерного параметра затруднено тем, что в твердом растворе величины различных параметров ячеек и межатомных расстояний изменяются в противоположных направлениях. Критерием правильности выбора размерного параметра может быть сопоставление результатов различных вариантов расчета с экспериментальными данными.

Таблица 1.

Системы с одновалентными катионами

Система	Метод	Характер НВТ	Температура НВТ, С	Твердые фазы
$\text{Li}_2\text{SO}_4\text{-Li}_2\text{CrO}_4$	ВПА	Непрерывный ряд твердых растворов минимумом.	492^0	$\text{Li}_2\text{S}_x\text{Cr}_{1-x}\text{O}_4$ $\text{Li}_2\text{Cr}_x\text{S}_{1-x}\text{O}_4$
$\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{CrO}_4$	ДТА РФА	Непрерывный ряд твердых растворов на основе α - и β -модификаций.	Распад β -твердых растворов системы возможен при температурах ниже $240\text{-}400^0$.	$\text{Na}_2\text{S}_x\text{Cr}_{1-x}\text{O}_4$ $\text{Na}_2\text{Cr}_x\text{S}_{1-x}\text{O}_4$
$\text{K}_2\text{SO}_4\text{-K}_2\text{CrO}_4$	ВПА ДТА РФА	Непрерывный ряд твердых растворов без экстремумов.	Распад β -твердых растворов возможен при температурах ниже $580\text{-}630^0$, ($\alpha \leftrightarrow \beta$).	$\text{K}_2\text{S}_x\text{Cr}_{1-x}\text{O}_4$ $\text{K}_2\text{Cr}_x\text{S}_{1-x}\text{O}_4$
$\text{Rb}_2\text{SO}_4\text{-Rb}_2\text{CrO}_4$ $\text{Cs}_2\text{SO}_4\text{-Cs}_2\text{CrO}_4$	ВПА	Непрерывный ряд твердых растворов на основании α - и β -модификаций.	Распад β -твердых растворов возможен при температуре ниже $650\text{-}710^0$ и $710\text{-}760^0$, $\alpha \leftrightarrow \beta$.	$\text{Rb}_2\text{S}_x\text{Cr}_{1-x}\text{O}_4$ $\text{Rb}_2\text{Cr}_x\text{S}_{1-x}\text{O}_4$

Li ₂ MoO ₄ -Li ₂ SO ₄	ВПА	Плавление	705 ⁰	α-Li ₂ MoO ₄
		Переходная	630 ⁰	α-Li ₂ MoO ₄ β-Li ₂ MoO ₄
		Эвтектика	564 ⁰	β-Li ₂ MoO ₄ , β-Li ₂ SO ₄ .
		Переходная	574 ⁰	β-Li ₂ SO ₄ , α-Li ₂ SO ₄ .
		Плавление	858 ⁰	α-Li ₂ SO ₄
Na ₂ MoO ₄ -Na ₂ SO ₄	ВПА	Непрерывный ряд твердых растворов. Минимум при 20% Na ₂ SO ₄ .	673 ⁰	α-Na ₂ MoO ₄ α-твердый раствор α-Na ₂ SO ₄ .
Rb ₂ MoO ₄ -Rb ₂ SO ₄	ВПА	Два непрерывных ряда твердых растворов на основе α- и β- модификаций компонентов	500 ⁰ C и более.	Rb ₂ S _x Mo _{1-x} O ₄ Rb ₂ Mo _x S _{1-x} O ₄
Li ₂ WO ₄ -Li ₂ SO ₄	ВПА ДТА РФА	Переходная (поли-морфное)	660 ⁰ 656 ⁰ 596 ⁰	α-Li ₂ WO ₄ , β-Li ₂ WO ₄ β-Li ₂ WO ₄ , β-Li ₂ WO ₄ ,
		Эвтектика	614 ⁰	α-Li ₂ SO ₄ . α-Li ₂ SO ₄ .
K ₂ WO ₄ -K ₂ SO ₄	ВПА	Эвтектика	916 ⁰	На основе K ₂ SO ₄ и K ₂ WO ₄ .
Na ₂ WO ₄ -Na ₂ SO ₄	ВПА	Непрерывный ряд твердых растворов.	695 ⁰	β-твердый раствор(на основе Na ₂ WO ₄).
			674 ⁰	α-твердый раствор (на основе Na ₂ SO ₄).

$\text{Rb}_2\text{SO}_4\text{-Rb}_2\text{WO}_4$	ВПА ДТА	Непрерывный ряд твердых растворов. Неограниченная смешимость объясняется изоструктурностью α - и β -модификаций компонентов.	458 ⁰ -643 ⁰ .	$\text{Rb}_2\text{S}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$ $\text{Rb}_2\text{W}_x\text{S}_{1-x}\text{O}_4$
$\text{Cs}_2\text{SO}_4\text{-Cs}_2\text{WO}_4$	ВПА ДТА	Два ряда непрерывных твердых растворов на основе α - и β -модификаций компонентов	Ниже 530-650 ⁰ С.	$\text{Cs}_2\text{S}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$ $\text{Cs}_2\text{W}_x\text{S}_{1-x}\text{O}_4$
$\text{Li}_2\text{CrO}_4\text{-Li}_2\text{MoO}_4$	РФА	Непрерывный ряд твердых растворов на основе α - и β -модификаций.	506-705 ⁰	$\text{Li}_2\text{Cr}_x\text{Mo}_{1-x}\text{O}_4$ $\text{Li}_2\text{Mo}_x\text{Cr}_{1-x}\text{O}_4$
$\text{Li}_2\text{CrO}_4\text{-Li}_2\text{WO}_4$	ВПА	Переходная	660 ⁰	α - $\text{Li}_2\text{WO}_4 \leftrightarrow \beta$ - Li_2WO_4
		Эвтектика	560 ⁰	β - Li_2WO_4 , $\text{Li}_2\text{WO}_4\text{-K}_2\text{WO}_4$
		Дистектика	626 ⁰	$\text{Li}_2\text{WO}_4\text{-K}_2\text{WO}_4$
		Эвтектика	572 ⁰	$\text{Li}_2\text{WO}_4\text{-K}_2\text{WO}_4$, K_2WO_4
$\text{K}_2\text{MoO}_4\text{-K}_2\text{WO}_4$	ВПА ДТА РФА	Непрерывный ряд твердых растворов; кривая ликвидуса близка к прямой.	475 ⁰ 475 ⁰ 906 ⁰ 575 ⁰	K_2WO_4 Твердый раствор K_2WO_4

Системы с двухвалентными катионами

Система	Метод	Характер НВТ	Температура НВТ	Твердые фазы
$\text{CaWO}_4\text{-CaMoO}_4$	ДТА ВПА РФА Измерение электропроводности	Непрерывный ряд твердых растворов	700 ⁰ и более.	$\text{CaW}_x\text{Mo}_{1-x}\text{O}_4$ $\text{CaMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$

$\text{SrMoO}_4\text{-SrWO}_4$	РФА	Непрерывный ряд твердых растворов на основе структуры шелита.	900-1000 ⁰	$\text{SrMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$ $\text{SrW}_x\text{Mo}_{1-x}\text{O}_4$
$\text{CaCrO}_4\text{-CaWO}_4$	ВПА РФА ДТА	Твердые растворы на основе CaCrO_4 и CaWO_4 .	1070 ⁰ 1100 ⁰	$\text{CaCr}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$ $\text{CaW}_x\text{Cr}_{1-x}\text{O}_4$
$\text{CaCrO}_4\text{-CaMoO}_4$	ДТА РФА	Перитектика	Растворимость при 900 ⁰ .	$\text{CaCr}_x\text{Mo}_{1-x}\text{O}_4$ $\text{CaMo}_x\text{Cr}_{1-x}\text{O}_4$

Системы с трехвалентными катионами

Система	Метод	Характер НВТ	Температура НВТ	Твердые фазы
$\text{Bi}_2(\text{MoO}_4)_3\text{-Bi}_2(\text{WO}_4)_3$	ДТА РФА	Область твердых растворов на основе $\text{Bi}_2(\text{MoO}_4)_3$ составляет 20 мол. %, а $\text{Bi}_2(\text{WO}_4)_3$ не более 3 мол. %	675 ⁰	$\text{Bi}_2(\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4)_3$ $\text{Bi}_2(\text{W}_x\text{Mo}_{1-x}\text{O}_4)_3$

На основании экспериментальных исследований и анализа литературных данных систем с общим катионом установлено наличие в большинстве из них твердых растворов различной протяженности (см.табл.1). В системах с ограниченной растворимостью компонентов преобладает полярный изоморфизм - области твердых растворов, как правило, шире на основе компонентов с меньшим размером замещающей структурной единицы.

Изменение пределов растворимости в большинстве систем подчиняется правилу ассистирования: с увеличением размеров общей структурной единицы растворимость возрастает. В системах с изоструктурными компонентами практически во всех случаях реализуется неограниченная растворимость компонентов. Различий в размерах замещающихся структурных единиц и в степенях ионности химической связи недостаточно для разрыва смесимости, если компоненты изоструктурны 19 .

Анализ таблицы 1 показывает, что все они являются гомовалентными бинарными системами. Следовательно, объяснение процессов изоморфизма в

них наиболее широко изученная область данной теории. В последнее время появились работы и по гетеровалентному изоморфизму. Одним из ключевых направлений развитие теории изоморфизма в сложных системах является химический синтез, поставляющее материалы для многих отраслей науки и производства. Дальнейшее решение прикладных задач, связанных с получением новых неорганических продуктов и функциональных материалов с заданными свойствами, вынуждает исследования идти пути непрерывного усложнения химического состава материала. При этом изучение фазообразования в МКС посредством исключительно только метода триангуляции и построения диаграмм фазовых соотношений становится неэффективным.

С увеличением числа компонентов в физико – химической системе до 4 – 5 и более затрат труда возрастают в геометрической прогрессии, усложняется топология самой диаграммы фазовых соотношений, она становится многомерной, число ее геометрических элементов нарастает [33].

Альтернативным направлением в дизайне неорганических соединений с заданным комплексом свойств является кристаллохимическое моделирование фазообразования с использованием изо – и гетеровалентных замещений в кристаллической решетке с известным типом строения [34].

В работе [35] авторами предложен алгоритм моделирования позволяющий конструировать в зависимости от поставленной задачи продукты изоморфизма в ряду смешанных каркасов $\{[R_2(VO_4)]^{p-}\}_3$, принадлежащих к структурному типу $Fe_2(SO_4)_3$. Применение такого алгоритма для расчета составов фаз в МКС требует, однако, его адаптации к возможным видоизменениям исследуемых химических объектов или систем, а также способности совершенствоваться под влиянием новых экспериментальных фактов.

С этих позиций в работе [33] авторами выработаны к моделированию флюоритоподобных кристаллических фаз во фторидных системах $MF_2 - RF_3$, где $M - Ca, Sr, Ba$, а $R - Y, La$ и трехвалентные лантаноиды. Ими предложена новая концентрация модель гетеровалентного изоморфизма для теоретического исследования составов твердых растворов, известных как нестехиомет-

рические фазы переменного состава $M_{1-x}R_xF_{2+x}$ со структурой искаженного флюорита. В основе этой модели лежит ряд постулированных утверждений и начальных условий, из которых выводятся схемы взаимных гетеровалентных замещений, позволяющие рассчитывать формульные типы теоретически возможных продуктов изоморфизма. Сущность метода моделирования заключается в воспроизведении свойств объекта познания на специально устроенном его аналоге – модели. Такая модель как способ нового видения соответствующего ей «фрагмента реальности» должна описывать непротиворечивый мир возможного опыта. При этом математический формализм модели не только становится орудием вычисления задач в известной области, но и средством генерирования новых представлений, а также средством обобщения и предсказания [36].

Постулированные утверждения и начальные условия, которые имеют, значения с точки зрения данных исследований, сформулированы в [33].

1. Данная модель рассматривает гетеровалентный изоморфизм при неизменном числе частиц в элементарных ячейках твердых растворов во всей области гомогенности $M_{1-x}R_xF_{2+x}$.

2. Радиусы частиц, находящихся в узлах кристаллической решетки, не принимаются во внимание, постулируя, что это точки, обладающие определенным зарядом, или же вакансии, т.е. частицы с нулевым зарядом или нулевым размером.

3. Постулируется, что частицы (в том числе и вакансии) занимают в решетке кристалла только правильные системы точек или игнорирование моделью равновесной концентрации дефектов разного рода, возникающих с точки зрения статистической физики и термодинамики;

4. Теория кристаллической структуры, основанная на представлении о пространственной решетке как бесконечной системе узлов, составляющих бесконечные ряды плоских сеток, трудно адаптируется к решению задач моделирования продуктов изоморфизма в отдельно взятом структурном типе. Для этой цели более плодотворной является концепция структурно – веще-

ственной единицы кристалла как наименьшей неделимой его части, в которой еще сохраняются не только стехиометрические соотношения состава вещества кристалла, но и все особенности его строения [35]. В соответствии, с чем в качестве упрощенной модели, аппроксимирующей строение реальных флюоритоподобных твердых растворов $M_{1-x}R_xF_{2+x}$ авторами [33] рассматривается идеальная 8-кратнопримитивная по фтору флюоритовая субъячейка или ее кратно увеличенные сверхструктурные образования.

5. Элементарная ячейка флюорита рассматривается таким образом, чтобы начала базисных векторов ее совмещались с узлом решетки, в котором находится атом фтора.

6. Изоморфизм в этих системах предполагает взаимную изотипность MF_2 и RF_3 , тогда как в действительности эти компоненты имеют различную структуру.

7. Не представляется возможным не только количественное, но и качественное описание гетеровалентного изоморфизма на основе модели с непрерывным изменением числа частиц в элементарных ячейках и продуктов изоморфизма. Известно, однако, что во многих случаях область гомогенности твердых растворов может распадаться на последовательный ряд упорядоченных фаз с целочисленной стехиометрией [37]. Эти фазы или дальтоновские точки, обладают очень узкими, часто бесконечно малыми интервалами состава. В любом случае для формирования каждой такой точки требуется, чтобы структурные образования возникали с абсолютной регулярностью в трех измерениях.

По данной модели изоморфизма постулируется, что твердые растворы $M_{1-x}R_xF_{2+x}$ представляют собой продукты реакции изоморфного замещения в виде упорядоченных стехиометрических фаз флюоритового строения, в которых кристаллические компоненты M^{2+} , R^{3+} , V и F^* располагаются по узлам кристаллической подрешетки с образованием сверхструктуры с кратно увеличенными параметрами идентичности. При этом наиболее вероятные составы продуктов изоморфизма определяются свободной энергией кристалла и,

следовательно, наиболее симметричными конфигурациями большого атомного ансамбля. С кристаллографической точки зрения минимизация свободной энергии кристалла делает наиболее выгодным идеальное упорядочение.

Процедура моделирования заключается в использовании описанного выше алгоритма [35], позволяющего манипулировать с модельными объектами по определенным правилам получать, таким образом, новые результаты.

Математический формализм этого процесса применительно к исследованию изоморфизма в $\text{MF}_2 - \text{RF}_3$ позволил авторам [33] переходить от стехиометрии незамещенного флюорита $[\text{M}_4]\text{F}_8$ к параметрам стехиометрических отношений в структурно – вещественной единице кристаллов продуктов изоморфизма с общей формулой $[(\text{M}^{2+}, \text{R}^{3+}, \text{V}, \text{F}^*)_4 \text{F}_8]_n$. Параметр $n = 1, 2, 3, \dots, (n-1), n$, или коэффициент мультипликации объема исходной флюоритовой ячейки, появляется в данном случае как результат изменения трансляционной симметрии продуктов изоморфизма в следствие гетеровалентных замещений в $[\text{M}_4]\text{F}_8$.

Таким образом, авторами выявлена серия новых соединений и проведен сравнительный анализ с экспериментальными исследованиями, который показал, что результаты моделирования вполне адекватно интерпретируют экспериментальные результаты авторов многих работ [38 - 51].

Аналогичные попытки применения гетеровалентного изоморфизма предпринимались и ранее в работах [52 - 55].

Сравнение модели [33] и [55] дает разницу в составе матричного (флюоритового) суперкластера $\{\text{M}_{16}\text{F}_{32}\}$ и $\{\text{M}_{14}\text{F}_{64}\}$ соответственно, что, по мнению авторов [33] является результатом неодинаковых модельных представлений об изоморфизме: с одной стороны – это изоморфизм с постоянным числом атомов в элементарной ячейке, с другой изоморфизм с переменным числом атомов.

Данные модели позволяют решать задачи моделирования формульных типов стехиометрии возможных продуктов изоморфизма в предположении,

что строение их задано, но не моделируются, ни составы конкретных химических соединений, ни кристаллические фазы. Следовательно, формульные типы представляют собой лишь абстрактное информационно – знаковые аналоги химических формул возможных кристаллических фаз с предполагаемым мотивом их структуры, а реальный состав и строение требуется определить экспериментально.

В литературе имеется также информации о компьютерном моделировании структуры твердых растворов методом минимизации энергии межатомных взаимодействий. В частности, в работе [56] осуществлено моделирование структуры молибдатофосфатов переменного состава $A_{1-X}Zr_2(PO_4)_{3-X}(MO_4)_X$, где $A = Na(0 \leq X \leq 0,6)$; $K(0 \leq X \leq 0,3)$; $Rb(0 \leq X \leq 0,2)$; $Cs(0 \leq X \leq 0,1)$, кристаллизующихся в структурном типе $NaZr_2(PO_4)_3(NZP)$. Семейство (NZP) с базовой структурой фосфата [57] включают соединения и твердые растворы, описываемые кристаллохимической формулой $(M1)_{0 \rightarrow 1}(M2)_{0 \rightarrow 3}\{[L_2(XO_4)_3]^{P-}\}_{3\infty}$, где $\{[L_2(XO_4)_3]^{P-}\}_{3\infty}$ каркас структуры (p – заряд каркаса); $(M1)_{0 \rightarrow 1}$, $(M2)_{0 \rightarrow 3}$ – типы внекаркасных катионных позиций с обозначением заполнения позиций в каждом типе. Каркас структура образован объединенными по вершинам LO_6 - октаэдрами и XO_4 – тетраэдрами; полости $M1$ и $M2$ разного размера удобны для размещения широкого набора катионов – компенсаторов заряда каркаса. Факторами, определяющими наиболее вероятное размещение атомов в позициях M и L , являются степень окисления и радиус катионов. Позиции M обычно занимают катионы меньшей степени окисления и большего радиуса. Важной задачей неорганической и структурной химии, в том числе и NZP – соединений, является изучение влияния природы катионов, заселяющих позиции $M1$, $M2$, L и X , на устойчивость кристаллической структуры и их свойств. Широкие вариации изоморфных замещений в этих соединениях определяют такие их уникальные свойства как способность противостоять термическим ударам, суперионная проводимость, каталитическая активность, возможность использования в качестве веществ – матриц для фиксации ядерных и других токсических отходов [57 - 60].

Моделирование кристаллической структуры и концентрационных границ фазовой стабильности в работах [56-61] осуществлено методом минимизации энергии межатомных взаимодействий с помощью программного комплексного GVLP 1.3 [62]. Наиболее устойчивая и термодинамически вероятная структура характеризуется наименьшей структурой энергией, которая определяется как сумма всех видов межатомных взаимодействий по всем атомам в структуре. Разница рассчитанных и экспериментальных значений по границам стабильности NZP – соединений составляет 0,2 – 2%, что подчеркивает хорошие предсказательные возможности метода теоретического моделирования и позволяет применять его в качестве альтернативы экспериментальных методов исследования структуры и свойств кристаллов, а также квантово – химических теоретических вычислений.

Ценность теории (метода, модели) в конечном счете определяется точностью и достоверностью предсказаний, делаемых на основе и обобщений, независимо от того, облачена ли она в математическую форму или носит характер качественных, эвристических концепций [36].

Вышеперечисленные позволяют получать не только теоретические (фундаментальные) сведения, но и интересны в материаловедении для осуществления целенаправленных изменений состава и структуры фаз в МКС.

Анализируя вышесказанное можно сделать вывод, что наименее изученный и прогнозируемой областью исследований в области теории изоморфизма является возможность объяснения механизма, условий и кинетики устойчивости и распада изоморфных фаз твердых растворов под действием неизоморфных их исходным компонентом соединений.

Глава 2.0. Методологическое и инструментальное обеспечение исследований.

2.1. Современные экспресс-методы исследования МКС

При исследовании МКС одним из важных задач физико-химического анализа является инструментальное и методологическое обеспечение. Для ускорения процесса исследования сложных n-компонентных систем важную роль играет выбор фигуры для изображения диаграмм составов, предварительное разбиение ее на симплексные элементы с учетом реакций обмена и комплексообразования. Кроме того, при экспериментальном изучении отдельных, наиболее перспективных в прикладном отношении симплексов с целью определения в них параметров равновесных состояний.

Выбор любого метода для изучения реальной многокомпонентной системы определяется, во-первых, конкретными задачами исследований, во-вторых – характером взаимодействия компонентов и морфологией ликвидусов систем низших мерностей.

Характер взаимодействия в двойных и тройных оксидно-солевых системах характеризуется разнообразием физико-химического взаимодействия исходных солей морфологических типов систем. Эти обстоятельства значительно усложняют решение одной из задач исследования – определение параметров невариантных равновесий. Кроме того соединения конгруэнтного, инконгруэнтного плавления, гетеросоединения и наконец нестехиометрические соединения (НО) усложнили в целом исследования диаграмм плавкости. В данной работе использован ПТГМ – современный экспресс-метод, основанный на геометрическом соотношении различных элементов диаграмм состояния изучаемых политермических разрезов (сечений). При этом исследуется не политермическое сечение, а лишь только отдельные области разреза методом ДТА. Нами в работе использовались дифференциальный термический (ДТА), визуально-политермический (ВПМ), рентгенофазовый анализы (РФА), измерение плотности, синтез неорганических оксидных бронз.

Проекционно-термографический метод исследования гетерогенных равновесий в многокомпонентных системах. В основе проекционно-термографического метода (ПТГМ) лежит зависимость направленности и последовательности выделения фаз от свойств геометрических моделей исследуемых многокомпонентных систем.

Метод заключается в изучении методом ДТА одномерных политермических сечений, полученных путем уменьшения мерности n – компонентной системы последовательным проектированием $(n-1)$ -мерного политопа составов на сечения мерностью $(n-2)$, $(n-3)$ и т. д. до ± 1 в направлении противоположным пути кристаллизации соответственно 1, 2, ... фаз. При этом каждое сечение должно рассматриваться как индивидуальная система, к которой приложимы следующие общие правила выбора политермических сечений:

1. Политермическое сечение должно быть параллельно одной из систем ограничения и не должно пересекать полюса кристаллизации исходных компонентов и образующихся соединений.
2. Политермическое сечение мерностью более единицы должно лежать в объеме кристаллизации одного из компонентов системы.
3. Политермическое сечение должно пересекать все симплексные элементы системы, выявленные предварительной триангуляцией.

Диаграммы состояния политермических сечений, удовлетворяющих приведенным правилам, будут представлять собой проекцию в направлении противоположном пути кристаллизации соответствующих, последовательно выделяющихся фаз. При этом наиболее рациональное расположение политермических сечений определяется с учетом особенностей химического взаимодействия в элементах ограничения.

Выбор для исследования сечений в n -компонентных системах зависит от особенностей строения ликвидусов в системах ограничения.

С помощью анализа диаграмм состояния одномерных политермических разрезов, выбранных путем последовательного проецирования, выявляются направления на невариантные точки систем, определяется природа и

число фаз, находящихся в равновесии, фиксируются температуры, при которых осуществляются эти равновесия. По характерным изломам кривых, возможно, выявить реакции обмена и комплексообразования в системах, положение максимумов на хребтах, соответствующих реакциям, характер образующихся соединений и их состав. Возможно, определить положение реальных секущих комплексов и их смещения, если они имеются, от секущих комплексов, выявленных термохимическим расчетом.

2.2. Экспериментальные методы исследования

Визуально-политермический анализ. Настоящий метод разработан профессором А.Г. Бергманом. Сущность метода достаточно освещена в литературе [84]. Сущность этого метода заключается в визуальном наблюдении за появлением первых кристаллов, которые выделяются при охлаждении и за исчезновением последних кристаллов. Одновременно регистрируется температура. Использовались платиновые тигли, платиновая мешалка, шахтная электрическая печь с максимальной температурой 1100 – 1150⁰С.

Скорость нагрева регулировалась с помощью ЛАТРа. Свечение печи компенсировалась внешним источником света. Температура измерялась термомпарой Pt-Pt/Rh, соединенной чувствительным милливольтметром марки М-1109. Термостатирование холодных спаев осуществлялось в сосуде Дьюара при 0⁰С. В таблице 7 приведены вещества для построения реперной кривой. Составы расплавов выражались в молекулярных процентах. Расчет проводился по уравнениям:

$$a = \frac{x}{(100 - x)} \cdot \frac{M_A}{M_B}$$

где: a – навеска добавляемого компонента А;

b – навеска исходного компонента В;

x – процент добавляемого компонента А;

M_A и M_B – молекулярные веса компонентов А и В.

II. Для внутренних разрезов:

$$c = \frac{x}{100 - x} \left(\frac{M_c}{M_A} \cdot a + \frac{M_c}{M_B} \cdot b \right)$$

где: a и b – навески исходных компонентов А и В двойной системы, рассчитанных по уравнению;

C – навески добавляемого компонента С.

M_A, M_B, M_C – молекулярные веса компонентов А, В, С.

На рис. 12 представлена схема установки для визуально-политермического метода.

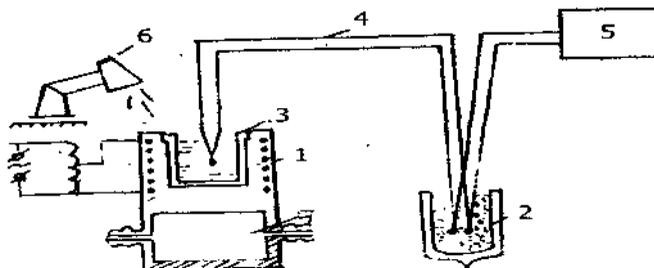


Рис. 1. Схема установки визуально-политермического анализа

1.нагревательная печь; 2-сосуд Дьюара; 3- тигель; 4-измерительные термопары; 5-милливольтметр; 6-осветитель.

Относительная точность измерения температур и концентрации по методам ДТА и ВПА, полученная статистической обработкой результатов, составляет $\pm 1\%$ и $\pm 0,25\%$.

Таблица 2.

Реперные вещества

№№	Наименование	Формулы	t, °C
1.	Нитрат натрия	NaNO ₃	306
2.	Нитрат калия	KNO ₃	336
3.	Эвтектическая смесь	45%Na ₂ SO ₄ +65%KCl	517
4.	Хлорид лития	LiCl	606
5.	Эвтектическая смесь	30.5NaCl+69.5Na ₂ SO ₄	627

6.	Хлорид калия	KCl	775
7.	Хлорид натрия	NaCl	800
8.	Сульфат натрия	Na ₂ SO ₄	884
9.	Фторид натрия	NaF	995
10.	Сульфат калия	K ₂ SO ₄	1019

Дифференциально-термический анализ. Дифференциально-термический анализ (ДТА) основан на измерении температуры образца в процессе нагревания и разности температур образца и эталона, что позволяет фиксировать небольшие по величине эффекты [85]. Для измерения разности температур используется так называемая дифференциальная термопара, представляющая собой термопары, ЭДС которых компенсируют друг друга. Разность температур образца и эталона может быть связана и с различной теплоемкостью и теплопроводностью образцов, но это может дать только плавный наклон кривой.

Для построения фазовой диаграммы системы образцы предварительно прокальваются при температуре ниже температуры плавления эвтектики с целью достижения равновесных фазовых соотношений, а затем записывают кривую нагревания или охлаждения.

Предлагаемая нами установка ДТА собрана на базе электронного потенциометра ЭПР-09 МЗ. Прибор работает как двухточечный, для этого четные (2, 4, 6) и нечетные (1, 3, 5) контакты переключателя соединяются перемычками.

Кроме ЭПР-09 МЗ в установке используют узлы и блоки:

1. Блок усиления.
2. Блок управления.
3. Силовая часть.

1. Блок усиления.

В качестве усилителя используют серийный микровольтамперметр Ф116/1. Сигнал с дифференциальной термопары поступает на вход прибора, который работает в режиме усиления напряжения.

2. Блок управления.

Блок управления состоит из источника регулируемого напряжения и магазина сопротивлений. ИРН включен последовательно в цепь дифференциальной термопары. Магазин сопротивлений включен на выход усилителя Ф116/1, как делитель напряжения. ИРН служит для смещения нулевой точки дифференциальной термопары. Магазин сопротивлений необходим для регулирования чувствительности установки.

3. Силовая часть.

Силовая часть установки состоит из печи шахтного типа, регулятора нагрева, реверсивного двигателя и приторного щитка. Двигатель через редуктор соединен с ЛАТРом от вторичной обмотки, с которого питается нагревательный элемент печи. Реверсивный двигатель с редуктором позволяет регулировать скорость нагрева и охлаждения. В цепь нагрузки ЛАТРа включены вольтметр 330 и амперметр Э421, которые позволяют контролировать величину тока и напряжение.

Исследуемые образцы и эталонное вещество, навески которых составляли 0,2-0,5 г, помещали в платиновые тигли. Расчет составов смесей проводили по известным методикам.

Основные требования, предъявляемые к печам для термического анализа, заключаются в возможности плавного изменения температуры и регулировки скорости нагрева в широких пределах, в равномерности распределения тепла внутри печи и, наконец, в возможности того или иного температурного режима.

В установке ДТА используются термопары Pt-Pt/Rh. Шкала прибора отградуирована до 1100⁰С. холодные спаи термопар термостатированы в со-

суде Дьюара, заполненный смесью воды и льда. Нулевые линии записываются при закороченном входе усилителя потенциометра.

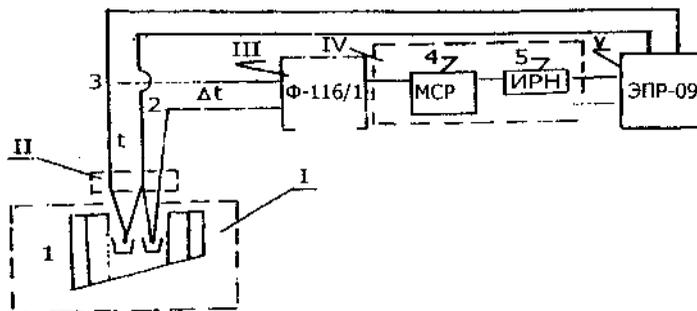


Рис. 2. Схема установки ДТА

I. Печь шахтного типа.

II. Холодные спаи термопары.

III. Фотоусилитель Ф—116/1.

IV. Силовой блок.

V. Электронный автоматический потенциометр ЭПР—09МВ

1. Корпус печи;
2. Простая термопара;
3. Дифференциальная термопара;
4. Магазин сопротивлений;
5. Источник регулируемого напряжения.

Исследования велись в платиновых тиглях с диаметром 1 см и высотой 1,3 см. Эталонном для дифференциальной термопары служит «х.ч.» прокаленный оксид алюминия. Для построения реперной кривой были использованы те же соли, что и при визуально-политермическом методе. Для исследования системы в инертной среде использовали специальную приставку к печи, (камера с герметически закрытой крышкой). Схема установки для проведения исследований в инертной среде изображена на рисунке 13.

Рентгенофазовый анализ. Для определения фазового состава и продуктов электролиза проводился РФА [86 – 88]. Исследования проводились на дифрактометре ДРОН-2.0 (излучение $\text{Cu K}\alpha$, $\lambda=1.54$, никелевый β -фильтр). Скорость записи 1 град/мин. Фазы различных составов отжигались, 18 – 20 часов и затем проводилась закалка (погружение тигля с образцом в тающий лед). Образцы для РФА перетирались и запрессовывались в кюветы. Точность рентгенофазовых исследований 0.1 масс % $J=15$ ма; $U=30$ кв.

Глава 3.0. Физико-химические взаимодействия в системах $M_2O-CrO_3-WO_3(M-Na,K)$

Данные тройные оксидные системы содержат оксид щелочного металла (Na_2O , K_2O) и два кислотных оксида переходных металлов (CrO_3 , WO_3), что позволяет предположить:

- образование внутри ряда оксидно-солевых и солевых систем со смешанными анионами (-хроматы, -вольфраматы), но с общим катионом (Na^+ , K^+);

- возможность реализации ряда систем с изоморфным замещением в связи со сходством структур оксидов хрома (VI) и вольфрама (VI), а также хроматов и вольфраматов;

- разнообразие изоструктурных фаз и гетерополисоединений, что расширяет возможности получения новых материалов с широким спектром физико-химических свойств.

3.1. Обзор граневых элементов и триангуляция концентрационного треугольника системы $Na_2O-CrO_3-WO_3$

3.1.1. Однокомпонентные системы

Для исходных компонентов характерными свойствами являются следующие:

- оксид хрома (VI) (CrO_3) неустойчив и начинает разлагаться при обычных условиях (полное разложение при быстром нагревании происходит ниже $200^{\circ}C$) [67]. При повышенном давлении кислорода (≥ 760 мм.рт.ст.) удастся заметить фазовый переход ромбического CrO_3 в другую кристаллическую модификацию при $20-25^{\circ}C$. Последовательность разложения CrO_3 по схеме $CrO_3-Cr_3O_8$ ($210-270^{\circ}C$)- Cr_2O_5 ($270-360^{\circ}C$)- CrO_2 ($360-540^{\circ}C$)- Cr_2O_3 ($>540^{\circ}C$) установлена в работе [68-69]. Для испарения CrO_3 предложена схема, по которой в газовую фазу переходят Cr_3O_7 , Cr_3O_9 , Cr_4O_{10} и т.д. (молекулы вида Cr_nO_{3n-2}) и выделяется газообразный кислород. Испарение и темпера-

турном интервале 1470-1780 °С протекает с выделением в газовую фазу CrO₂, CrO, хрома и кислорода [70].

- оксид вольфрама (VI) претерпевает ряд превращений, некоторые из них связаны с частичной дефектностью по кислороду и сведения о них имеют расхождения у разных авторов.

Список можно продолжать, ясно, что экспериментаторы имели дело с разными исходными веществами, т.е. WO₃, и, видимо, проводили эксперименты без строго контроля парциального давления кислорода над образцом [68]. Учитывая переход части вольфрама в газовую фазу уже выше 1000-1050 °С, можно также объяснить расхождения результатов. Согласно данным работы [76], газовая фаза выше 1100 °С состоит из молекул W₃O₉, W₄O₁₂ и W₅O₁₅ с преимущественным содержанием тримерных молекул. В твердофазных реакциях оксид вольфрама (VI) и хрома (VI) достаточно активны и образуют различные двойные оксиды при реакциях в умеренном режиме (700-900 °С), чем и обуславливается разнообразие продуктов взаимодействия их с оксидами щелочных металлов.

- оксиды натрия (Na₂O) и калия (K₂O) имеют структуру типа антифлюорита (пространственная группа F_m3_m) с плотной упаковкой по кислороду. Ионы натрия занимают в структуре все тетраэдрические пустоты. Этот тип структуры для соединений типа AX₂ обычно выполняется для отношений ионных радиусов R_A/R_X>0,73. Параметры кубической элементарной ячейки Na₂O составляет 5,56 (Na) [77, 78]. В работе нами используются свежеполученные оксиды натрия и калия путем разложения ее карбоната.

Знание вышеприведенных характеристик является одним из основных факторов [79]:

- для интерпретации процессов фазообразования в исследуемых нами тройных оксидных системах M₂O-CrO₃-WO₃(M-Na,K);

- оценки связи химического состава вещества с его реальной структурой и свойствами, а также вероятного прогноза или возможной количествен-

ной оценки свойств тех или иных новых фаз, образующихся в твердой фазе и расплавах n-компонентных систем;

- данные сведения необходимы и для планирования эксперимента по термическому анализу системы, изучению политерм и изотерм физико-химических свойств, а также выбору режимов их проведения, следовательно, не требуется проведение предварительного эксперимента по термогравиметрическому анализу граничных элементов.

3.1.2. Двойные системы

В элементы ограничения системы Na_2O (Na_2CO_3) - CrO_3 - WO_3 входят три оксидные системы: Na_2O - WO_3 , Na_2O - CrO_3 , CrO_3 - WO_3 .

Система Na_2O - WO_3 изучена многими авторами. Полученные результаты удовлетворительно описывают фазовую диаграмму концентрационной области от Na_2WO_4 , являющегося продуктом твердофазного взаимодействия исходных оксидов в соотношении 1:1, до чистого WO_3 , а сведений о подробном изучении концентрационной области от Na_2O до Na_2WO_4 нами в литературе не найдено.

Подсистема Na_2WO_4 - WO_3 . Результаты исследований ее фазовой диаграммы проведенных Кайле [80] методами ДТА и РФА, соответствуют данным Хоермана [81], обзор которых приведен в работе [82]. Обнаружено три соединения: моно-, ди- и тетра вольфрамат. Na_2WO_4 и $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$ плавятся конгруэнтно при 700 и 730 °С, а $\text{Na}_2\text{W}_4\text{O}_{13}$ – инконгруэнтно при 790 °С. Перитектическая точка соответствует 65мол.% WO_3 . $\text{Na}_2\text{W}_4\text{O}_{13}$ растворяет WO_3 до $\text{Na}_2\text{W}_4\text{O}_{13} \cdot 2 \text{WO}_3$. Эвтектика между Na_2WO_4 и $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$ (e_1) содержит 17мол.% WO_3 , плавится при 628 °С, между $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$ и $\text{Na}_2\text{W}_4\text{O}_{13}$ (e_2) – 55 мол.% WO_3 , плавится при 723 °С. Na_2WO_4 имеет полиморфное превращение при 590 °С.

Роу с сотрудниками [83] обнаружили соединение Na_4WO_5 и Na_6WO_6 , кристаллизующиеся в ромбической структуре, параметрами соответственно: $a = 26,68$; $b = 9,59$; $c = 31 \text{ \AA}$ и $a = 8,49$; $b = 10,15$; $c = 15,14 \text{ \AA}$.

$\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$ претерпевает полиморфное превращение при 547°C [84], относится оно к орторомбической структуре. Данные работ [80-81] подтверждены авторами последних исследований [85-86]. Температуры плавления Na_2WO_4 и WO_3 ими получены 698 и 1470°C , соответственно. При соответствии температур плавления эвтектик с данными работ [80-81] в сведениях авторов [85-86] наблюдается расхождение в составе (20 и 44 мол.% WO_3 , соответственно e_1 и e_2) [86].

Система $\text{CrO}_3 - \text{WO}_3$ не исследована ввиду разложения оксида хрома (VI) при медленном нагревании в инертной атмосфере выше 200°C , а возгонка начинается выше 197°C [87] (при быстром нагревании полное разложение происходит выше 200°C [67]).

Система $\text{Na}_2\text{O} - \text{CrO}_3$ не изучена из-за вышеуказанной причины, но известно, что в результате твердофазных реакций в системе образуются два конгруэнтноплавящихся соединения моно- (Na_2CrO_4) и ди- ($\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) – хроматы натрия с температурами плавления 792 и 357°C , соответственно [87]. Бихромат натрия при температуре выше 400°C разлагается согласно следующему уравнению, что подтверждено и нами по данным ТГА и РФА:



Данный обзор позволяет сделать следующие выводы [88]:

- учитывая цель и задачи данной работы, необходимо провести термический анализ подсистем $\text{Na}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{WO}_4$, $\text{Na}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{CrO}_4$ с целью выяснения фазовых и химических взаимодействий в них;

- по причине термохимической неустойчивости оксида хрома (VI) не подлежат изучению подсистемы $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 - \text{CrO}_3$ и $\text{CrO}_3 - \text{WO}_3$;

- в граневых элементах системы образуются 4 конгруэнтноплавящихся соединения, являющиеся моно- (Na_2CrO_4 , Na_2WO_4) и ди- ($\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$) –хроматами и –вольфраматами натрия, а также инконгруэнтноплавящийся тетравольфрамат натрия ($\text{Na}_2\text{W}_4\text{O}_{13}$);

- новые сложнооксидные бинарные фазы, образующиеся в системах $\text{Na}_2\text{O} - \text{CrO}_3$ и $\text{Na}_2\text{WO}_4 - \text{WO}_3$, характеризуются как более устойчивые хими-

чески и термодинамически, чем оксиды натрия и хрома (VI), что позволяет заключить возможность поиска на основе данной оксидной системы новых материалов с широким температурным режимом стабильности;

- топологический образ системы незавершенный, что не позволяет проводить ее окончательную триангуляцию.

3.1.3. Триангуляция концентрационного треугольника

Согласно данным о фазообразовании в элементах огранения исследуемой тройной оксидной системы (гл. 3.1.2.) выявлены новые фазы, образующиеся в них, что позволяет провести только частичную триангуляцию [89]. Таких фаз, подтвержденных ранее и нами в системах пять (D₁-D₅) (рис.1), четыре из которых конгруэнтно- и одно инконгруэнтноплавящиеся бинарные сложные оксиды или моно – (Na₂WO₄, Na₂CrO₄), ди – (Na₂W₂O₇, Na₂Cr₂O₇) и тетра – (Na₂W₄O₁₃) – вольфраматы и хроматы натрия. Следовательно, один из возможных вариантов триангуляции с учетом конгруэнтноплавящихся фаз, представлены на рисунке 3 [90].

Триангуляция проведена с исключением подсистем содержащих оксид хрома (VI), т.к. они не подлежат исследованию из-за ее разложения. Согласно ее результатам данная система четырьмя триангулирующими сечениями делится на пять подсистем (рис. 3, I-V). Общим для всех вариантов являются сечения D₁-D₃ и D₂-WO₃, являющиеся бинарной и квазибинарной системами, соответственно, подсистемы I (Na₂O-D₁-D₂) и V (D₂-CrO₃-WO₃) тоже общие, но вторая не может быть изучена из-за неустойчивости оксида CrO₃. По результатам критического анализа свойств исходных компонентов и процессов фазообразования для экспериментального исследования выбраны ряд систем представленных ниже (табл. 3.)

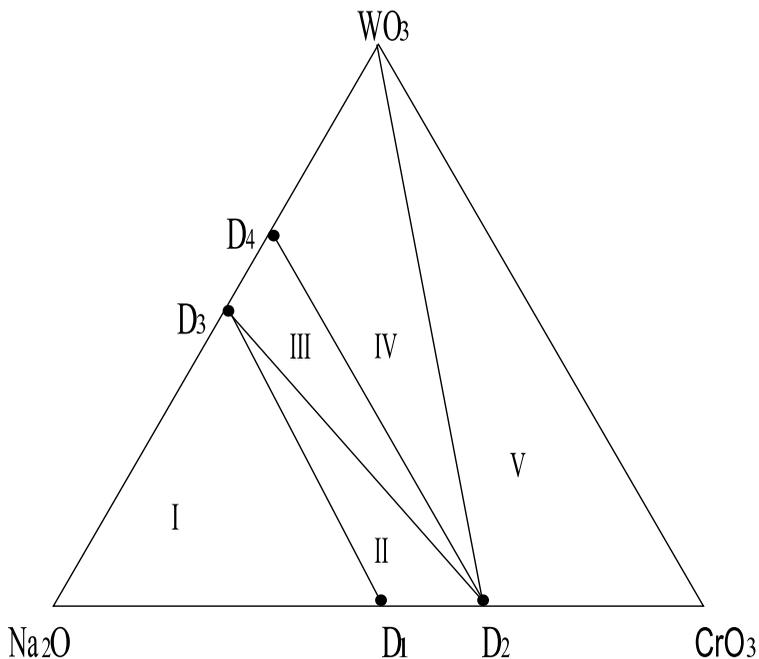


Рис.3. Триангуляция системы $\text{Na}_2\text{O} - \text{CrO}_3 - \text{WO}_3$

Таблица 3.

Элементы триангуляции системы $\text{Na}_2\text{O} - \text{CrO}_3 - \text{WO}_3$ (по рис.3)

Сечения		Подсистемы	
бинарные	квазибинарные	тройные	квазитрехкомпонентные
$\text{D}_1\text{-D}_3$	$\text{D}_2\text{-WO}_3$	$\text{D}_1\text{-D}_3\text{-D}_4$	$\text{D}_2\text{-D}_4\text{-WO}_3$
$\text{D}_1\text{-D}_4$	$\text{D}_1\text{-WO}_3$	$\text{D}_1\text{-D}_2\text{-D}_4$	$\text{D}_1\text{-D}_4\text{-WO}_3$
$\text{D}_2\text{-D}_4$		$\text{D}_1\text{-D}_2\text{-D}_3$	$\text{D}_1\text{-D}_2\text{-WO}_3$
$\text{D}_2\text{-D}_3$		$\text{D}_2\text{-D}_3\text{-D}_4$	

Из числа систем, представленных в табл. 3, в литературе найдены сведения о следующих системах:

- в системах $\text{Na}_2\text{CrO}_4 - \text{Na}_2\text{WO}_4$ и $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 - \text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$ образуются непрерывные ряды твердых растворов без экстремумов [1];

- система $\text{Na}_2\text{CrO}_4 - \text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$ изучена Федоровым и Мохосоевым [91] методами ДТА и РФА. В системе образуются соединения $2\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7 * 3\text{Na}_2\text{CrO}_4$ ($\text{Na}_{10}\text{Cr}_3\text{W}_4\text{O}_{26}$), плавящиеся без разложения при 650°C и имеющее полиморфное превращение при 512°C , соответственно, реализуются две эвтектики, содержащие 50 и 73 мол.% Na_2CrO_4 и плавящиеся обе при 575°C . В области, богатой хроматом натрия (80-100 мол.%), обнаружено наличие ограниченных твердых растворов, существующих в интервале температур $424-700^\circ\text{C}$. Расплавы, содержащие 50 – 73 мол.% Na_2CrO_4 , характеризуются большой гигроскопичностью.

Из вышеизложенного следует, что остальные системы (табл. 3) подлежат экспериментальному изучению, в случае, если задача работы заключается в полном описании фазообразования;

-исходя из фундаментальных и прикладных задач (см. введение и гл.1.0.) исследований необходимо изучить системы с максимальным сохранением процессов изоморфизма, что позволит развить основные положения теории изоморфных замещений и при этом получить широкий набор новых материалов, являющихся твердыми электролитами;

- дальнейшие исследования объединяют в основном данный вариант триангуляции (рис. 3).

3.2. Физико-химическое взаимодействие оксида вольфрама (VI)

с моно - и полихроматами (-вольфраматами) натрия

3.2.1. Система $\text{Na}_2\text{CrO}_4 - \text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

Из-за разложения $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ расплавы системы нагревали медленно в инертной атмосфере только до 400°C . Выявлено, что система эвтектическая. Эвтектика содержит 18 мол. % Na_2CrO_4 и плавится при 320°C (рис. 4). Термограммы составов (рис.4), содержащих 10, 18, 30, 70 мол. % Na_2CrO_4 , полученные на дериватографе STA (фирмы «Нейч» Германия) подтверждают правильность построения ее фазовой диаграммы, а также разложение смесей выше при температуре 400°C . Штрихрентгенограммы этих же смесей пока-

зывают только наличие исходных фаз при нагреве до 400°C , а выше появляются и пики характерные для оксида хрома (III), являющегося продуктом разложения бихромата натрия. Потери массы по данным ТГА соответствуют уравнению (1) (гл. 3.1.2.), т.е. выделившемуся кислороду.

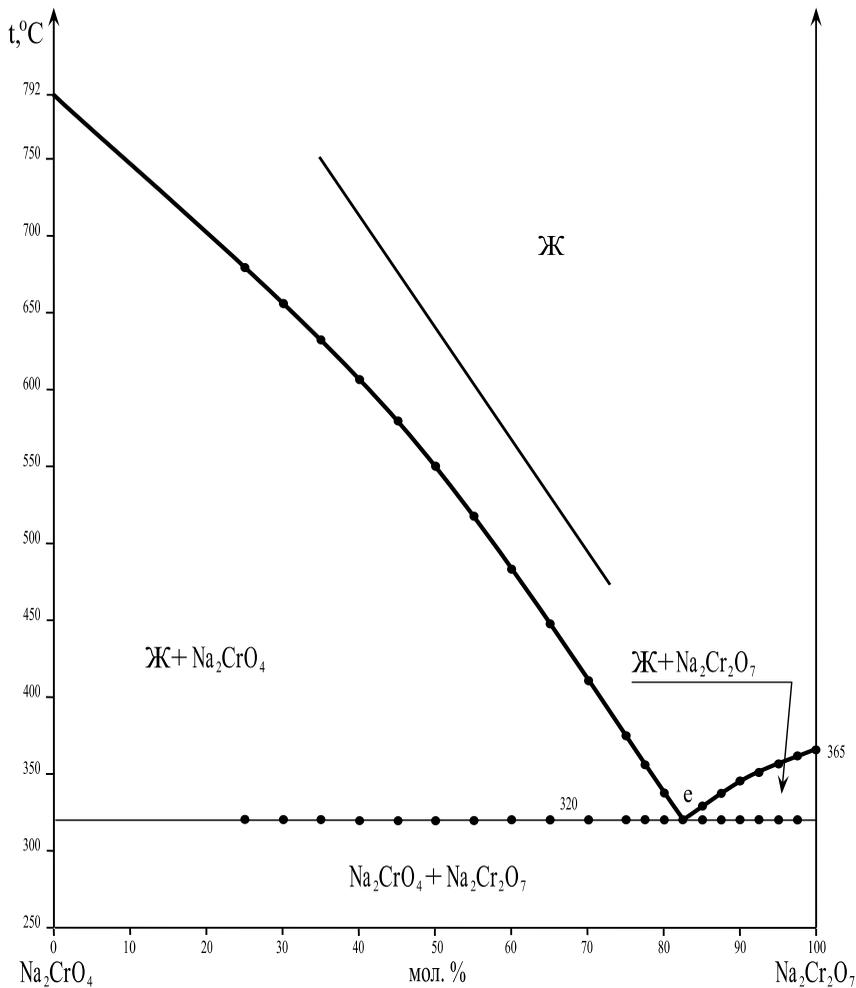


Рис.4. Фазовая диаграмма системы $\text{Na}_2\text{CrO}_4 - \text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

3.2.2. Система $\text{Na}_2\text{CrO}_4\text{-WO}_3$

По результатам термического анализа в системе при твердофазном взаимодействии образуется конгруэнтноплавящееся соединение состава $2\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot \text{WO}_3$ ($\text{Na}_4\text{Cr}_2\text{WO}_{11}$) с температурой плавления 550°C :

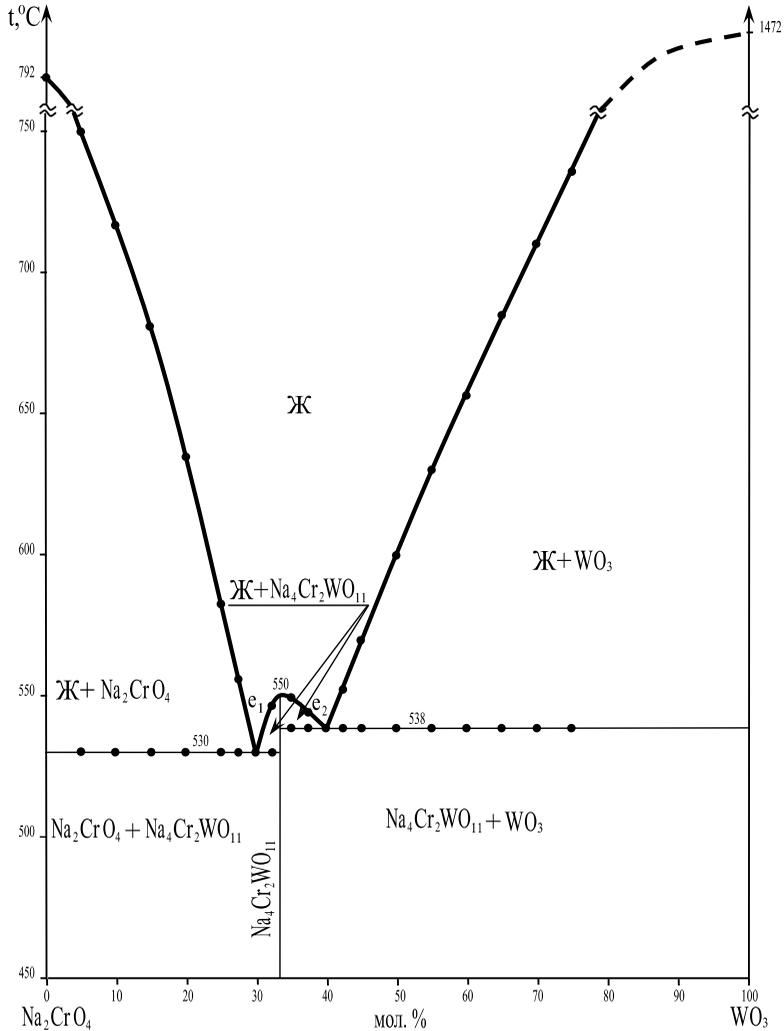


Рис. 5. Фазовая диаграмма системы $\text{Na}_2\text{CrO}_4 - \text{WO}_3$

В ней реализуются две эвтектики с температурами плавления 530 и 538⁰С, содержащие 30 и 40 мол. % WO₃ (рис. 5) [92].

Термограммы невариантных составов и дистектики содержат по одному термоэффекту, что свидетельствует о наступлении равновесия и конгруэнтности характера плавления Na₄Cr₂WO₁₁:



Правильность построения фазовой диаграммы подтверждена и другими методами. Для этого смеси состава 15, 30, 33, 3, 40, 70 мол. % WO₃, выдержанные при температуре 650, 500, 540, 530, 700⁰С в течении 30-40 часов, подвержены анализу методами ДСК, ТГА и РФА, что свидетельствуют об адекватности вышесказанного.

3.2.3. Система Na₂Cr₂O₇-WO₃

В системе не выявлены твердофазные реакции, наблюдаются только фазовые равновесия. Линии первичной кристаллизации смыкаются с вторичной в эвтектической точке с температурой плавления 328⁰С и содержащей 20 мол. % WO₃ (рис. 6). Относительно высокое содержание оксида вольфрама при довольно низких температурах плавления эвтектик свидетельствуют о возможности извлечения вольфрама из ее тугоплавкого минерала (WO₃) с использованием данных солей (моно- и дихроматов натрия) (рис. 4-6) [92].

3.2.4. Система Na₂W₂O₇- Na₄Cr₂WO₁₁

Система является триангулирующим сечением и выявлена после изучения системы Na₂CrO₄- WO₃. В ней по результатам термического анализа образуются непрерывные ряды твердых растворов без экстремумов (рис. 7). Возможность их образования связана (по данным PCA) с изоструктурностью исходных компонентов, являющихся двойным и тройным оксидами (Na₂O*2 WO₃ и 2 Na₂O*2 CrO₃* WO₃).

Формулы твердых растворов следующие ($\text{Na}_2\text{Cr}_x\text{W}_{2-x}\text{O}_7$; $\text{Na}_4(\text{W}_x\text{Cr}_{2-x})\text{WO}_{11}$) подтверждены количественным анализом и методом РФА.

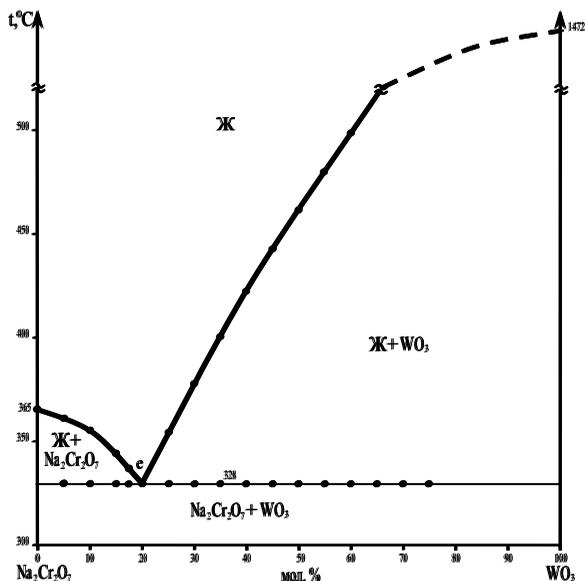
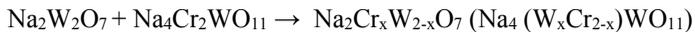


Рис. 6. Фазовая диаграмма системы $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 - \text{WO}_3$

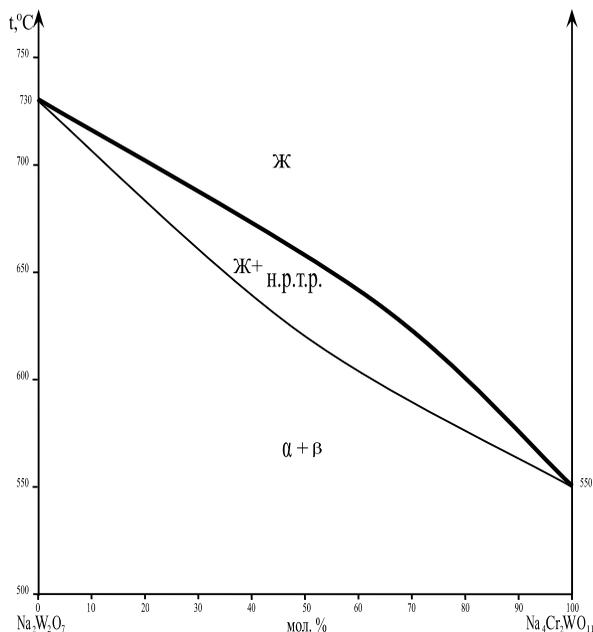


Рис. 7. Диаграмма состояния системы $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7 - \text{Na}_4\text{Cr}_2\text{WO}_{11}$

3.2.5. Система $\text{Na}_2\text{WO}_4 - \text{Na}_4\text{Cr}_2\text{WO}_{11}$

Система также является триангулирующим сечением относительно исследуемой нами оксидной системы $\text{Na}_2\text{O} - \text{CrO}_3 - \text{WO}_3$ и выявлена аналогично предыдущей.

В ней также образуются неограниченные твердые растворы без экстремумов ($\text{Na}_2\text{O} * (\text{Cr}_x(\text{W}_{1-x}) \text{O}_4; \text{Na}_4 (\text{W}_x\text{Cr}_{2-x}) \text{WO}_{11}$), что подтверждает изоструктурность исходных фаз ($\text{Na}_2\text{O} * \text{WO}_3$ и $2 \text{Na}_2\text{O} * 2 \text{CrO}_3 * \text{WO}_3$) (рис. 8.).

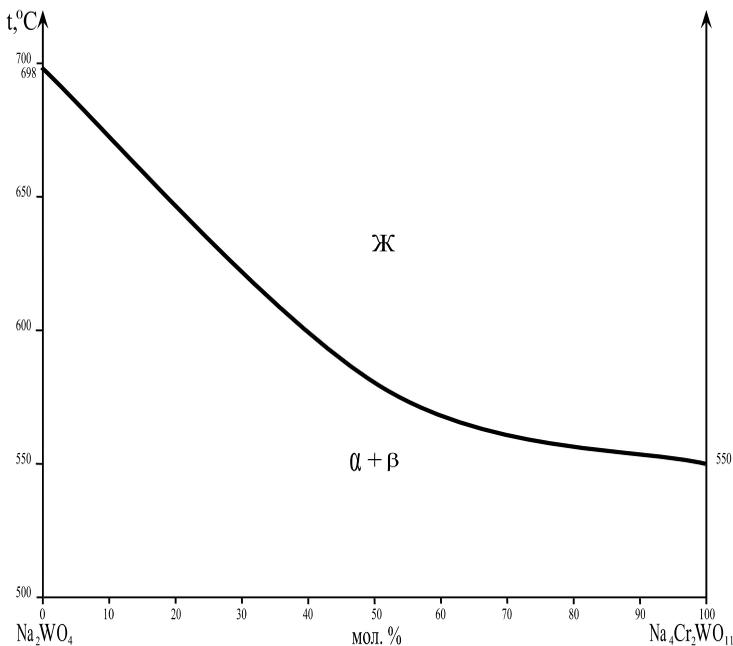


Рис. 8. Диаграмма состояния системы $Na_2WO_4 - Na_4Cr_2WO_{11}$

3.2.6. Система $Na_2Cr_2O_7 - Na_4Cr_2WO_{11}$

Система является бинарной солевой, но выявлена нами как триангулирующее сечение тройной оксидной системы $Na_2O - CrO_3 - WO_3$.

Термический анализ ее смесей методом ВПА, ДТА и РФА показал, что в результате твердофазного взаимодействия по перитектической реакции образуется инконгруэнтноплавящееся соединение состава $2 Na_2Cr_2O_7 \cdot 3 Na_4Cr_2WO_{11}$ с общей формулой $Na_{16}Cr_{10}W_3O_{47}$, которое также как один из исходных компонентов ($Na_4Cr_2WO_{11}$) является полихроматовольфраматом или тройным оксидом $8 Na_2O \cdot 10 CrO_3 \cdot 3 WO_3$ (рис. 9.). Система характеризуется также образованием двух НВТ эвтектического и перитектического характера с температурами плавления 324,2 и 401 °С содержащих 40 и 25 мол. % $Na_2Cr_2O_7$.

Поверхность ликвидуса системы представлена полями кристаллизации трех фаз: $Na_2Cr_2O_7$, $Na_4Cr_2WO_{11}$, $Na_{16}Cr_{10}W_3O_{47}$.

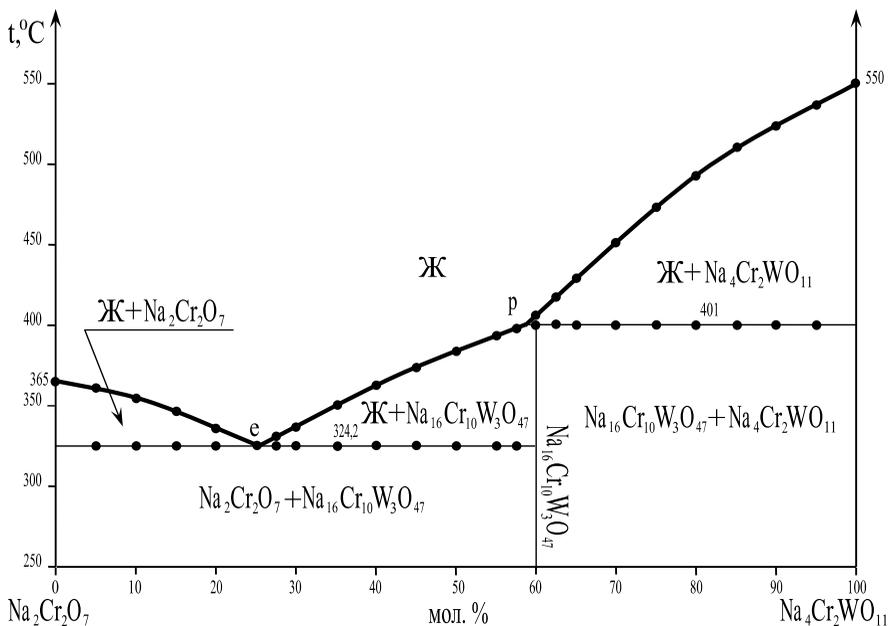


Рис. 9. Диаграмма состояния системы $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 - \text{Na}_4\text{Cr}_2\text{WO}_{11}$

3.2.7. Система $\text{Na}_2\text{O}(\text{Na}_2\text{CO}_3) - \text{Na}_2\text{CrO}_4$

Исходный компонент системы оксид натрия нами получен при разложении ее карбоната (Na_2CO_3) свежее для каждого состава. Термический анализ смесей системы с шагом 2 мол.% позволил построить ее фазовую диаграмму (рис. 10), согласно которой в ней реализуются три НВТ эвтектического (e) и два перитектического (p_1 , p_2) характера плавления (таблица 4). По твердофазным перитектическим реакциям в ней образуются два инконгруэнтноплавящихся соединения при соотношении исходных компонентов S_1 (Na_4CrO_5) (1:1) и S_2 (Na_8CrO_7) (1:3).

Таблица 4.

Характеристики НВТ системы $\text{Na}_2\text{O} - (\text{Na}_2\text{CO}_3) - \text{Na}_2\text{CrO}_4$

НВТ	$t_{\text{пл.}}, ^\circ\text{C}$	Состав, мол. % Na_2O	Кристаллизующиеся фазы
Эвтектика	567	17,5	$\text{Na}_2\text{CrO}_4 + \text{Na}_2\text{CrO}_5$
Перитектика	642	45	$\text{Na}_2\text{CrO}_5 + \text{Na}_8\text{CrO}_7$
Перитектика	760	66,6	$\text{Na}_8\text{CrO}_7 + \text{Na}_2\text{O}$

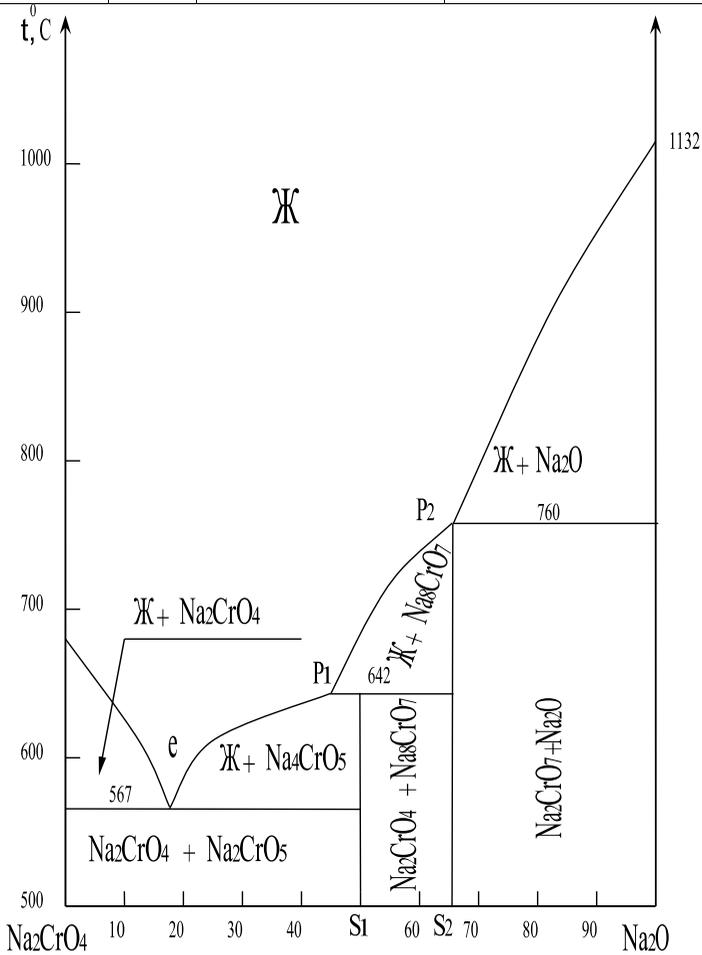


Рис. 10. Диаграмма состояния системы $\text{Na}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{CrO}_4$

Следовательно, поверхность ликвидуса системы представлена полями кристаллизации 4 фаз, три из которых являются монохроматами натрия или бинарными оксидами ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CrO}_3$, $2 \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CrO}_3$, $3 \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CrO}_3$) с общей формулой $n \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CrO}_3$ или $\text{Na}_{2n}\text{CrO}_{3+n}$ ($1 \leq n \leq 3$), с конгруэнтным ($n=1$) инконгруэнтным ($n=2,3$) характером плавления.

Как уже было сказано выше (гл. 3.1.2), в литературе имеются сведения только о фазе Na_2CrO_4 , а фазы S_1 и S_2 нами выявлены впервые, и подтверждены методом РФА. С этой целью для составов с содержанием исходных компонентов в соотношениях 1:2 и 1:3 после твердофазного обжига при температуре до 620 и 740⁰С соответственно, в течении 30 часов сняты рентгенограммы, которые идентифицированы путем сравнения с рентгенограммами Na_2O и Na_2CrO_4 , что подтвердило топологию ее фазовой диаграммы.

3.3. Прогнозирование и термический анализ фазового комплекса системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{CrO}_3-\text{WO}_3$

Предварительная триангуляция ее концентрационного треугольника проведена нами ранее (гл.3.1.3) с учетом информации только о граневых элементах, т.е. о бинарных оксидных системах. В ходе изучения процессов фазообразования в триангулирующих сечениях (табл. 3) выявлено, что в системе образуются и тройные оксиды или полихромато-вольфраматы с конгруэнтным ($\text{Na}_4\text{Cr}_2\text{WO}_{11}$, $\text{Na}_{10}\text{Cr}_3\text{W}_4\text{O}_{26}$) и инконгруэнтным ($\text{Na}_{16}\text{Cr}_{10}\text{W}_3\text{O}_{47}$) характером плавления, первые два из которых (D_5 - D_6) влияют на триангуляцию. Следовательно, дополнительная триангуляция с их учетом (рис.11-12) позволила выявить ряд новых сечений и подсистем, которые расширяют информацию о фазообразовании в ней, чем это выявлено в предварительных вариантах (рис. 3):

При этом система $\text{Na}_2\text{O}-\text{CrO}_3-\text{WO}_3$ десятью триангулирующими сечениями разбивается на десять подсистем (I-IX). Такое разнообразие новых фаз и подсистем, где довольно устойчиво твердые растворы убеждает в возможности реализации целей и задач исследований. Поэтому для эксперименталь-

ного изучения, также как и в случае бинарных и квазибинарных систем (гл.3.2.) нами выбраны следующие подсистемы:

- 1) Na_2CrO_4 - $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ - $\text{Na}_4\text{Cr}_2\text{WO}_{11}$
- 2) $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ - $\text{Na}_4\text{Cr}_2\text{WO}_{11}$ - WO_3
- 3) Na_2CrO_4 - Na_2WO_4 - $\text{Na}_4\text{Cr}_2\text{WO}_{11}$
- 4) Na_2WO_4 - $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$ - $\text{Na}_4\text{Cr}_2\text{WO}_{11}$
- 5) $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$ - $\text{Na}_4\text{Cr}_2\text{WO}_{11}$ - WO_3
- 6) Na_2O - Na_2WO_4 - Na_2CrO_4

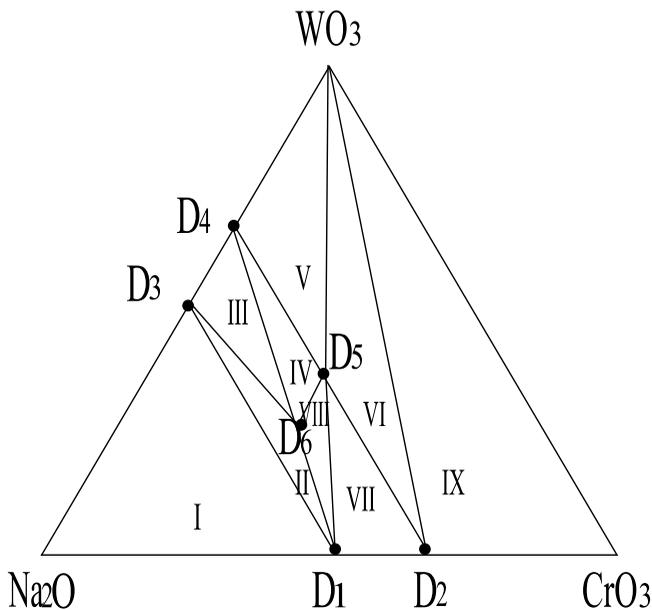
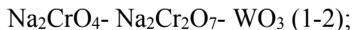


Рис.11. Триангуляция системы Na_2O - CrO_3 - WO_3

Для удобства проведения эксперимента и снятия проблемы синтеза новых тройных оксидов первые пять подсистем объединены в две квазитрех-компонентные 1-2 и 3-5:



Попытка оприорного прогноза ее фазового комплекса показала, что только в четырех подсистемах (I, VI, VII, IX) реализуются НВТ, а в остальных (II-IV) они отсутствуют (подсистема V исключена из исследований). Отсюда вытекает вывод, что в них сохраняются твердые растворы, чего необходимо доказать экспериментально.

Дальнейший эксперимент по термическому анализу ее фазового комплекса нами выполнен на основе варианта 2 (рис. 12), что объясняется необходимостью сохранить сечения и подсистемы с выраженным (устойчивым) изоморфизмом.

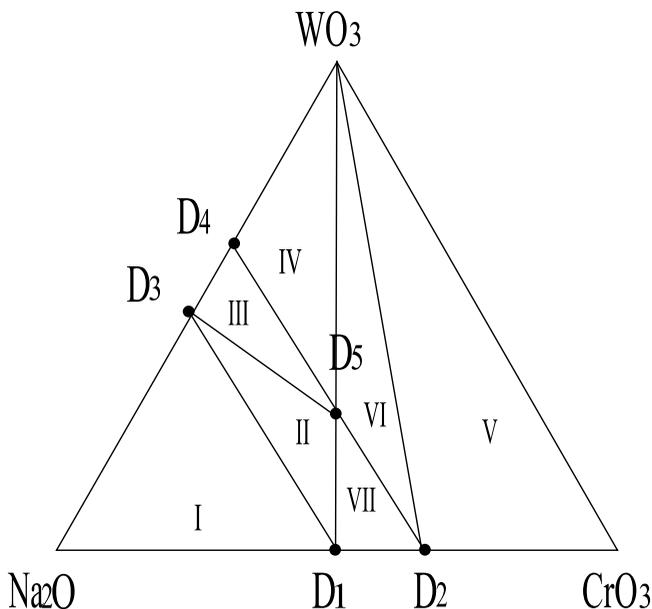


Рис.12. Триангуляция системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{CrO}_3-\text{WO}_3$

3.3.1. Система $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7-\text{Na}_2\text{CrO}_4-\text{WO}_3$

Система, как уже было сказано выше, характеризуется наличием конгруэнтно ($D-\text{Na}_4\text{Cr}_2\text{WO}_{11}$) и инконгруэнтно ($S-\text{Na}_{16}\text{Cr}_{10}\text{W}_3\text{O}_{47}$) – плавящихся полихроматовольфраматов. Если характеризовать данные соединения, то относительно тройной оксидной системы они являются тройными оксидами, а в соответствующих бинарных системах – бинарными соединениями (табл. 5)

Таблица 5

Составы сложнооксидных фаз системы $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ - Na_2CrO_4 - WO_3

Сложнооксидные фазы		
Общая формула	бинарные	тройное
$\text{Na}_4\text{Cr}_2\text{WO}_{11}$	$2\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot \text{WO}_3$	$2 \text{Na}_2\text{O} \cdot 2 \text{CrO}_3 \cdot \text{WO}_3$
$\text{Na}_{16}\text{Cr}_{10}\text{W}_3\text{O}_{47}$	$3 \text{Na}_4\text{Cr}_2\text{WO}_{11} \cdot 2 \text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	$8 \text{Na}_2\text{O} \cdot 10 \text{CrO}_3 \cdot 3 \text{WO}_3$

Следовательно, фазовый комплекс данной квазитрехкомпонентной системы объединяет две самостоятельные подсистемы VI-VII (рис.12). В ограничивающих элементах ее реализуются пять эвтектик (e_1 - e_5) и одна перитектика (р) (рис.13) с температурами плавления 320-538 °С. С целью описания фазового равновесия и построения ее диаграммы составов нами методами ВПА и ДТА в ней изучены одиннадцать внутренних разрезов (табл.6, рис. 13 (I-XI)) [93].

Таблица 6.

Внутренние разрезы системы $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ - Na_2CrO_4 - WO_3

№ разреза	Состав исходных веществ, мол.%	Добавочный компонент, мол.%	$t_{пл.}, ^\circ\text{C}$	Твердые фазы
I	15 $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -85 Na_2CrO_4	26 WO_3	500	$\text{Na}_2\text{CrO}_4 + \text{D}$
		36 WO_3	512	$\text{D} + \text{WO}_3$
II	30 $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -70 Na_2CrO_4	22.5 WO_3	465	$\text{Na}_2\text{CrO}_4 + \text{D}$
		32 WO_3	480	$\text{D} + \text{WO}_3$
III	50 $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -50 Na_2CrO_4	18 WO_3	410	$\text{Na}_2\text{CrO}_4 + \text{D}$
		25 WO_3	424	$\text{D} + \text{WO}_3$
IV	40 $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -60 Na_2CrO_4	14 WO_3	381	$\text{Na}_2\text{CrO}_4 + \text{D}$
		19 WO_3	395	$\text{D} + \text{WO}_3$
V	75 $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -25 Na_2CrO_4	5 WO_3	324	$\text{Na}_2\text{CrO}_4 + \text{D}$
		9 WO_3	344	$\text{D} + \text{S}$

VI	85 Na ₂ Cr ₂ O ₇ -15 Na ₂ CrO ₄	9 WO ₃	325	Na ₂ Cr ₂ O ₇ + WO ₃
VII	90 Na ₂ Cr ₂ O ₇ -10 Na ₂ CrO ₄	14 WO ₃	326	Na ₂ Cr ₂ O ₇ + WO ₃
VIII	95 Na ₂ Cr ₂ O ₇ -5 Na ₂ CrO ₄	18 WO ₃	327	Na ₂ Cr ₂ O ₇ + WO ₃
IX	5 WO ₃ -95 Na ₂ Cr ₂ O ₇	20 Na ₂ CrO ₄	318	Na ₂ Cr ₂ O ₇ +D
		21.5 Na ₂ CrO ₄	320	Na ₂ Cr ₂ O ₄ + D
X	10 WO ₃ -90 Na ₂ Cr ₂ O ₇	15 Na ₂ CrO ₄	323	Na ₂ Cr ₂ O ₇ +S+ WO ₃
		22 Na ₂ CrO ₄	344	D+S
		24 Na ₂ CrO ₄	356	Na ₂ CrO ₄ +D
XI	15 WO ₃ -85 Na ₂ Cr ₂ O ₇	9 Na ₂ CrO ₄	326	Na ₂ Cr ₂ O ₇ + WO ₃
		25 Na ₂ CrO ₄	356	D+S
		30 Na ₂ CrO ₄	342	Na ₂ CrO ₄ +D

По совокупности результатов термического анализа составов по этим разрезам построена диаграмма составов системы (рис. 13), согласно которой одна из подсистем (D- WO₃- Na₂Cr₂O₇) является неинформативной, в связи с переносом невариантных процессов в соседний Феб (D- Na₂CrO₄- Na₂Cr₂O₇) с изменением характера плавления НВТ. Отрезок моновариантной линии e₅-P разделен на два участка: e₅-p - отвечающий эвтектическому процессу вторичной кристаллизации компонентов D+ WO₃ при температурах 538-401 °С; p-P- вторичной кристаллизации S+ WO₃ при 401-323 °С. Это указывает на перенос НВТ и переход эвтектического в перитектический процесс фазового равновесия. В подсистеме D- WO₃- Na₂Cr₂O₇ отрезок моновариантной линии e₃-e₂ обуславливает границу совместной кристаллизации WO₃+ Na₂Cr₂O₇ при 328-323 °С.

Таким образом, в системе реализуются две НВТ эвтектического (E) и перитектического (p) характера, составы и температуры плавления (табл.7) которых уточнены построением проекции поверхности ликвидуса ее на сторону Na₂CrO₄- Na₂Cr₂O₇ (рис. 14).

пяти фаз: Na_2CrO_4 -e₄Ee₁; $\text{Na}_4\text{Cr}_2\text{WO}_{11}$ -e₄EPpe₅; $\text{Na}_{16}\text{Cr}_{10}\text{W}_3\text{O}_{47}$ -pPe₂; WO_3 -e₅pe₂e₃; $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -e₁Epe₂e₃. Исходя из этого соединения S может быть отнесено и к внутреннему тройному соединению, т.к. имеет замкнутое поле кристаллизации.

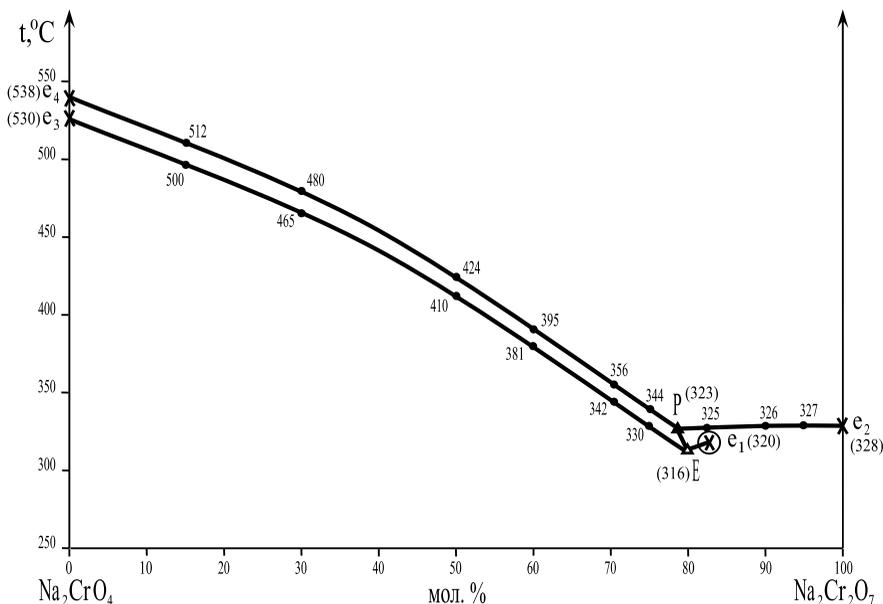


Рис.14. Проекция поверхности ликвидуса системы $\text{Na}_2\text{CrO}_4 - \text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 - \text{WO}_3$ на сторону $\text{Na}_2\text{CrO}_4 - \text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

3.3.2. Система $\text{Na}_2\text{WO}_4 - \text{Na}_2\text{CrO}_4 - \text{WO}_3$

Система является квазитрехкомпонентной и объединяет в своем концентрационном треугольнике три подсистемы: II-IV (рис.12), которые объединены нами: с целью упрощения эксперимента; во избежание эксперимента по синтезу соединений D₁- $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$, S- $\text{Na}_2\text{W}_4\text{O}_{13}$, D₂- $\text{Na}_4\text{Cr}_2\text{WO}_{11}$; из-за реализации только одной НБТ в подсистеме IV (в остальных по видимому сохраняются твердые растворы) по данным оприорного прогноза. Как видно из обзора граничных элементов (Na_2WO_4 - $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$; $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$ - WO_3 ; Na_2WO_4 - Na_2CrO_4) (гл.3.1.2.) и наших исследований по термическому анализу триан-

гулирующих сечений, являющихся бинарными (Na_2WO_4 - $\text{Na}_4\text{Cr}_2\text{WO}_{11}$; Na_2CrO_4 - $\text{Na}_4\text{Cr}_2\text{WO}_{11}$) ($\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$ - $\text{Na}_4\text{Cr}_2\text{WO}_{11}$) и квазибинарными ($\text{Na}_4\text{Cr}_2\text{WO}_{11}$ - WO_3) системами (гл. 3.2.) топологический образ данной системы (рис.15) включает пять НВТ, четыре из которых эвтектики (ϵ_1 - ϵ_4) и одна перитектика (ρ), образование которой обусловлено наличием инконгруэнтноплавящегося соединения $\text{Na}_2\text{W}_4\text{O}_{13}$ на стороне $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_4$ - WO_3 , являющегося бинарным оксидом или тетравольфраматом натрия. Составы и характеристики НВТ этих систем приведены ранее в соответствующих главах и нанесены на данную диаграмму составов. В четырех системах (Na_2CrO_4 - Na_2WO_4 , Na_2WO_4 -2 Na_2CrO_4 * WO_3 , Na_2WO_4 * WO_3 -2 Na_2CrO_4 * WO_3) реализуются твердофазные процессы образования твердых растворов замещения ξ + $\text{Na}_2\text{Cr}_x(\text{W}_{1-x})\text{O}_4$; $\text{Na}_2\text{W}_x(\text{Cr}_x)\text{O}_4$; β - $\text{Na}_2\text{Cr}_x\text{W}_{2-x}\text{O}_7$ ($\text{Na}_2(\text{W}_x\text{Cr}_{2-x})\text{WO}_{11}$); обусловлено изоструктурностью оксидов и солей хрома (VI) и вольфрама (VI). При этом изоморфное замещение Cr^{6+} на W^{6+} или наоборот может происходить как в структуре полихромата, - вольфрамата, так и оксидов т.е. простых и сложнооксидных фазах, что подтверждает анализ их смесей методами рентгенофазового и –структурного анализа.

Термический анализ фазовых равновесий в системе проведен изучением методом ДТА, ВПА и частично РФА составов, расположенных на одиннадцати внутренних разрезах. По результатам их изучения выявлены составы и температуры точек, соответствующих пересечению их с моновариантными линиями, ограничивающими поверхности ликвидуса системы (табл.8).

Таблица 8.

Внутренние разрезы системы Na_2WO_4 - Na_2CrO_4 - WO_3

№ разреза	Состав исходных компонентов, мол.%	Добавочный компонент, мол.%	$t_{пл}$, °C	Твердые фазы
I	10 Na_2CrO_4 -90 Na_2WO_4	20 WO_3	617	ξ + β
		53 WO_3	703	β +S
		63 WO_3	769	S+ WO_3
II	20 Na_2CrO_4 -80 Na_2WO_4	20,5 WO_3	606	ξ + β
		51,5 WO_3	682	β +S
		60 WO_3	748	S+ WO_3

III	40Na ₂ CrO ₄ -60 Na ₂ WO ₄	21 WO ₃	583	£+β
		48 WO ₃	639	β +S
		55 WO ₃	696	S+ WO ₃
IV	60 Na ₂ CrO ₄ -40 Na ₂ WO ₄	23,5 WO ₃	561	£+β
		44 WO ₃	584	β +S
		49 WO ₃	628	S+ WO ₃
V	70 Na ₂ CrO ₄ -30 Na ₂ WO ₄	25 WO ₃	550	£+β
		43 WO ₃	555	β +S
		46 WO ₃	591	S+ WO ₃
VI	20 Na ₂ CrO ₄ -80 Na ₂ WO ₄	27 WO ₃	542	£+β
		41,5 WO ₃	527	β +S
		44 WO ₃	554	β+ WO ₃
VII	90 Na ₂ CrO ₄ -10 Na ₂ WO ₄	28,5 WO ₃	534	£+β
		40,5 WO ₃	520	β+ WO ₃
VIII	95 Na ₂ CrO ₄ -5 Na ₂ WO ₄	29 WO ₃	534	£+β
		40 WO ₃	529	β+ WO ₃
IX	65 Na ₂ CrO ₄ -35 WO ₃	34 Na ₂ WO ₄	566	£+β
X	55 Na ₂ CrO ₄ -45 WO ₃	7 Na ₂ WO ₄	518	B+S+W O ₃
		55 Na ₂ WO ₄	593	£+β
XI	50 Na ₂ CrO ₄ -50 WO ₃	13 Na ₂ WO ₄	563	WO ₃ +S
		15 Na ₂ WO ₄	547	B+S
		70 Na ₂ WO ₄	602	£+β

По результатам термического анализа поверхность ликвидуса системы представлена четырьмя полями кристаллизации, вместо шести, что подтверждает прогноз о сохранении и устойчивости твердых растворов внутри тройных систем с образованием их «поясных» рядов. Следовательно, можно разграничить следующие поля кристаллизации: £ (твердые растворы без экстремумов Na₂Cr_xW_{1-x}O₄; Na₂W_x(Cr_xO₄)) – e₃e₁, температуры кристаллизации 620-534⁰C; β (твердые растворы без экстремумов Na₂Cr_xW_{2-x}O₄+Na₄W_xCr_{2-x}O₁₁

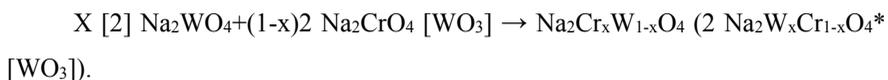
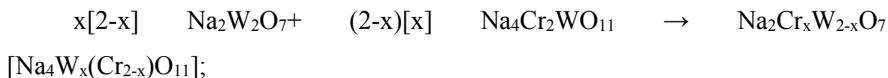
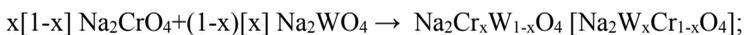
)- $e_3e_1e_2Re_4$ при $705-529^{\circ}C$; $Na_2W_4O_{13}$ (S) – e_4Rp при $770-518^{\circ}C$; WO_3 – pRe_2 при $770-529^{\circ}C$.

Как видно из диаграммы составов (рис.15), характеристикам кристаллизующихся фаз по внутренним разрезам (таб. 8) и по вышеприведенному описанию областей кристаллизации в системе нет самостоятельных областей кристаллизации и двух- и трех- фазовых реакций с участием моно- (Na_2CrO_4 , Na_2WO_4), ди- ($Na_2W_2O_7$) хромата (вольфраматов) и полихроматовольфрамата ($Na_4Cr_2WO_{11}$), что характерно и бинарным солевым системам. Два из трех подсистем, образующих квазитрехкомпонентную систему, являются солевыми ($Na//CrO_4$, WO_4 , Cr_2WO_{11} ; $Na//WO_4$, W_2O_7 , Cr_2WO_{11}) и как уже было сказано выше их бинарные и сами тройные характеризуются образованием твердых растворов замещения, которые внутри формируют два «поясного» типа ряды, разделяемые моновариантными линиями их совместной кристаллизации:

- в системе $Na//WO_4$, CrO_4 , Cr_2WO_{11} – e_1 (min);

- в системе $Na//WO_4$, W_2O_7 , Cr_2WO_{11} – e_3 (min).

В бинарных солевых системах $Na//CrO_4$, WO_4 и $Na//W_2O_7$, Cr_2WO_{11} образуются твердые растворы без экстремумов по следующим схемам твердофазных реакций:



Вышеуказанные процессы фазообразования требуют теоретического и экспериментального доказательства, что будет проделано далее в главе 4.0.

И так, в системе Na_2WO_4 - Na_2CrO_4 - WO_3 реализуется одна НВТ переходного характера плавления (R), что является дополнительным доказательством устойчивости твердых растворов. В данной точке происходит тройная кристаллизация следующих фаз: $Na_2W_4O_{13}$, $Na_4Cr_2WO_{11}$, β -твердые растворы.

Состав переходной точки составляет в мол. %: 7 Na₂WO₄; 52 Na₂CrO₄; 41 WO₃. температура плавления ее равна 518 °С и является минимальной во всем объеме полиэдра составов [94].

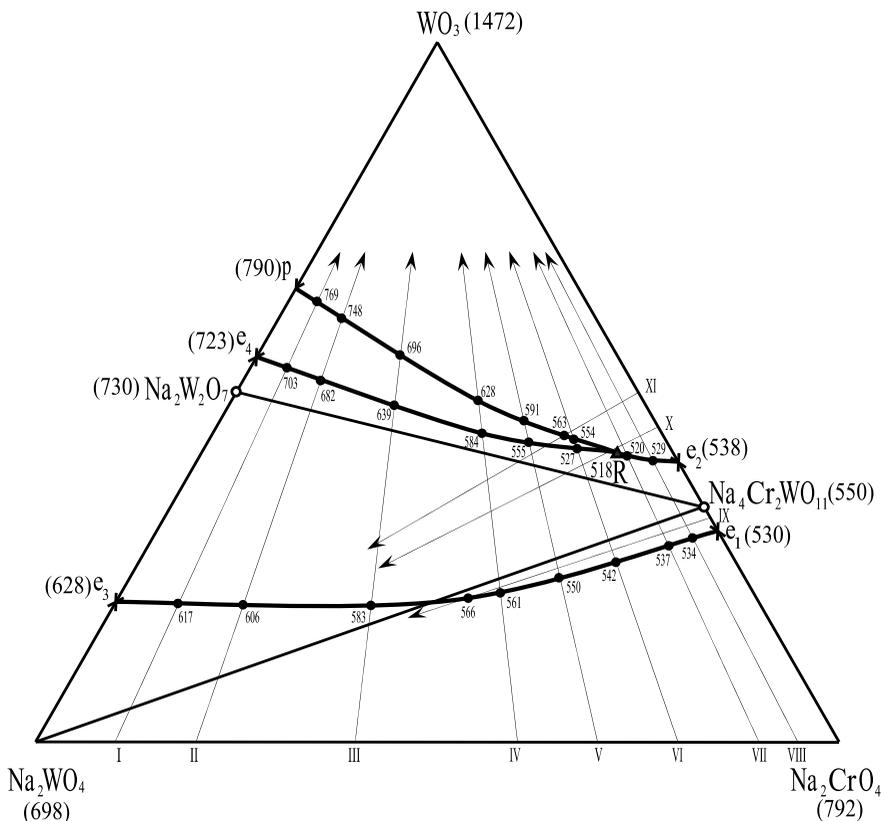


Рис. 15. Диаграмма составов системы Na₂WO₄ – Na₂CrO₄ – WO₃

3.3.3. Система Na₂O- Na₂CrO₄- Na₂WO₄

На граневых элементах данной системы образуются непрерывные ряды твердых растворов в системе Na₂WO₄- Na₂CrO₄ и инконгруэнтноплавящиеся соединения S₁-S₃ с общей формулой Na_{2n}ЭO_{3+n} (n= 2, при Э – Cr, W; n = 3 при Э - Cr) в системах Na₂W(Cr)O₄- Na₂O. В них реализуются пять бинарных

НВТ, из которых 2 эвтектики (e_1, e_2) и три перитектики (p_1-p_3), что отражено на топологическом образе системы (рис. 16).

Согласно ее оприорному прогнозированию можно сделать вывод, что в системе возможна реализация трех НВТ (эвтектика и 2 перитектики), но учитывая, что в одной из граней непрерывные ряды твердых растворов можно предположить их устойчивость внутри. Для построения топологической модели ее фазовой диаграммы в ней экспериментально изучено 12 внутренних разрезов (рис.16), совокупность результатов термического анализа (табл. 9), которых позволило очертить поля кристаллизующихся фаз с определением температурных режимов всех фазовых реакций.

Из диаграммы составов (рис. 16) видно, что вопреки оприорному прогнозу: в ней реализуется только одна НВТ перитектического характера плавления (p) (табл.10); β_1 - твердые растворы $Na_2Cr_xW_{1-x} [W_xCr_{1-x}] O_4$ сохраняются внутри и имеют самостоятельную область кристаллизации; изоструктурные между собой фазы $Na_4Cr(W)O_5$, также, образуют внутри трехкомпонентной системы 2-ой пояс β_2 - твердых растворов $Na_4Cr_xW_{1-x} [W_xCr_{1-x}] O_5$; распад 2-го пояса твердых растворов наблюдается по моновариантным линиям совместных кристаллизаций $Na_4WO_5 + Na_2O$ и $Na_4CrO_5 + Na_8CrO_7$.

Таблица 9.

Внутренние разрезы системы Na_2O - Na_2CrO_4 - Na_2WO_4

№ п/п	Состав исходных веществ, мол.%	Добавочный компонент, мол.%	$t_{пл}, ^\circ C$	Твердые фазы
I	10 Na_2CrO_4 +90 Na_2WO_4	23 Na_2O	625	$\beta_1 + \beta_2$
		45 Na_2O	700	$\beta_2 + Na_2O$
II	20 Na_2CrO_4 +80 Na_2WO_4	20 Na_2O	620	$\beta_1 + \beta_2$
		40 Na_2O	690	$\beta_2 + Na_2O$
III	30 Na_2CrO_4 +70 Na_2WO_4	15 Na_2O	600	$\beta_1 + \beta_2$
		35 Na_2O	670	$\beta_2 + Na_2O$
IV	40 Na_2CrO_4 +60 Na_2WO_4	15 Na_2O	580	$\beta_1 + \beta_2$

		30 Na ₂ O	650	β ₂ + Na ₂ O
V	50 Na ₂ CrO ₄ +50 Na ₂ WO ₄	6 Na ₂ O	540	β ₁ + β ₂
		28 Na ₂ O	610	β ₂ + Na ₂ O
VI	60 Na ₂ CrO ₄ +40 Na ₂ WO ₄	4 Na ₂ O	550	β ₁ + β ₂
		29 Na ₂ O	560	β ₂ +Na ₂ O+S ₃
VII	70 Na ₂ CrO ₄ +30 Na ₂ WO ₄	6 Na ₂ O	557	β ₁ + β ₂
		30 Na ₂ O	600	β ₂ + S ₃
		51 Na ₂ O	680	S ₃ + Na ₂ O
VIII	80 Na ₂ CrO ₄ +20 Na ₂ WO ₄	10 Na ₂ O	560	β ₁ + β ₂
		32 Na ₂ O	620	β ₂ + S ₃
		60 Na ₂ O	710	S ₃ + Na ₂ O
IX	90 Na ₂ CrO ₄ +10 Na ₂ WO ₄	15 Na ₂ O	560	β ₁ + β ₂
		39 Na ₂ O	630	β ₂ + S ₃
		56 Na ₂ O	730	S ₃ + Na ₂ O
X	70 Na ₂ CrO ₄ +30 Na ₂ O	58 Na ₂ WO ₄	591	β ₁ + β ₂
XI	40 Na ₂ CrO ₄ +60 Na ₂ O	14 Na ₂ WO ₄	670	S ₃ + Na ₂ O
		44 Na ₂ WO ₄	665	β ₂ + Na ₂ O
		66 Na ₂ WO ₄	621	β ₁ + β ₂
XII	40 Na ₂ O+60 Na ₂ WO ₄	73 Na ₂ CrO ₄	560	β ₁ + β ₂

Таблица 10.

Характеристика НВТ системы Na₂O- Na₂CrO₄- Na₂WO₄

НВТ	t _{пл.} , °С	Состав мол. %			Твердые фазы
		Na ₂ O	Na ₂ CrO ₄	Na ₂ WO ₄	
P	560	29	27	44	Na ₂ O+ Na ₈ CrO ₇ + β ₂

Таким образом, поверхность ликвидуса данной системы представлена 4 полями кристаллизации: e₁ – e₂ - β₁ – твердые растворы; e₁-e₂-p₂-p₁- β₂ – твердые растворы; p₁-P-p₃ – Na₈CrO₅; p₂-P-p³- Na₂O.

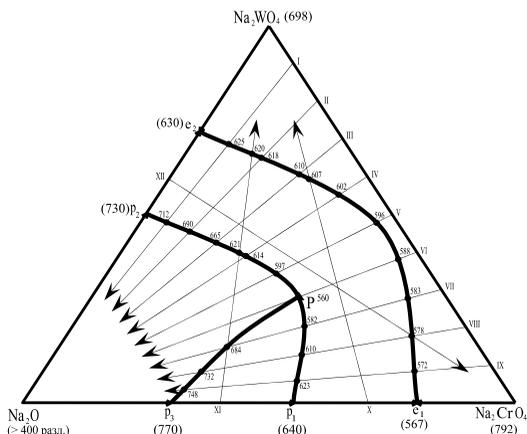


Рис.16. Диаграмма составов системы $\text{Na}_2\text{WO}_4 - \text{Na}_2\text{CrO}_4 - \text{Na}_2\text{O}$

3.4. Тройная оксидная система $\text{Na}_2\text{O}-\text{CrO}_3-\text{WO}_3$

На основании результатов термического анализа всех подсистем и сечений (кроме V), выявленных при окончательной триангуляции (гл.3.3., рис.12) нами построена ее диаграмма составов (рис.17). Поверхность ликвидуса системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7-\text{WO}_3$, т.к. подсистема V (рис.12, 17) не подлежит изучению из-за разложения CrO_3 , представлена полями кристаллизации 17 фаз, три из которых принадлежат исходным компонентам, 8 бинарным соединениям (моно- и полихроматы (вольфраматы) натрия), 3 тройным сложнокислотным фазам (полихроматовольфраматы натрия), 6 из которых плавятся конгруэнтно (D₁-D₆ и 5 инконгруэнтно (S₁-S₅)), и 4 £-твердым солевым растворам. Все новые фазы относятся к комплексам анионного типа, что и прогнозировалось исходя из исходных компонентов системы (основной оксид (Na_2O) и два кислотных оксида (CrO_3 , WO_3)). Задача получения новых смешанных соединений и изоструктурных фаз твердых растворов максимально решена.

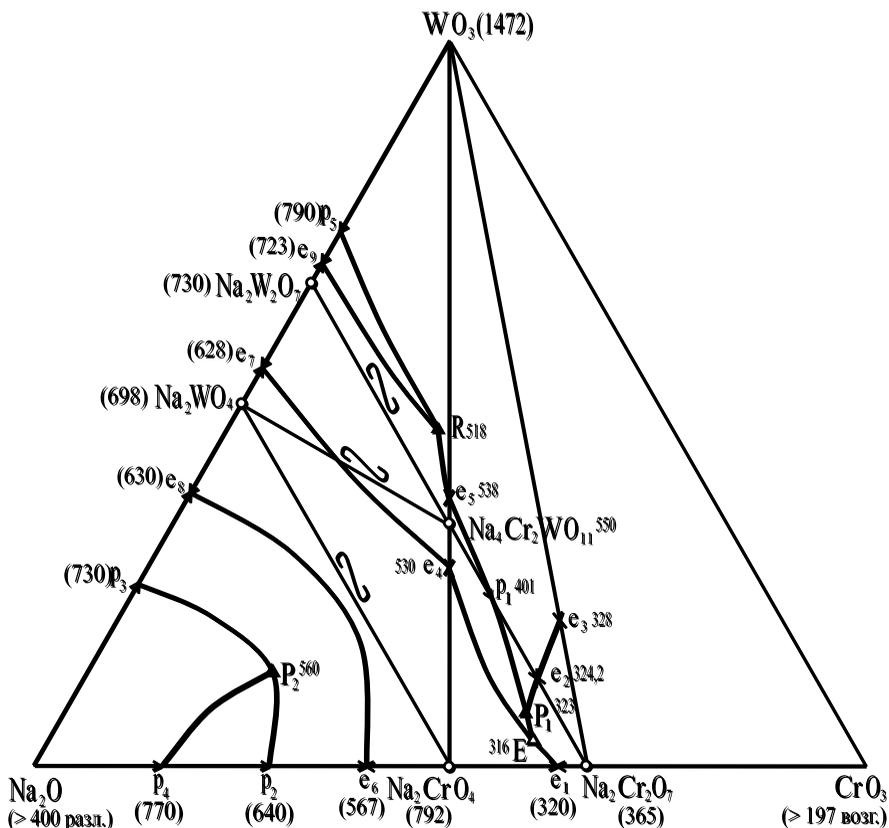


Рис. 17. Диаграмма составов системы $Na_2O - CrO_3 - WO_3$

III. В системе $Na_2O - Na_2Cr_2O_7 - WO_3$ реализуются всего 7 НВТ, 4 (эвтектика (E_1) и три перитектика ($P_1 - P_3$)) из которых в трехкомпонентных подсистемах и 3 эвтектики ($e_2 - e_4$) в триангулирующих сечениях, исследованных нами как квазибинарные системы (табл. 11, рис.17.)

Таблица 11.

Характеристики НВТ системы $Na_2O - CrO_3 - WO_3$

НВТ	$t_{пл}, ^\circ C$	Состав, мол. %			Твердые фазы
		Na_2O	CrO_3	WO_3	
E_1	316	40	57	3	$D_1 + D_5 + S_1$
P_1	318	39	55	6	$D_1 + D_5 + WO_3$

P ₂	520	28	26	46	S ₁ + WO ₃ + D ₂
P ₃	560	70	17	13	B ₂ + S ₄ + Na ₂ O

3.5. Триангуляция оксидной системы K₂O-CrO₃-WO₃ и термический анализ её квазитрехкомпонентного сечения

K₂CrO₄-K₂WO₄-K₂O(K₂CO₃)

Целью данной работы является изучение комплексом методов физико-химического анализа процессов фазообразования в тройной оксидно-солевой системе K₂CrO₄ – K₂WO₄ – K₂O, являющейся квазитрехкомпонентным сечением тройной оксидной системы K₂O-CrO₃-WO₃, которая выявлена нами при её триангуляции.

Анализ информации по двойным системам в сочетании с нашими экспериментальными исследованиями методами ВПА, ДТА и рентгенофазового анализа (РФА) показывают соответствие данных для ряда систем по общей топологии, по температурам и составам неинвариантных точек.

Система K₂O-WO₃[95-97]. В системе образуются три соединения: моно- K₂WO₄, ди- K₂W₂O₇, и тетра- K₂W₄O₁₃ - вольфраматы. Ди- и тетравольфраматы инконгруэнтноплавящиеся соединения, перитектики для которых находятся при соотношениях WO₃: K₂O равных 1.92:2.31 и температурах соответственно 654:718⁰. Моновольфрамат плавится конгруэнтно при 913⁰ и имеет полиморфные превращения при 370⁰ и 455⁰C. В системе также образуется гексавольфрамат (K₂W₆O₉) со структурой гексагональной калий вольфрамовой бронзы.

Система K₂O-CrO₃. В ней образуются два конгруэнтно плавящиеся соединения: моно- K₂CrO₄ и ди- K₂Cr₂O₇ - хроматы.

Система WO₃-CrO₃ не исследована ввиду разложения оксида хрома (VI) при нагревании выше 500⁰C.

Согласно данным о фазообразовании в элементах огранения исследуемой системы нами выявлены возможные квазибинарные системы (K₂Cr₂O₇-

CrO_3 ; K_2CrO_4 - K_2O ; $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ - K_2CrO_4 ; K_2WO_4 - K_2O ; K_2WO_4 - WO_3) и сечения (K_2WO_4 - K_2CrO_4 ; K_2WO_4 - $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$; $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ - WO_3) внутри нее, которые могут триангулировать ее треугольник составов на следующие квазитрехкомпонентные системы: K_2CrO_4 - K_2WO_4 - K_2O ; $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ - K_2CrO_4 - K_2WO_4 ; $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ - K_2WO_4 - WO_3 ; $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ - CrO_3 - WO_3 (рис.18).

По совокупности результатов термического и рентгенофазового анализов единичных составов в каждой системе нами для дальнейших экспериментальных исследований выбрана квазитрехкомпонентная система K_2CrO_4 - K_2WO_4 - K_2O , что основывается на минимизации эксперимента с максимальной информацией о протекающих трехфазных физико-химических превращениях, а также с выбором электролитов и технико-экономически выгодных условий для высокотемпературного электролитического получения хром-(вольфрамовых) бронз калия.

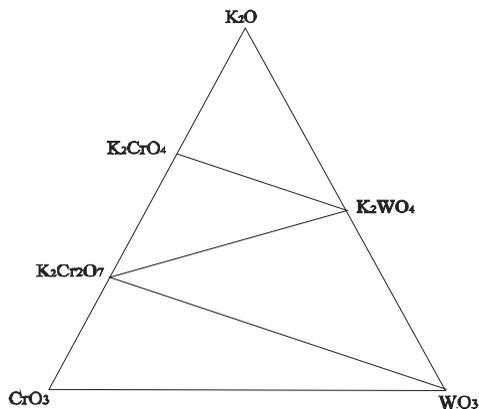


Рис.18.Триангуляция тройной системы K_2O - CrO_3 - WO_3

В элементы ограничения исследуемого нами сечения K_2CrO_4 - K_2WO_4 - K_2O (K_2CO_3) входят три двойные системы: K_2WO_4 - K_2O (K_2CO_3), K_2CrO_4 - K_2O (K_2CO_3), K_2CrO_4 - K_2WO_4 , изучены ранее и проверены нами методами ВПА и ДТА.

Система K_2WO_4 - $K_2O(K_2CO_3)$. Результаты термического анализа системы показали наличие в ней эвтектики с температурой плавления $714^{\circ}C$, содержащей 31 мол.% K_2WO_4 и перитектики при $575^{\circ}C$ с содержанием 40% K_2WO_4 (рис.19). Следовательно, в системе образуется инконгруэнтноплавящееся бинарное соединение состава $3K_2O \cdot 2K_2WO_4$ или с общей формулой $K_{10}W_2O_{11}$,

Система K_2CrO_4 - $K_2O(K_2CO_3)$ характеризуется наличием непрерывного ряда твердых растворов с минимумом при $805^{\circ}C$, содержащего 30 мол.% K_2CrO_4 (рис.20).

Система K_2CrO_4 - K_2WO_4 характеризуется наличием непрерывного ряда твердых растворов с минимумом при $908^{\circ}C$, содержащего 51,5% K_2WO_4 98-99 .

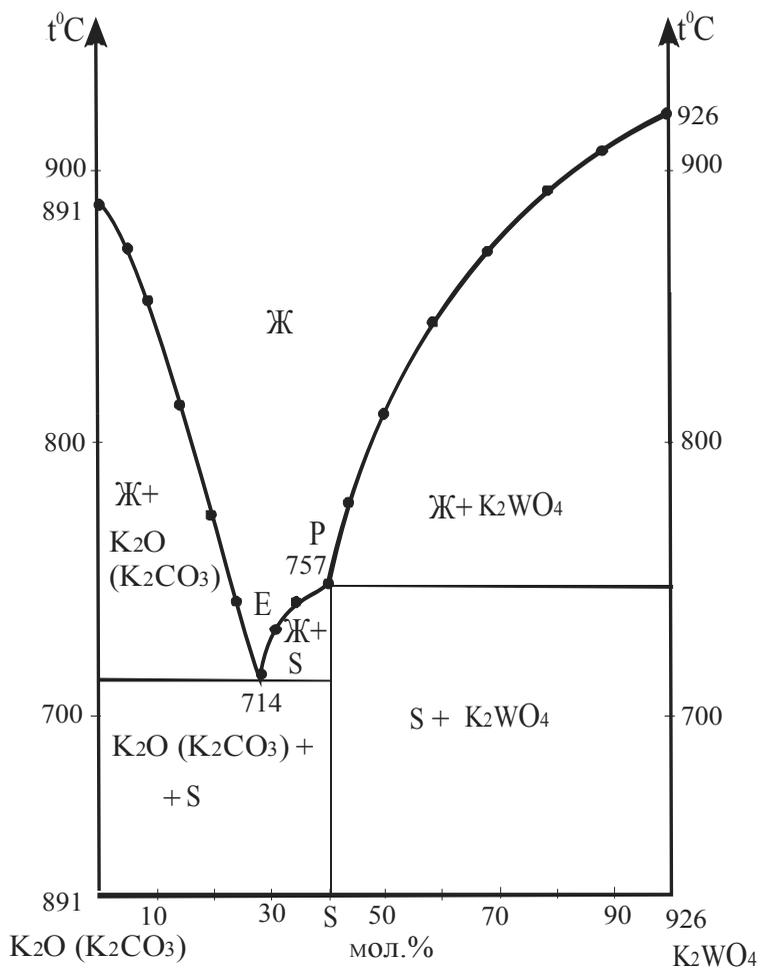


Рис.19. Диаграмма состояния двойной системы K_2WO_4 - $K_2O(K_2CO_3)$.

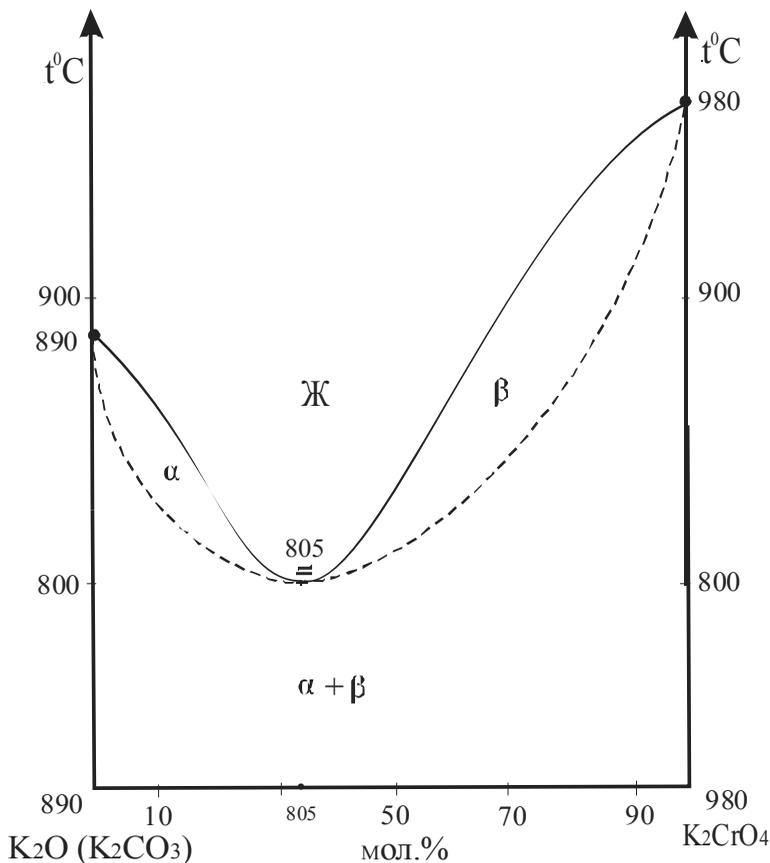


Рис.20. Диаграмма состояния двойной системы K_2CrO_4 - $K_2O(K_2CO_3)$.

Для выявления структуры поверхности кристаллизации системы K_2CrO_4 - K_2WO_4 - K_2O изучено четырнадцать внутренних разрезов (табл.12, рис.21). По результатам их термического анализа выявлено, что в системе реализуются две невариантные точки эвтектического и перитектического характера (табл.13).

Таблица 12.

Внутренние разрезы трехкомпонентной системы
 $K_2CrO_4 - K_2WO_4 - K_2O(K_2CO_3)$.

№ п.п.	Внутренние разрезы	Добавляемый компонент	$t_{пл}, ^\circ C$
I	5% K_2CrO_4 + 95% $K_2O(K_2CO_3)$	35% K_2WO_4 38% K_2WO_4	708 725
II	10% K_2CrO_4 + 90% $K_2O(K_2CO_3)$	37% K_2WO_4	700
III	20% K_2CrO_4 + 80% $K_2O(K_2CO_3)$	29 % K_2WO_4	728
IV	25% K_2CrO_4 + 75% $K_2O(K_2CO_3)$	22,5% K_2WO_4	738
V	30% K_2CrO_4 + 70% $K_2O(K_2CO_3)$	17,5 % K_2WO_4	773
VI	35% K_2CrO_4 + 65% $K_2O(K_2CO_3)$	12,5% K_2WO_4	790
VII	40% K_2CrO_4 + 60% $K_2O(K_2CO_3)$	8 % K_2WO_4	797
VIII	50% K_2CrO_4 + 50% $K_2O(K_2CO_3)$	7% K_2WO_4	813
IX	60% K_2CrO_4 + 40% $K_2O(K_2CO_3)$	12,5% K_2WO_4	870
X	70% K_2CrO_4 + 30% $K_2O(K_2CO_3)$	32,5% K_2WO_4	890
XI	80% K_2CrO_4 + 20% $K_2O(K_2CO_3)$	36% K_2WO_4	898
XII	90% K_2CrO_4 + 10% $K_2O(K_2CO_3)$	47,5% K_2WO_4	965
XIII	5% K_2WO_4 + 95% $K_2O(K_2CO_3)$	28% K_2CrO_4	797
XIV	15% K_2WO_4 + 75% $K_2O(K_2CO_3)$	27 % K_2CrO_4 37 % K_2CrO_4	765 792

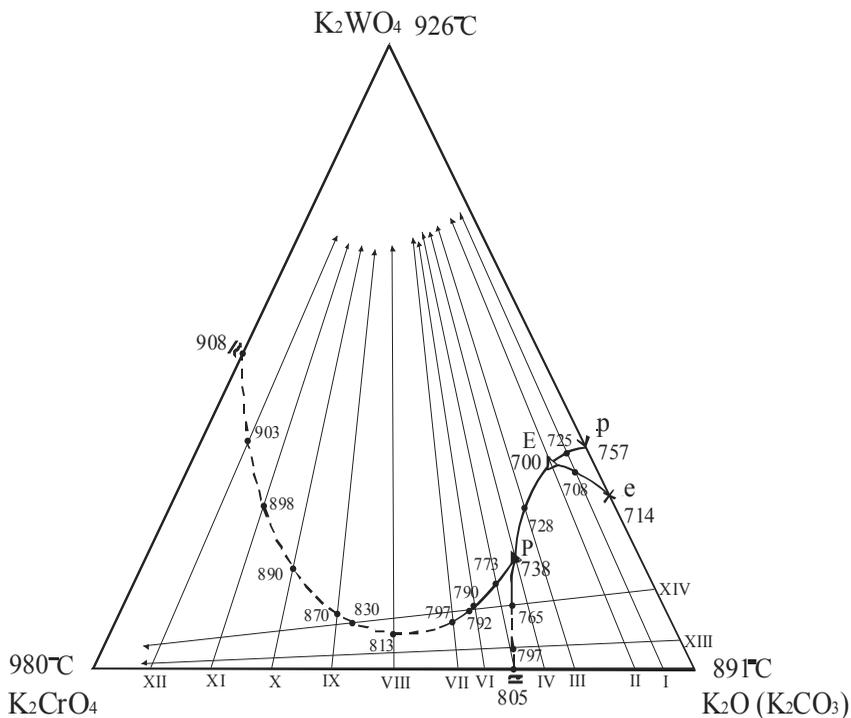


Рис.21. Диаграмма составов системы $K_2CrO_4-K_2WO_4-K_2O (K_2CO_3)$

Таблица 13.
Характеристики НВТ системы $K_2CrO_4-K_2WO_4-K_2O (K_2CO_3)$

Обозначение	t ⁰ C	Состав, мол.%			Характер НВТ
		K ₂ O	K ₂ WO ₄	K ₂ CrO ₄	
Е	700	57.5	36	6.5	Эвтектика
Р	738	59	21	20	Перитектика

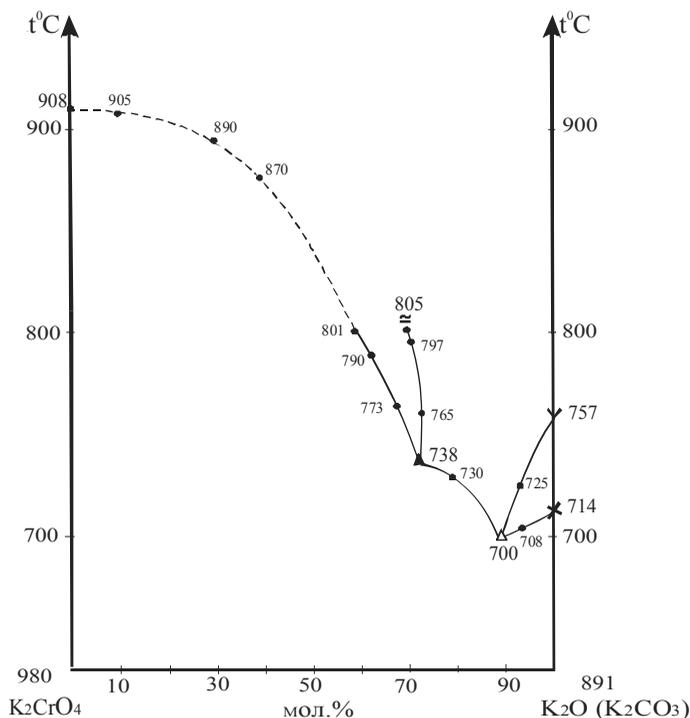


Рис.22. Проекция поверхности ликвидуса тройной системы $K_2CrO_4-K_2WO_4-K_2O$ на сторону $K_2CrO_4-K_2O(K_2CO_3)$.

Поверхность ликвидуса системы представлена полями кристаллизации исходных компонентов (K_2CrO_4, K_2WO_4, K_2O), инконгруэнтноплавящегося соединения $K_{10}W_2O_{11}$ и твердых растворов $K_2(CrO_4)_x(WO_4)_{1-x}$, $K_2(WO_4)_x(CrO_4)_{1-x}$, распадающихся при температуре ниже $800^{\circ}C$ и содержании третьего компонента оксида калия выше 60мол.% (разрез VII на рис.21 и в табл.12), что уточнено нами построением проекции на поверхности ликвидуса тройной системы $K_2CrO_4-K_2WO_4-K_2O$ на сторону $K_2CrO_4-K_2O(K_2CO_3)$ (рис. 22) [95-96].

Анализ работ 95-100 наших исследований по электролизу расплавов оксидно-солевых систем с целью синтеза бронз позволяет предположить, что на основе информации по топологической модели фазовой диаграммы системы $K_2CrO_4-K_2WO_4-K_2O$ возможна разработка методов высокотемпера-

турного электрохимического синтеза совместных хром-вольфрамовых бронз калия при температурах 700-800°C

Оксидные хром – вольфрамовые бронзы химически очень стойкие. Щелочные и минеральные кислоты не растворяют их. В работе 95 отмечено, что в водных растворах бронзы с поверхности подвергаются окислению, которое в кислых растворах приводит к образованию пассивирующего слоя.

Одним из лучших свойств оксидно-вольфрамовых бронз является их высокая электропроводность – свойство, редкое для соединения окисного типа. Электропроводность вольфрамовых бронз зависит от их фазового состава и, особенно сильно, от содержания в них щелочного металла. В области $X = 0.5 - 0.93$ (где его X - атомная доля) электропроводность щелочных оксидно-вольфрамовых бронз 96 носит металлический характер. При более низком содержании щелочного металла электропроводность уменьшается, и при $X = 0.25$ бронза превращается в полупроводник n - типа. Некоторые типы щелочных оксидно-вольфрамовых бронз 97 авторами обнаружено резкое возрастание электропроводности оксидно-вольфрамовых бронз при их термообработке. Вольфрамовые бронзы калия полезны как элиттеры для создания высокоинтенсивных стабильных источников этих ионов, что может найти применение в масс-спектрометрии для ионного легирования, размерной обработки ионным пучком, при создании фотокатодов. Хемихромные свойства оксидных вольфрамовых бронз можно использовать при изготовлении катодалюминофоров, хемихромных и фотохромных стекол.

Калий вольфрамовые бронзы (K_xWO_3) при 37.5-55% WO_3 кристаллизуются в тетрагональной структуре в виде вишнево-красных игл и палочек, а при 55-70% WO_3 - гексагональной в виде шестиугольных пластинок, растущих перпендикулярно катоду. При содержании K_2WO_4 в смеси 60% и более процентов на катоде осаждается темно-серый порошок, состав которого не установлен. Возможно, что это смесь низших оксидов и металлического вольфрама. Используют их в качестве электродов топливных элементов и в электронных приборах 95-101 .

**Глава 4.0. Продукты изоморфизма и комплексообразования
в системах $M_2O-CrO_3-WO_3(M-Na,K)$**

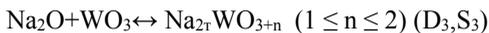
Анализ информации о фазообразовании в системах $M_2O-CrO_3-WO_3(M-Na,K)$ выявил ряд особенностей, которые нами шире рассмотрены на примере $Na_2O-CrO_3-WO_3$:

I. между компонентами системы протекают твердофазные химические реакции, продуктами которых являются:

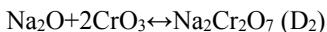
1. монохроматы



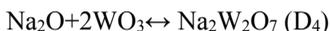
2. моновольфраматы



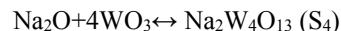
3. дихромат



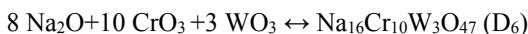
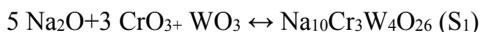
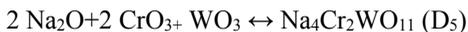
4. дивольфрамат



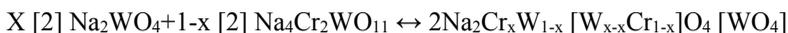
5. тетравольфрамат



6. полихроматовольфраматы



7. непрерывные ряды \mathcal{L} -твердых растворов



Из числа вышеуказанных продуктов твердофазного взаимодействия особого внимания заслуживают изоморфные твердые растворы (7). Основы современных представлений об изоморфизме были созданы в первой поло-

вине нашего века и опираются на рентгеноструктурное изучение атомного строения смешанных кристаллов (твердых растворов). Первые систематические исследования в этом направлении привели шведского ученого Л. Вегарда к установлению правила аддитивности размеров элементарной ячейки твердого раствора (правило Ретгарда):

$a = x_1a_1 + x_2a_2$, где x_1 и x_2 – мольные доли, a_1 и a_2 – параметры ячейки чистых компонентов. Под символом (a) можно понимать любой из параметров ячейки или любое среднее межатомное расстояние. На первый взгляд правило Вегарда совершенно идентично правилу Ретгарда, которое можно записать в виде:

$$V = x_1v_1 + x_2v_2,$$

где V , v_1 и v_2 – мольные объемы твердого раствора и чистых компонентов соответственно.

Соответствие измерений правилу Вегарда является очень удобным приемом, чтобы установить самое существование твердого раствора. Однако строго прямолинейная зависимость параметров ячейки от состава наблюдается довольно редко. Наоборот, весьма обычны отклонения от него, которые можно выразить с помощью параболической поправки:

$$a = x_1a_1 + x_2a_2 + \dots + x_1x_2\delta,$$

где δ – некоторый параметр, который может иметь знак плюс (для положительных отклонений), так как знак минус (для отрицательных отклонений). При этом общая структурная единица не пассивна, ее характеристики (размер, заряд, электронная конфигурация) оказывает влияние на изоморфную смесимость. Данный метод пригоден только в случае изоструктурных соединений. Если же структуры различны, то относительная разность объемов элементарных ячеек несет информацию не только о разности в размерах замещающих частиц, но и различной компактности структуры, т.е. различном удельном объеме пустот.

Перед рассмотрением изоморфных замещений в изученных нами хромат-вольфраматных системах с общим катионом (Na^+), кратко остановимся

на структурных типах компонентов, так как в этих системах кристаллическая структура в первую очередь определяет тип диаграмм состояния, и знание ее необходимо при изложении результатов изучения систем. Анализ их позволяет заключить, что структура не должна накладывать ограничений на неограниченную растворимость хроматов и вольфрамов натрия в их высокотемпературных модификациях (ε) (табл. 14).

Таблица 14.

Структурные типы соединений хромата и вольфрамата натрия

M ⁺	CrO ₄ ²⁻	WO ₄ ²⁻
Na	ε-K ₂ SO ₄ (ε) Na ₂ SO ₄ III (β)	ε-K ₂ SO ₄ (ε) Тенардит (β) Na ₂ MoO ₄ (γ) Шпинель (δ)

Высокотемпературные модификации (ε) расположены в верхней строке, ниже- среднетемпературные (β) и т.д. Структурный тип ε- K₂SO₄- гексагональная сингония; типы β - Na₂SO₄ (III) – тенардита и γ - Na₂MoO₄ – ромбические сингонии; δ - тип шпинели (MgAl₂O₄) –кубическая сингония.

В этих системах высокотемпературные модификации (ε) изоструктурны, что не противоречит правилам изоморфизма неограниченной смесимости компонентов, хотя при высоких температурах их полиморфные модификации для ди- и поли- изучены в недостаточной степени. В целом же во всех этих системах нами обнаружена в твердом состоянии неограниченная смесимость на основе изоструктурных модификаций и оценен нижний предел критической температуры распада твердых растворов (табл. 15). В тех случаях, когда компоненты не изоструктурны, обычно при сравнительно низких температурах, твердые растворы распадаются и это экспериментально обнаруживается.

Таким образом, в этих системах согласно их термическому и рентгенофазовому анализу, а также исходя из правил изоморфизма реализуется неограниченная смесимость их высокотемпературных модификаций (ε) при

температурах выше 500⁰С, которые изоструктурны. Если же компоненты или их отдельные модификации имеют различную структуру, то величина областей растворимости определяется размером общей структурной единицы катиона щелочного металла. Так как низкотемпературные модификации имеют различную структуру, критическая температура α - твердых растворов должна быть ниже линии перехода $\alpha \leftrightarrow \beta$, т.е. для $x=0,5$ выше 500⁰С.

Таблица 15.

Результаты экспериментальных исследований систем с моно- (ди-) хроматами и моно- (ди-, поли-) вольфрамиатами натрия

Система	Модификация компонента (тип, структуры)		Характер растворимости	$t_{кр}$, ⁰ С нижний предел $x=0,5$
	1-го	2-го		
$Na_2WO_4-Na_2CrO_4$	$\alpha-K_2SO_4$	$\alpha-K_2SO_4$	НР	500
$Na_8WO_7-Na_8CrO_7$	В предположении, что аналогично со структурой $\alpha-K_2SO_4$	-//-	НР	560
$Na_2W_2O_7-Na_4Cr_2WO_{11}$	-//-	-//-	НР	530
$Na_2WO_4-Na_4Cr_2WO_{11}$	-//-	-//-	НР	566

Примечание. НР - неограниченная растворимость компонентов в (высокотемпературной модификации (α)) твердой фазе

Анализ пределов изоморфных замещений показывает, что большинству рассматриваемых нами систем характерна их неполярность, следовательно, пределы твердых растворов на основе обоих компонентов примерно одинаковы.

Оценка размерного фактора ($\Delta R/R_1$) по радиусам ионов (Cr^{6+} и W^{6+}), термохимическим радиусам анионов (WO_4^{2-} и CrO_4^{2-}), радиусам комплексных анионов, межатомным расстояниям (Na-Cr, Na-W, Na – O, Cr – O, W – O), что относительная разность ее, независимо от способа расчета не превышает 15%, что согласно существующим представлениям, свидетельствует о неограниченной смесимости компонентов при высоких температурах. Отсюда вытекают следующие выводы: результаты данных расчетов одинаковы для

всех наших систем с изоструктурными компонентами, т.к. катион общий, а анионы имеют одинаковый атомарный состав; £- модификации их изоструктурны, т.е. все модификации с температурами перехода выше 500⁰С; твердые растворы устойчивы только в областях с этими температурами, что хорошо реализуется на их фазовых диаграммах.

Расчет степеней ионности химической связи катион - комплексный анион по методам расчета степеней ионности в соединениях с комплексными анионами также применим для оценки образования и распада изоморфных фаз. Расчет степени ионности химической связи (Σ) в хромате (0,76) и вольфрамате (0,83) натрия по формуле (19) (табл. 16) подтверждает образование и распад изоструктурных фаз в исследуемых нами системах [23].

$$\Sigma^1 = \sqrt{\Delta H_{\text{бин.}} / l\nu + \frac{1}{2} \Sigma \Delta H_{\text{ат.}}}, \quad (19)$$

$\Delta H_{\text{бин.}} = \Delta H_{\text{тр}} - \Delta H_{\text{ЭО}_4}$, где $\Delta H_{\text{бин.}}$ – теплота образования псевдобинарной $\text{Na}_2[\text{ЭО}_4]$ из металла и нейтрального радикала $[\text{ЭО}_4]^0$, $\Delta H_{\text{тр}}$ – теплота образования тройного соединения $\text{M}_2\text{ЭО}_4$ из простых веществ, $\Delta H [\text{ЭО}_4]^0$ – теплота образования радикала $[\text{ЭО}_4]^0$ в стандартном состоянии.

Таблица 16.

Степени ионности химической связи в хромате и вольфрамате натрия

Состав	R, A^0	-v	$-\Delta H_{\text{тр}}$	$-\Delta H_{\text{бин.}}$	$\frac{1}{2} \Sigma \Delta H_{\text{ат}}$	$-(v+\frac{1}{2} \Sigma \Delta H_{\text{ат}})$	Σ
Na_2CrO_4	3,56	1828,0	1344,1	922,8	232,2	1595,8	0,76
Na_2WO_4	3,79	1728,2	1586,6	1063,4	232,2	1550,0	0,83

Исходными данными для расчета степени ионности по методу, разработанному С.С. Бацановым [29], являются величины электроотрицательностей элементов. В этом и заключается основное преимущество метода, так как он фактически универсален, но точность метода невелика, поскольку шкала электроотрицательностей элементов, выраженная в относительных единицах, весьма груба. Согласно данным [29], степени ионности связи катион – комплексный анион в хроматах и вольфраматах натрия и калия очень

близки, что связано с небольшой разницей электроотрицательности элементов (Cr-2,4 и W-2,0) при едином катионе (Na^+).

Таким образом, метод электроотрицательности оказывается слишком грубым при расчетах различий по степени ионности химической связи в соединениях, содержащих близкие по химической природе элементы. Его применение может быть успешным лишь в случаях, если замещающиеся атомы существенно отличаются по величине электроотрицательности.

Следовательно, изоморфизм, наблюдаемый в данных системах, является изовалентным (Cr(VI) и W(VI); WO_4^{2-} и CrO_4^{2-}) и –структурным (£- модификации) с образованием при этом твердых растворов замещения.

Анализ литературы и наших исследований по электролизу расплавов оксидно-солевых систем с целью синтеза бронз позволяет предположить, что на основе информации по топологической модели фазовых диаграмм данных систем возможна разработка методов высокотемпературного электрохимического синтеза совместных хром-вольфрамовых бронз натрия и калия при температурах 700-800⁰C [97-98]. Оксидные хром – вольфрамовые бронзы химически очень стойкие. Щелочные и минеральные кислоты не растворяют их. В водных растворах бронзы с поверхности подвергаются окислению, которое в кислых растворах приводит к образованию пассивирующего слоя. Одним из лучших свойств их является высокая электропроводность – свойство, редкое для соединений окисного типа. Электропроводность зависит от их фазового состава и, особенно сильно, от содержания в них щелочного металла. В частности, области $X= 0.5- 0.93$ (X - атомная доля катиона) электропроводность щелочных оксидно-вольфрамовых бронз носит металлический характер. При более низком содержании его электропроводность уменьшается, и при $X= 0.25$ бронза превращается в полупроводник n- типа. Для некоторых типов обнаружено резкое возрастание электропроводности при их термообработке. Данные бронзы полезны как элиттеры для создания высокоинтенсивных стабильных источников этих ионов, что может найти применение в масс-спектрометрии для ионного легирования, размерной обработки

ионным пучком, при создании фотокатодов. Хемихромные свойства оксидных вольфрамовых бронз можно использовать при изготовлении катодолюминофоров, хемихромных и фотохромных стекол, в качестве декоративных антикоррозионных покрытий [101-102].

Выводы

1. Впервые комплексом метод физико-химического анализа изучены фазовые комплексы ряда систем, в том двойные и двух- (Na_2CrO_4 (Cr_2O_7) - WO_3 , $\text{Na} // \text{ЭO}_4, \text{Э}_2\text{O}_7$, ($\text{Э} - \text{Cr}, \text{W}$), $\text{Na} // \text{ЭO}_4, \text{Э}_2' / \text{ЭO}_{11}$, $\text{Na} // \text{Э}_2\text{O}_7, \text{Э}_2\text{O}_{11}$, ($\text{Э}' - \text{Cr}, \text{Э} // - \text{W}$), тройные и трех- ($\text{Na}_2\text{CrO}_4 - \text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 - \text{WO}_3$) $\text{Na} // \text{WO}_4, \text{CrO}_4, \text{Cr}_2\text{WO}_{11}$, $\text{Na} // \text{WO}_4, \text{W}_2\text{O}_7, \text{Cr}_2\text{WO}_{11}$, $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7 - \text{Na}_4\text{Cr}_2 \text{WO}_{11} - \text{WO}_3$, $\text{Na}_2\text{WO}_4 - \text{Na}_2\text{CrO}_4 - \text{WO}_3, \text{K}_2\text{CrO}_4 - \text{K}_2\text{WO}_4 - \text{K}_2\text{O}(\text{K}_2\text{CO}_3)$ – компонентные системы, для которых выявлены все фазовые и химические превращения, НВТ и их характеристики, построены диаграммы состояния.

2. С использованием методов прогнозирования топологии и анализа фазообразования в системах с изоморфизмом и на основе граневых элементов проведена триангуляция тройных систем $\text{K}_2\text{O}-\text{CrO}_3-\text{WO}_3$ и $\text{Na}_2\text{O} - \text{CrO}_3 - \text{WO}_3$. Выявлены триангулирующие сечения, которые делят их на подсистемы, являющиеся (квази)-бинарными и -тройными оксидно-(солевыми) системами.

3. Впервые проведен термический анализ фазообразования в тройной оксидной системе $\text{Na}_2\text{O} - \text{CrO}_3 - \text{WO}_3$. Выявлено, что ее фазовая диаграмма представлена полями кристаллизации 17 фаз, три из которых принадлежат исходным компонентам, 8 бинарным соединениям (моно- и полихроматы (вольфраматы) натрия), 3 тройным сложнооксидным фазам (полихромато-вольфраматы натрия), 6 из которых плавятся конгруэнтно- и 5 инконгруэнтно-, и 4 £-твердым солевым растворам замещения. Все новые фазы относятся к комплексам анионного типа. Идентификация новых фаз проведена методом РФА.

4. По совокупности результатов термического, рентгенофазового, и топологического анализов построена геометрическая модель диаграммы составов системы $\text{Na}_2\text{O} - \text{CrO}_3 - \text{WO}_3$, характеризующаяся реализацией только 7 НВТ, 4 (эвтектика и три перитектики) из которых в трехкомпонентных подсистемах и 3 эвтектики в триангулирующих сечениях, что объясняется сохранением областей поясных твердых растворов.

5. Установлено, что в этих оксидных системах согласно термодинамическому и структурному анализу их топологии и фазообразования, а также исходя из правил изоморфизма реализуется неограниченная смесимость их высокотемпературных модификаций (ϵ) их оксисолей, которые изоструктурны, что подтверждено нами также оценкой размерного фактора по: радиусам ионов хрома и вольфрама, термодинамическим радиусам анионов, радиусам комплексных анионов, межатомным расстояниям, расчетом объемов и параметров элементарных ячеек. Так как низкотемпературные модификации имеют различную структуру, критическая температура ϵ - твердых растворов не ниже 500°C.

6. Получены ряд оксидно – солевых составов перспективных для разработки высокотемпературных материалов с широким спектром свойств, разнообразием структурных форм и механизмов фазообразования (изоморфных фаз твердых растворов, гетерополисоединений и бронз $(M_x Cr_y(W_{1-y})O_3)$, кристаллизующихся в твердой фазе, при кристаллизации и электролизе расплава, соответственно.

Литература

1. Гетьман Е.И., Марченко В.И. Расчетное и экспериментальное изучение изоморфных замещений в молибдатах алюжминия, индия, железа и хрома// ЖНХ, 1985, т.30, В. 8, с.2088-2094.

2.Vondrak I. Metody prugrawy wolframowych bronzu// Chemicke Iusty, 1976 №3, С.225-233.

3.Спицын В.И. Оксидные бронзы.- М.: Наука, 1982.

4.Рипан Р., Четяну М. Неорганическая химия.- М.: Мир, 1972, Т.2. С. 187.

5.Дробышева Т.И. Физико-химические основы процессов электрохимического синтеза многощелочных вольфрамовых и молибденовых бронз и их свойства. Диссертация к.х.н.- Ростов-на-Дону: РИСИ, 1969. 600с.

6.Бокий Г.Б. кристаллохимия. М.:Наука, 1971. 400с.

7.Доливо-Добровольский В.В. Курс кристаллография. М.: Высшая школа, 1937, 129-133с.

8.Попов Г. М., Шафрановский И.И. Кристаллография. М: Высшая школа, 1937. 111с.

9.Воиткевич Г.В., Закружкин В.В. Основы геохимии. М.: Высшая школа, 1972, 132-157с.

10.Соболев В. Введение в минералогию силикатов. Львов: ЛГУ, 1949. С.76-114.

11.Кухаренко А. А. Кристаллохимические факторы дифференциации элементов. -В кн.: Проблемы Современной кристаллохимии и их решения в целях геолого – минералогических наук./ Тезисы докладов. Л., 1976, С. 24-25.

12.Норами – Сабо. Неорганическая кристаллохимия. Будапешт: АН Венгрии, 1972. 504с.

13.Пенкаля Т. Очерки кристаллохимии. Л.: Химии, 1974. 496с.

14.Shannon R.D., Prewitt C.T. Effective ionic radii in oxides.- Acta crystallogr.1969. V. 25. P. 925-930.

15. Shannon R.D., Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of interatomic Distances in Halides and Chalcogenides - Acta crystallogr., 1976, V. A32, №5, P. 751-767.

16. Поваренных А.С. Кристаллохимическая классификация минеральных видов. Киев: Наукова думка, 1961. С.30-32.

17. Урусов В.С. Расчеты термодинамических свойств существенно ионных твердых растворов замещения (изоморфных смесей). – В кн.: Проблема изоморфных замещений атомов в кристаллах. – М.: Наука, 1971. С.62-165.

18. Урусов В.С. Теория изоморфной смесимости. М.: Наука. 1977. С.3-18.

19. Урусов В.С. Пределы изоморфных замещений и термобарометрия //Геохимия, 1978, №4. с. 531-545.

20. Урусов В.С. Энергетическая кристаллохимия. М.: Наука. 1975, 333с.

21. Журавлев В.Д., Фотиев А.А., Кораблев Г.А. Прогнозирование изоморфной смесимости в квазибинарных системах ортованадатов двухвалентных металлов.- //Журн. неорганической химии. 1981. Т.26. Вып.5. С.1358 - 1363.

22. Журавлев В.Д., Фотиев А.А., Кораблев Г.А. анализ изовалентных взаимозамещений катионов с помощью пространственно-энергетического параметра.- //Журн. неорганической химии. 1982, Т.27. Вып.9, С.2364-2367.

23. Гетьман Е.И. Изоморфное замещение в вольфраматных и молибдатных системах. – Новосибирск: Наука, 1985. 215с.

24. Sasaki T.A., Kiuchi K. Electronic Structures and X-ray Photoelectron Spectra of MoO₂ and Li₂MoO₄.- Chem.Phys. Lett., 1981, V. 84, № 2. P.356-360.

25. Барановский В.И., Сизова О.В. О расчете электронной структуры координационных соединений переходных металлов методом ССП МО ЛКАО в приближении ППДП.- В кн.: Проблемы современной химии координационных соединений. Л.: ЛГУ, 1974. вып. 4. С.34-50.

26. Savaki Shigeyoshi, Kato Hiroshi. The CNDO-type molecular orbital calculations of MnO_4^- , Cr^{2+} , PdX^{2-}_6 . - Bull. Chem. Soc., Jap., 1973, V.46, № 7, P.2227 - 2229.

27. Friedmann R., Grudler W. Vergleich berechneter und roentgen spectroscopisch ermittelter S-Atomladungen in Schwefelverbindungen. - Z. Chem. 1973, Vol. 13, № 8. P.308-309.

28. Бацанов С.С. Структурная рефрактометрия. М.: Высшая школа, 1976 304с.

29. Бацанов С.С. Концепция электроотрицательности: итоги и перспективы// Успехи химии, 1968, Т.37, Вып. 5, С.778-815.

30. Лобода С.Н., Гетьман Е.И. Степень ионности комплексных соединений с тетраэдрическими ионами элементов шестой группы. - Геохимия, 1979, вып. 11, С. 1662-1666.

31. Урусов В.С. К вопросу об использовании понятия энергии кристаллической решетки// Геохимия, 1965. Вып. 5, С.551-555.

32. Урусов В.С. Теплоты сублимации и оценка эффективных зарядов атомов в существенно ионных кристаллах// Журн. структ. химии, 1966, Т. 7, Вып. 3, с. 439-444.

33. Корсун В.П., Котова И.Ю., Корсун О.В. Моделирование формульных типов флюороиоподобных продуктов изоморфизма в системах $MF_2 - RF_3$ // ЖНХ, 2007, Т.52, №4, С.673-680.

34. Лазорьяк Б.И.// Успехи химии. 1996, Т.65, №4, С.307.

35. Корсун В.П., Котова И.Ю., Корсун О.В.// ЖНХ. 2005, Т.50, №3, С.442.

36. Поппер К. Логика научного исследования. Пер. с англ. М.: Республика, 2004. 447с.

37. Проблемы нестехиометрии/ Под ред. Рабенау А. Перев.с англ. М.: Металлургия, 1975, 304с.

38. Александров В.Б., Гарашина Л.С.// Докл. АН СССР. 1969. Т.189. №2. С.307.

39. Мурадян Л.А., Максимов Б.А., Мамин Б.Ф. и др.// Кристаллография. 1986. Т.31. Вып.2.с.248.
40. Александров В.Б., Отрощенко Л.П., Фыкин Л.Е. и др.// Кристаллография. 1984. Т.29. Вып.2.с.381.
41. Мурадян Л.А., Максимов Б.А., Александров В.Б. и др.// Кристаллография. 1986. Т.31. Вып.4.с.661.
42. Голубев А.М., Соболев Б.П., Симонов В.И.// Кристаллография. 1985. Т.30. Вып.2.с.314.
43. Максимов Б.А., Соланс Х., Дудка А.П. и др. Кристаллография. 1996. Т.41. Вып.1. с.51.
44. Greis O., Keiser O.// Z. Anorg. Chem. 1986. V.64. №2. S.14.
45. Greis O., Hashke J.M.// Handbook on the Physics and chemistry of rare earths/ Ed. Gischneider K.A., Jr., Eyring L.R. V.5. Amsterdam: North Holland. 1982. Ch.45, p.387.
46. Bevan D.J.M., Stranled., Greis O.// J. Solid state chem.. 1982. V.44. №1. P.5.
47. Bevan D.J.M., Greis O, Strahle J.// Acta Crystallogr. 1980. V36. №6. P889.
48. Александров В.Б., Отрощенко Л.П., Фыкин Л.Е. и др. Кристаллография. 1989. Т.4. Вып.6. С1497.
49. Григорьева Н.Б., Отрощенко Л.П., Максимов Б.А. и др.// Кристаллография. 1996. Т.1. Вып.1. С.60.
50. Цыценко А.К., Франк-Каменецкая О.В., Фундаменский В.С., Франк-Каменецкий В.А.// Кристаллография. 1991. т.36. Вып.2.с.347.
51. Отрощенко Л.П., Александров В.Б., Бенделиани Н.А. и др.// Кристаллография. 1992. т.37. Вып.2. с.405.
52. Мурадян Л.А., Максимов Б.А., Симонов В.И.// Корд. Химия. 1986. т.12. №10. с.1398.
53. Голубев А.М., Симонов В.И.// Кристаллография. 1986. т.31. Вып.3. с.478.

54. Сорокин Н.И.// Кристаллография. 1991. т.36. Вып.6.с.1468.
55. Голубев А.М., Гарашина Л.С., Закамокин Р.М. и др.// ЖНХ. 2004. Т.49. №2. С.206
56. Суханов М.В., Петьков В.И., Куражовская В.С., Еремин Н.Н., Урусов В.С. Компьютерное моделирование структуры, синтез и изучение фазообразования молибдатофосфатов $A_{1-x}Zr_2(PO_4)_{3-x}(MoO_4)_x$ (А-щелочной металл). // ЖНХ, 2006,Т. 51, №5. С. 773-779.
57. Петьков В.И., Орлова А.И. // Неорганические материалы. 2003. Т.39. №10.С.1177.
58. Goodeough J.B., Hong H.-Y.P., Kafalas J.A. // Mater. Res. Bull. 1976. V.11. №2 P.203.
59. Segrini A., Brochu R., Ziyad M. etal. // J.Chem. Soc. Faraday Trans. 1991.V. 87. №15. P.2487.
60. Scheets B.E. Agawal D.K., Breval E., Roy R. // Waste Manag. 1994. V.14 №6. P.489.
61. Еремин Н.Н., Суханов М.В., Петьков В.И., Урусов В.С. // Докл. РАН. 2004 Т.396. №4. С.496.
62. Gale J.D. // J.Chem. Soc. Faraday Trans. 1997. V.93. P.629.
63. Бергман А.Г. Политермический метод изучения сложных соляных систем. 1932. Вып.1. С.631-637.
64. Уэндланд У. Термические методы анализа. (Пер. с англ. под ред. Степанова В.А., Берштейна В.А.). М.:Мир.-1978.-526с.
65. Трунов В.К., Ковба Л.М. Рентгенофазовый анализ: 2е изд.доп.и перераб.-М.:МГУ,1976. 232с.
66. Миркин Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов.М.: Физматгиз. 1961. 863с.
67. Физико – химические свойства оксидов: справочник / Под ред. Самонова Г.В. М.: Metallургия, 1978. 472с.
68. Лазарев В.Б., Соболев В.В., Шаплыгин И.С. Химические и физические свойства простых оксидов металлов. М.: Наука, 1983. 239с.

69. Weiher R.L., Ley R.P. Optical properties of In_2O_3 – J.Appl. Phys., 1966. Vol. 37, №1, P.299 – 307.
70. Venghaus H. Optischen constanten in MgO . – Opt. Commun., 1971. Vol. 2. №3. P.447- 451.
71. Arakawa E.T., Williams M.W. Absorption of Al_2O_3 . – J.Phys. Chem. Solids, 1968. Vol. 29. №5. P.735 – 741.
72. Berton A. Absorption of films. – C.r. Acad. Sci., Paris, 1939. Vol. 208. №21. P. 1898- 1890.
73. Doyle W.P. Spectra of Bi_2O_3 - J.Phys. Chem. Solids, 1958, Vol. 4, №1, P.144- 149.
74. Mattox D.M., Gildart L. Optical spectra of Bi_2O_3 . – J.Phys Chem. Solids, 1961, Vol. 18, №1, P.215- 223.
75. Gobrecht H., Hofmann M. Optical properties of films. – Phys. Status solids (a), 1970. Vol.2. №1. P. 149- 154.
76. Asthana B.P., Kushawaha V.S., Nairk K.P. The spectra of oxides – Acta phys. Pol. A. 1972. Vol.42. № 3. P. 739-746.
77. Руманс К. Структурные исследования некоторых оксидов. М.: Мир, 1969. 207с.
78. Лазарев В.П., Красов В.Г., Шаплыгин И.С. Электропроводность оксидных систем и пленочных структур. М.: Наука, 1979. 168с.
79. Байсангурова А.А., Маглаев Дж.З., Гаматаева Б.Ю., Гасаналиев А.М., Даудова А.Л., Мачигова Ф.И. Алгоритм топологического описания фазовых диаграмм и ее апробация на реальной системе. / Всероссийская научно-практическая конференция посвященная 85-летию ГГНИ. Грозный: ГГНИ, 2006 С. 88-95.
80. Caillet P. Bull. Soc. Chim. Soc. Chim. France, №12, 4750(1997).
81. Hoermann E.Z. anorg. Allg. Chem., 177,145 (1929).
82. Диаграммы состояния молибдатных и вольфраматных систем. Справочник под ред. Новосибирск: Наука, 1978. 320с.

83. Reau J.M., Fouassier C., Hagenmuller P. Bull. Soc.Chim. France, №10, 3873 (1967).

84. Шурдумов М.Б., Шурдумов Б.К., Шурдумов Г.К. Термический анализ тройной системы $\text{Na}_4\text{B}_4\text{O}_7$ - Na_2WO_4 - WO_3 и синтез оксидных вольфрамowych бронз расплавах// Журнал неорганической химии. 2005. Т.50. №8. С. 1367-1370.

84. Байсангурова А.А., Маглаев Дж.З., Байсангуров Р.Б., Арсамбиев М.Л. Обзор граничных элементов и триангуляция в системе Na_2O – CrO_3 – WO_3 . / Межвузовская студенческая конференция, посвященная 85-летию Грозненского государственного нефтяного института им. акад. М.Д. Миллионщикова. Грозный: ГГНИ, 2006. С. 45-49.

85. Байсангурова А.А., Арсамбиев М.Л., Магомадова Д.М., Мачигова Ф.И. Влияние различных факторов на характер физико-химического взаимодействия в бинарных системах. / Межвузовская студенческая конференция, посвященная 85-летию Грозненского государственного нефтяного института им. акад. М.Д. Миллионщикова. Грозный: ГГНИ, 2006. С. 10-13.

86. Байсангурова А.А., Маглаев Д.З., Гасаналиев Э.А., Гаматаева Б.Ю. Прогнозирование и моделирование химических превращений в многокомпонентных системах. / Сборник научных трудов. Вып. 1. Грозный: КНИИ, 2007. С. 84-88.

87. Байсангурова А.А., Маглаев Дж. З., Гаматаева Б.Ю., Гасаналиев А.М. Фазовые диаграммы систем $\text{Na}_2\text{CrO}_4(\text{Cr}_2\text{O}_7)$ - WO_3 . / Региональная научная конференция. Улан-Удэ: БНЦ СО РАН, 2007. С. 24-26.

88. Байсангурова А.А., Гасаналиев А.М., Гаматаева Б.Ю., Маглаев Дж. З. Фазообразование в системе Na_2CrO_4 - $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ - WO_3 . / Сборник научных трудов. Вып. 7. Грозный: КНИИ, 2008 С.100-101.

89. Байсангурова А.А., Гасаналиев А.М., Гаматаева Б.Ю. Фазообразование в системе Na_2O – Na_2CrO_4 – Na_2WO_4 . / III Всероссийская научная конференция по физико-химическому анализу. Тезисы докладов. Посвященная памяти профессора А.Г. Бергмана. Махачкала: ДГПУ, 2007. С. 12-13.

90. Шурдумов Б.К., Трунин А.С. Поверхность ликвидуса системы $\text{Na}_2\text{WO}_4 - \text{LiPO}_3 - \text{WO}_3$ //Неорганические материалы. 2001. Т.37. №7 с.859- .

91. Диаграммы состояния силикатных систем. Справочник под ред. Л.: Наука, 1969. С.632 – 633.

92. Термические константы веществ. Справочник (под ред. Глушко В.П.). М.: ИВТАН СССР, В.Х-ХI.

92. Федоров П.И., Мохосов М.В. Изв. Вузов. Цветная металлургия, 1961. № 4. С.105.

94.Мохосоев М.В., Алексеев Ф.П., Луцын В.И. Диаграммы состояния молибдатных и вольфраматных систем. - Новосибирск: Наука, 1985. С.58.

95.Мохосоев М.В., Базарова Ж.Г. Сложные оксиды Мо и W с элементами I-IV группы. М.: Высшая школа, 1990. 256с.

96.Спицын В.И., Дробышева Т.И. О щелочных бронзах вольфрама, полученных электролизом расплавленных изополивольфраматов.- В кн: Химия соединений Мо и W .- Новосибирск: Наука, 1977, С.3-23.

97.Справочник по плавкости систем из безводных неорганических солей. Двойные системы // Под общ. ред. Н.К.Воскресенской. -М.-Л.:АН СССР, 1961. 847с.

98.Диаграммы плавкости солевых систем. Справочник под общ. ред. Посьпайко В.И., Алексеева Е.А., Васина Н.А.. М.: Металлургия, 1979. Ч. III. С. 67-77.

99.Байсангурова А.А., Гасаналиев А.М., Гаматаева Б.Ю., Маглаев Дж.З. Фазообразование $\text{K}_2\text{CrO}_4\text{-K}_2\text{WO}_4\text{-K}_2\text{O(K}_2\text{CO}_3)$./Всероссийская научно-практическая конференция молодых ученых, аспирантов и студентов. Грозный: ГГНИ, 2007. С.34-35.

100. Байсангурова А.А., Гасаналиев А.М., Гаматаева Б.Ю., Маглаев Дж.З. Термический анализ системы $\text{K}_2\text{CrO}_4\text{-K}_2\text{WO}_4\text{-K}_2\text{O(K}_2\text{CO}_3)$. / Естественные и технические науки.Москва: № 6, 2008. С.216-22597.

101. Байсангурова А.А., Гацаев З.И., Евдагаев А.С., Гасаналиев А.М., Гаматаева Б.Ю. Осаждение щелочных бронз вольфрама методом электроли-

за. / Международная научно-практическая конференция посвященная 95-летию акад. М.Д. Миллионщикова. Грозный: ГГНИ, 2007. С.42-43.

102. Байсангурова А.А., Гасаналиев А.М., Маглаев Дж.З., Гаматаева Б.Ю. Информационно-логические методы и средства поиска материалов с регламентируемыми свойствами на основе МКС. / Материалы Всероссийских научных чтений с международным участием посвященных 75-летию со дня рождения М.В. Мохосоева. Улан-Удэ: БНЦ СО РАН, 2007. С. 37-38.

103. Байсангурова А.А., Маглаев Д.З., Гаматаева Б.Ю., Гасаналиев А.М.

Термический анализ системы K_2CrO_4 – K_2WO_4 – $K_2O(CO_3)$
Естественные и технические науки. 2008. № 3 (35). С. 60-63.

104. Байсангурова А.А., Маглаев Д.З., Гаматаева Б.Ю., Гасаналиев А.М. / Фазовая диаграмма системы $Na_2Cr_2O_7$ – $Na_4Cr_2O_7$ – Na_4CrWO_{11} / В сборнике: Новые химические технологии: производство и применение. Сборник статей. Общество "Знание" России, Приволжский дом знаний и др.; Под редакцией Е. А. Чуфистова. 2009. С. 9-11.

105. Байсангурова А.А., Маглаев Д.З., Гаматаева Б.Ю., Гасаналиев А.М./Продукты изоморфизма и комплексообразования в системе Na_2O – CrO_3 – WO_3 /Известия Дагестанского государственного педагогического университета. Естественные и точные науки. 2009. № 1 (6). С. 12-16.

106. Байсангурова А.А./ Фазовые комплексы тройных оксидных систем M_2O – CrO_3 – WO_3 (M-Na,K) /Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук / Дагестанский государственный педагогический университет. Махачкала, 2009

107. Байсангурова А.А./ Фазовые комплексы тройных оксидных систем M_2O – CrO_3 – WO_3 (M-Na,K) / диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук / Дагестанский государственный педагогический университет. Махачкала, 2009

108. Маглаев Д.З., Гаматаева Б.Ю., Гасаналиев А.М., Мачигова Ф.И., Байсангурова А.А./ Теплоаккумуляторы на основе системы $\text{LiNO}_3\text{-NaNO}_3\text{-KNO}_3\text{-SR(NO}_3)_2$ / В сборнике: Труды КНИИ РАН. Батаев Д.К.С. Комплексный научно-исследовательский институт им. Х.И. Ибрагимова РАН; Под редакцией Батаева Д.К.С.. Грозный, 2010. С. 36-37.

109. Байсангурова А.А., Гаматаева Б.Ю., Гасаналиев А.М., Гаматаев Т.Ш. / Фазовый комплекс системы $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{-Na}_2\text{CrO}_4\text{-WO}_3$ / Известия Дагестанского государственного педагогического университета. Естественные и точные науки. 2010. № 3 (12). С. 14-17.

110. Байсангурова А.А., Гаматаев Т.Ш., Маглаев Д.З., Гаматаева Б.Ю., Гасаналиев А.М./ Фазовые равновесия в системе $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{-Na}_2\text{CrO}_4\text{-WO}_3$ /Известия Дагестанского государственного педагогического университета. Естественные и точные науки. 2012. № 2 (19). С. 10-13.

111. Байсангурова А.А., Гаматаева Б.Ю., Сириева Я.Н. / Термический анализ в трехкомпонентной оксидно-солевой системе $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{-Na}_2\text{CrO}_4\text{-WO}_3$ /Вестник Чеченского государственного университета. 2012. № 1. С. 163.

112. Байсангурова А.А., Гаматаева Б.Ю., Байсангуров Р.Б., Сириева Я.Н. Фазовое равновесие в системах $\text{NMNO}_3 - \text{V}_2\text{O}_5$ ($N = 1, 2$; $M - \text{K, RB, CS}$) и удельная электропроводность $\text{NMNO}_3 - \text{V}_2\text{O}_5$ ($M\text{-RB, K; N=1,2}$) систем /Вестник Чеченского государственного университета. 2013. № 1. С. 99-102.

113. Гаматаева Б.Ю., Гасаналиев А.М., Байсангурова А.А., Сириева Я.Н./ Анализ двойных сторон ограничения системы $\text{Li, Ba} \parallel \text{Cl, NO}_3, \text{WO}_4$ / Рефлексия. 2014. № 1-2. С. 20-22.

114. Байсангурова А.А., Сириева Я.Н., Байсангуров Р.Б./ Термический анализ трехкомпонентной системы $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{-Na}_2\text{CrO}_4\text{-WO}_3$

4- WO 3/Вестник Чеченского государственного университета. 2015. № 1 (17). С. 137-141.

115. Байсангурова А.А., Сириева Я.Н., Абдулазиева А.А., Маматиева/ Прогнозирование и моделирование химических превращений.Л.М. / В сборнике: European Scientific Conference. сборник статей победителей III Международной научно-практической конференции: в 2 частях. 2017. С. 22-24.

116. Байсангурова А.А., Хубаева М.В., Кочкаров Ж.А./ Трехкомпонентная система KCL - PBCU - PBWO4 Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. 2018. Т. 8. № 4. С. 34-39.

117. Хубаева М.В., Байсангурова А.А., Кочкаров Ж.А. /Трехкомпонентная взаимная система NA,PB // CL, MOO4 Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. 2018. Т. 8. № 4. С. 40-47.

118. Кочкаров Ж.А., Байсангурова А.А., Хубаева М.В./ Дифференциальный термический анализ трехкомпонентной взаимной системы NA, PB // CL, MOO4/Естественные и технические науки. 2019. № 8 (134). С. 18-20.

119.Байсангурова А.А., Гаматаева Б.Ю. Физико-химическое взаимодействие оксида вольфрама (vi) с моно- и полихроматами (-вольфраматами) натрия В сборнике: Актуальные проблемы естественных наук. Материалы Всероссийской научно-практической конференции с международным участием. Грозный-Махачкала, 2020. С. 53-59.

120.Байсангурова А.А., Мутузова М.Х., Ильхаева З.С. Твердофазные химические реакции и комплексообразования в системахM₂O-CRO₃-WO₃(M-NA,K) /Естественные и технические науки. 2020. № 5 (143). С. 13-15.

121. Байсангурова А.А., Магомадова М.А., Хубаева М.В. Результаты экспериментальных исследований термического анализа двухкомпонентной системы / Естественные и технические науки. 2020. № 12 (150). С. 15-18.

122. Байсангурова А.А., Магомадова М.А., Ильхаева З.С. Результаты фазового равновесия системы $\text{Na}_2\text{O}(\text{Na}_2\text{CO}_3)$ - Na_2CrO / Естественные и технические науки. 2020. № 4 (142). С. 16-18.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	3
ГЛАВА 1.0. СОСТОЯНИЕ, ПРОБЛЕМЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ ИЗУЧЕНИЯ СИСТЕМ С ИЗОСТРУКТУРНЫМИ КОМПОНЕНТАМИ.....	5
1.1. Современное состояние теории изоморфных замещений.....	5
1.2. Основы количественной теории изоморфных замещений.....	10
1.3. Прогнозирование и моделирование фазообразования в системах с изоструктурными компонентами.....	27
ГЛАВА 2. МЕТОДОЛОГИЧЕСКОЕ И ИНСТРУМЕНТАЛЬНОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ ИССЛЕДОВАНИЙ.....	38
2.1. Современные экспресс-методы исследования МКС.....	38
2.2. Экспериментальные методы исследования.....	40
ГЛАВА 3. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМАХ $M_2O-CrO_3-WO_3(M-Na,K)$	46
3.1. Обзор граничных элементов и триангуляция концентрационного треугольника системы $Na_2O-CrO_3-WO_3$	46
3.1.1. Однокомпонентные системы.....	46
3.1.2. Двойные системы.....	48
3.1.3. Триангуляция концентрационного треугольника.....	50
3.2. Физико-химическое взаимодействие оксида вольфрама (VI).....	52
3.2.1. Система $Na_2CrO_4-Na_2Cr_2O_7$	52
3.2.2. Система $Na_2CrO_4-WO_3$	54
3.2.3. Система $Na_2Cr_2O_7-WO_3$	55
3.2.4. Система $Na_2W_2O_7-Na_4Cr_2WO_{11}$	55
3.2.5. Система $Na_2WO_4-Na_4Cr_2WO_{11}$	57
3.2.6. Система $Na_2Cr_2O_7-Na_4Cr_2WO_{11}$	58
3.2.7. Система $Na_2O(Na_2CO_3)-Na_2CrO_4$	59
3.3. Прогнозирование и термический анализ фазового комплекса системы $Na_2O-CrO_3-WO_3$	61
3.3.1. Система $Na_2Cr_2O_7-Na_2CrO_4-WO_3$	63
3.3.2. Система $Na_2WO_4-Na_2CrO_4-WO_3$	67
3.3.3. Система $Na_2O-Na_2CrO_4-Na_2WO_4$	71
3.4. Тройная оксидная система $Na_2O-CrO_3-WO_3$	74
3.5. Триангуляция оксидной системы $K_2O-CrO_3-WO_3$ и термический анализ её квазитрехкомпонентного сечения $K_2CrO_4-K_2WO_4-K_2O(K_2CO_3)$	76

ГЛАВА 4.0. ПРОДУКТЫ ИЗОМОРФИЗМА И КОМПЛЕКСООБРАЗОВА-	
НИЯ В СИСТЕМАХ $M_2O-CrO_3-WO_3$ (M-Na,K).....	85
ВЫВОДЫ.....	92
ЛИТЕРАТУРА.....	94



Уважаемые читатели!

Издательство «Спутник+»
предлагает:

- 📖 **ИЗДАНИЕ И ПЕЧАТЬ МОНОГРАФИЙ, КНИГ** любыми тиражами (от 50 экз.).
 - ✓ Срок - от 3-х дней в полноцветной и простой обложке или твердом переплете.
 - ✓ Присвоение ISBN, рассылка по библиотекам и регистрация в Книжной палате.
 - ✓ Оказываем помощь в реализации книжной продукции.
 - 📖 **ПУБЛИКАЦИЯ НАУЧНЫХ СТАТЕЙ** для защиты диссертаций в журналах по гуманитарным, естественным и техническим наукам.
 - ✓ Журнал «Естественные и технические науки» входит в перечень ВАК.
 - 📖 **ПРОВЕДЕНИЕ МЕЖДУНАРОДНЫХ НАУЧНО-ПРАКТИЧЕСКИХ ЗАОЧНЫХ КОНФЕРЕНЦИЙ** по всем научным направлениям для аспирантов, соискателей, докторантов и научных работников.
 - 📖 **ПУБЛИКАЦИЯ СТИХОВ И ПРОЗЫ** в журналах «Российская литература», «Литературный альманах «Спутник» и «Литературная столица».
- + **Набор, верстка, корректура и редакция текстов.**
+ **Печать авторефератов, переплет диссертаций (от 1 часа).**
-
- **Переплетные работы, тиснение, полноцветная цифровая печать.**

Наш адрес: Москва, 109428, Рязанский проспект, д. 8А
тел. (495) 730-47-74, 778-45-60, 730-48-71 с 9 до 18 (обед с 14 до 15)
<http://www.sputnikplus.ru> e-mail: print@sputnikplus.ru

Научное издание

Байсангурова Айшат Алаудиновна

ХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ОКСИДНЫХ ВОЛЬФРАМОВЫХ БРОНЗ В ИОННЫХ РАСПЛАВАХ ТРОЙНЫХ СИСТЕМ K₂O-CrO₃-WO₃ и Na₂O – CrO₃ – WO₃

Монография

Издательство «Спутник +»

109428, Москва, Рязанский проспект, д. 8А.

Тел.: (495) 730-47-74, 778-45-60 (с 9.00 до 18.00)

<http://www.sputnikplus.ru> E-mail: print@sputnikplus.ru

Подписано в печать 29.04.2022. Формат 60×90/16.

Бумага офсетная. Усл. печ. л. 6,75. Тираж 20 экз. Заказ 140.

Отпечатано в ООО «Издательство «Спутник +»