

Ц.Т. Базарова, канд. хим. наук, jbaz@binm.bsnet.ru
Б.Б. Дамдинов, соискатель
Ю.Л. Тушинова, канд. хим. наук
ФГБУН Байкальский институт природопользования СО РАН
Б.Г. Базаров, д-р физ.-мат. наук
Бурятский государственный университет
г. Улан-Удэ

УДК 546.776

ФАЗОВЫЕ СООТНОШЕНИЯ В СИСТЕМАХ $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{-AMoO}_4\text{-Zr}(\text{MoO}_4)_2$ (A=Mn, Zn)

Системы $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{-AMoO}_4\text{-Zr}(\text{MoO}_4)_2$ (A=Mn, Zn) изучены методом рентгенофазового анализа в субсолидусной области. Выявлены квазибинарные разрезы и проведена триангуляция. В системах впервые установлено образование тройных молибдатов: S_1 (1:3:1) – $\text{Na}_2\text{Mn}_3\text{Zr}(\text{MoO}_4)_6$ и S_2 (1:2:1) – $\text{Na}_2\text{Zn}_2\text{Zr}(\text{MoO}_4)_5$.

Ключевые слова: синтез, тройные молибдаты, рентгенофазовый анализ, триангуляция.

Ts.T. Bazarova, Cand. Sc. Chemistry
B.B. Damdinov, P.G.
Yu.L. Tushinova, Cand. Sc. Chemistry
B.G. Bazarov, D. Sc. Physics and Maths

PHASE RELATIONS IN $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{-AMoO}_4\text{-Zr}(\text{MoO}_4)_2$ (A=Mn, Zn) SYSTEMS

System $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{-AMoO}_4\text{-Zr}(\text{MoO}_4)_2$ (A=Mn, Zn) were studied by X-ray phase analysis in the subsolidus area. Quasi-binary sections were identified and triangulation was carried out. The formation of triple molybdates was found out for the first time in the system: S_1 (1:3:1) – $\text{Na}_2\text{Mn}_3\text{Zr}(\text{MoO}_4)_6$; S_2 (1:2:1) – $\text{Na}_2\text{Zn}_2\text{Zr}(\text{MoO}_4)_5$.

Key words: synthesis, triple molybdate, X-ray phase diffraction, triangulation.

Ранее было исследовано фазообразование в молибдатных системах с различным сочетанием катионов $\text{M}_2\text{MoO}_4\text{-AMoO}_4\text{-Zr}(\text{MoO}_4)_2$ (M= Na, K, Cs, Tl; A – двухвалентные элементы) [1-6].

Целью данной работы является исследование фазообразования в тройных солевых системах $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{-AMoO}_4\text{-Zr}(\text{MoO}_4)_2$ (A=Mn, Zn) в субсолидусной области.

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

Фазовые равновесия в субсолидусной области систем изучены методом «пересекающихся разрезов» с учетом литературных данных по двойным ограничивающим системам. Изучение фазового состава точек пересечения всех возможных разрезов, а также точек, лежащих на самих разрезах, позволило выявить квазибинарные разрезы и провести триангуляцию $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{-AMoO}_4\text{-Zr}(\text{MoO}_4)_2$ (A=Mn, Zn).

В тройной солевой системе $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{-ZnMoO}_4\text{-Zr}(\text{MoO}_4)_2$ на квазибинарном разрезе $\text{Na}_2\text{Zr}(\text{MoO}_4)_3\text{-ZnMoO}_4$ установлено образование нового тройного молибдата (S) состава

$\text{Na}_2\text{Zn}_2\text{Zr}(\text{MoO}_4)_5$ с областью гомогенности (5-6 мол.%). Новую тройную фазу также синтезировали из шихты исходных средних молибдатов. На первой стадии в смеси $\text{Na}_2\text{MoO}_4 + \text{ZnMoO}_4 + \text{Zr}(\text{MoO}_4)_2$ при 550-600°C образуется двойной натрий-циркониевый молибдат, который далее вступает во взаимодействие с молибдатом цинка с образованием новой фазы. На рисунке 1 приведена штрихрентгенограмма тройного молибдата $\text{Na}_2\text{Zn}_2\text{Zr}(\text{MoO}_4)_5$.

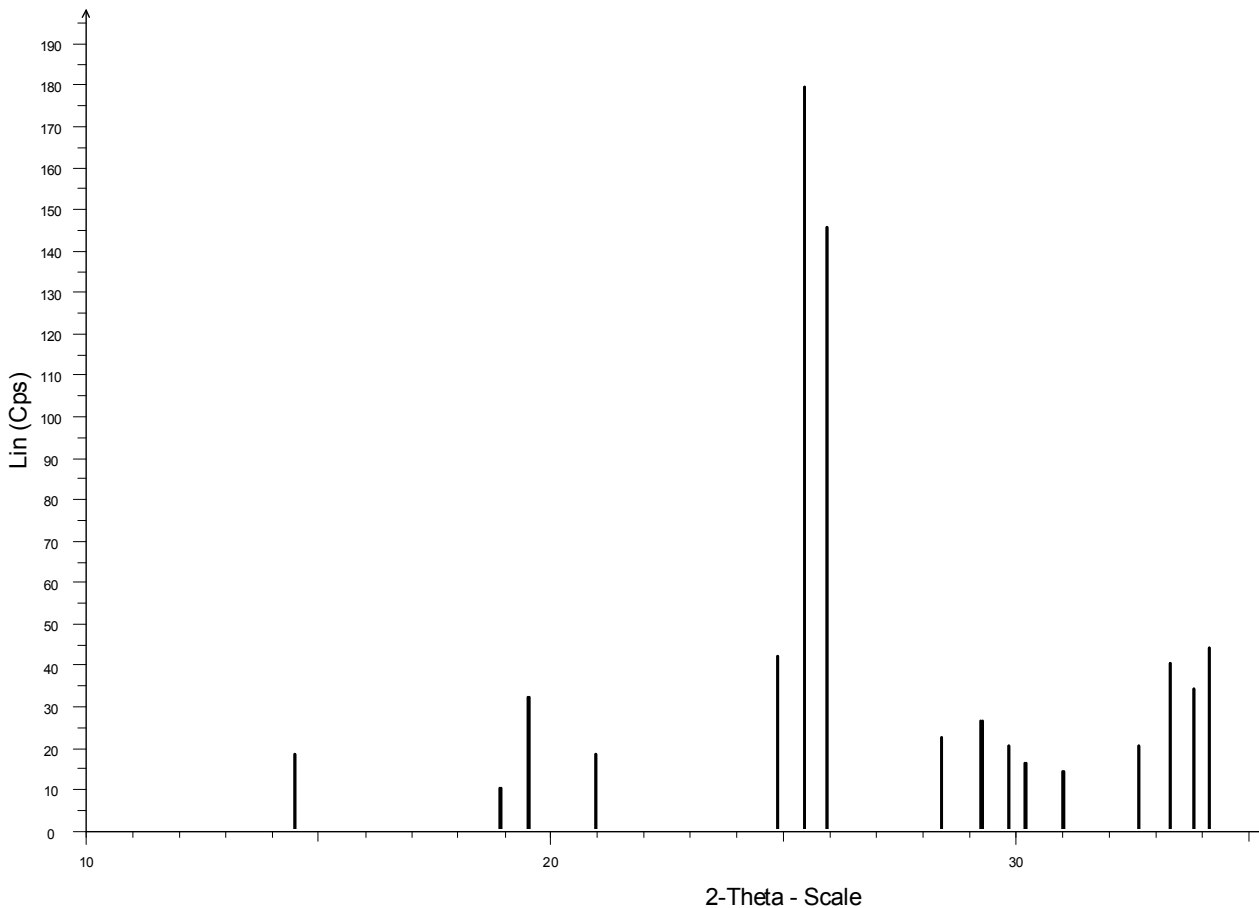


Рис.1. Штрихрентгенограмма $\text{Na}_2\text{Zn}_2\text{Zr}(\text{MoO}_4)_5$

С учетом образования областей твердых растворов на сторонах треугольника, новой фазы и выявленных квазибинарных разрезов проведена триангуляция тройной системы $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{--ZnMoO}_4\text{--Zr}(\text{MoO}_4)_2$, которая распадается на 8 вторичных тройных систем, что представлено на рисунке 2.

Для проведения триангуляции тройной системы $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{--MnMoO}_4\text{--Zr}(\text{MoO}_4)_2$ были также проведены все возможные разрезы. Рентгенофазовый анализ точек пересечения позволил выявить квазибинарные разрезы в системе. При изучении квазибинарного разреза $\text{Na}_2\text{Zr}(\text{MoO}_4)_3 + \text{MnMoO}_4$ через 10 мол. % было установлено образование нового тройного молибдата состава $\text{Na}_2\text{Mn}_3\text{Zr}(\text{MoO}_4)_6$ (1:3). На рисунке 3 представлена штрихрентгенограмма тройного молибдата $\text{Na}_2\text{Mn}_3\text{Zr}(\text{MoO}_4)_6$.

Рентгенофазовый анализ показал, что по расположению рефлексов на рентгенограмме и соотношению интенсивностей полученная фаза изоструктурна тройному молибдату $\text{NaMg}_3\text{RIn}(\text{MoO}_4)_5$ [7] и кристаллизуется в триклинной сингонии.

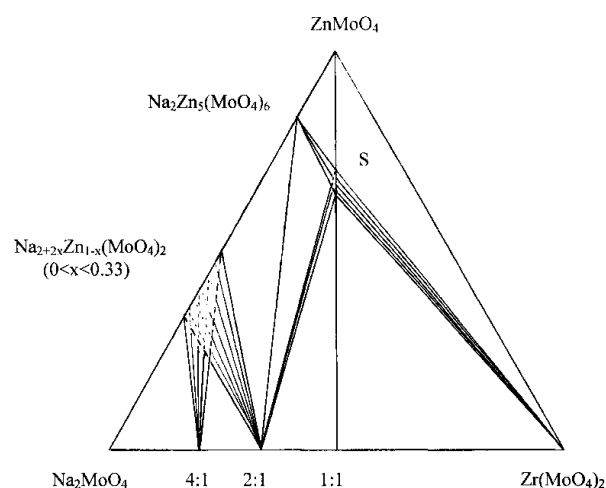


Рис. 2. Субсолидусная фазовая диаграмма системы $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{-ZnMoO}_4\text{-Zr}(\text{MoO}_4)_2$ при $550\text{-}600^\circ\text{C}$ (S- $\text{Na}_2\text{Zn}_2\text{Zr}(\text{MoO}_4)_5$)

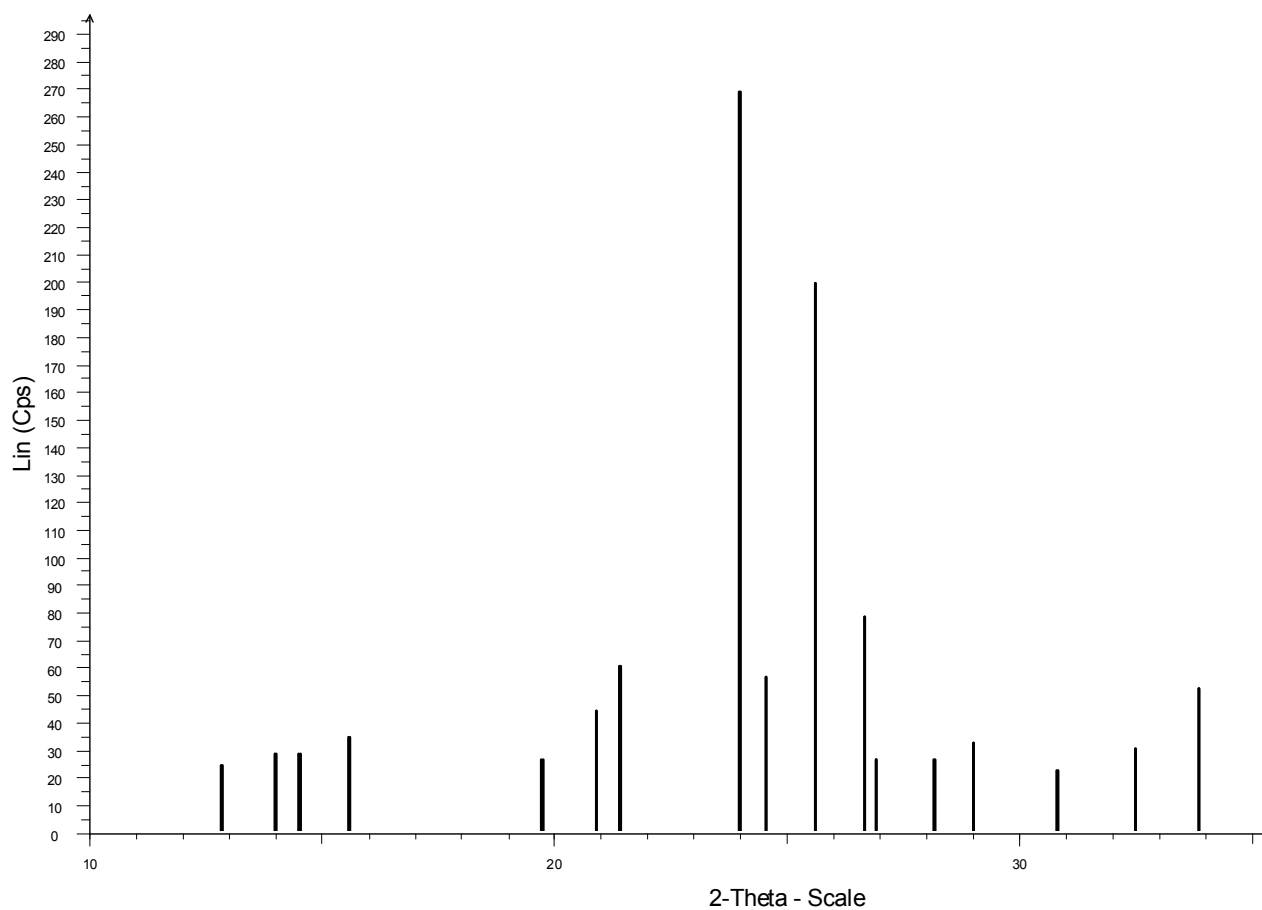


Рис. 3. Штрихрентгенограмма $\text{Na}_2\text{Mn}_3\text{Zr}(\text{MoO}_4)_6$

Рентгенофазовый анализ точек пересечения разрезов с учетом образования областей твердых растворов на сторонах треугольника, а также с учетом образовавшейся новой фазы показал, что триангуляция системы $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{-MnMoO}_4\text{-Zr}(\text{MoO}_4)_2$ имеет следующий вид (рис. 4). Восемь квазибинарных разрезов делят концентрационный треугольник на восемь более простых.

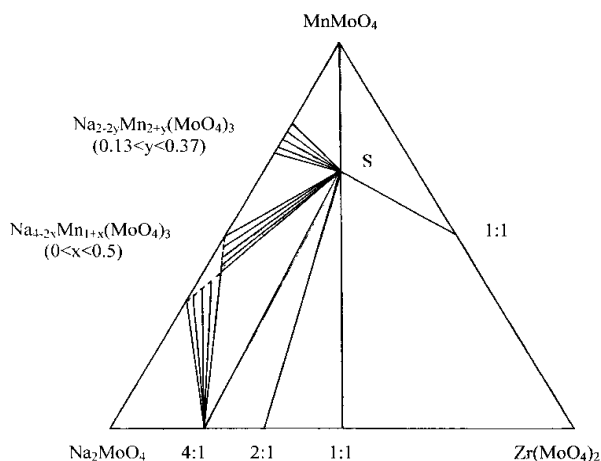


Рис. 4. Субсолидусная фазовая диаграмма системы $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{-MnMoO}_4\text{-Zr}(\text{MoO}_4)_2$ при 600-650°C (S- $\text{Na}_2\text{Mn}_3\text{Zr}(\text{MoO}_4)_6$)

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 11-08-00681а и проекта № 8.12 по Программе фундаментальных исследований Президиума РАН.

Библиография

1. Базаров Б.Г., Клевцова Р.Ф., Базарова Ж.Г. и др. Синтез и свойства сложнооксидных соединений состава $\text{M}_5\text{A}_{0,5}\text{Zr}_{1,5}(\text{MoO}_4)_6$ (M = K, Tl) // Журн. неорган. химии. – 2000. – Т. 45, № 9. – С. 1453–1456.
2. Базаров Б.Г., Базарова Ц.Т., Солодовников С.Ф. и др. Субсолидусное строение фазовых диаграмм систем $\text{M}_2\text{MoO}_4\text{-CdMoO}_4\text{-Zr}(\text{MoO}_4)_2$ (M=K, Tl) // Журн. неорган. химии. – 2001. – Т. 46, № 10. – С. 1751–1754.
3. Солодовников С.Ф., Солодовникова З.А., Клевцов П.В. и др. Исследование субсолидусной области системы $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{-MnMoO}_4$ // Журн. неорган. химии. – 1995. – Т. 40, № 2. – С. 305–311.
4. Цыренова Г.Д., Солодовников С.Ф., Павлова Н.Н. и др. Фазообразование в системах $\text{Cs}_2\text{MoO}_4\text{-MMoO}_4\text{-Zr}(\text{MoO}_4)_2$ (M = Mn, Mg, Co, Zn) и кристаллические структуры новых двойных молибдатов $\text{Cs}_2\text{MnZr}_2(\text{MoO}_4)_6$ и $\text{Cs}_2\text{MnZr}(\text{MoO}_4)_4$ // Журн. неорган. химии. – 2010. – Т. 55, №5. – С. 826–834.
5. Павлова Н.Н., Цыренова Г.Д. Новые двойные молибдаты $\text{MRMo}_3\text{O}_{12}$ (M = Mn, Mg; R = Zr, Hf) и кристаллическая структура $\text{MnZrMo}_3\text{O}_{12}$ // Тез. докл. XIX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. (25–30 сентября), Волгоград. – Волгоград: Изд-во ИУНЛ ВолгГТУ, 2011. – С. 491.
6. Клевцова Р.Ф., Базаров Б.Г., Глинская Л.А. и др. Тройной молибдат таллия-магния-циркония состава $\text{Tl}_5\text{Mg}_{0,5}\text{Zr}_{1,5}(\text{MoO}_4)_6$: синтез, кристаллическая структура, свойства // Журн. неорган. химии. – 2003. – Т. 48, № 9. – С. 1547–1550.
7. Клевцова Р.Ф., Васильев А.Д., Кожевникова Н.М. и др. Синтез и кристаллоструктурное исследование тройного молибдата $\text{NaMg}_3\text{RIn}(\text{MoO}_4)_5$ // Журн. структур. химии. – 1993. – Т. 34, № 5. – С. 147–152.

Bibliography

1. Bazarov B.G., Klevtsova R.F., Bazarova Zh.G. et al. Synthesis and Properties of Mixed Oxides $\text{M}_5\text{A}_{0,5}\text{Zr}_{1,5}(\text{MoO}_4)_6$ (M = K, Tl) // Russian Journal of Inorganic Chemistry. – 2000. – Vol. 45, N 9. – P. 1327–1330.
2. Bazarov B.G., Bazarova Zh.G., Solodovnikov S.F. et al. [Subsolidus Phase Relationships in the \$\text{M}_2\text{MoO}_4\text{-CdMoO}_4\text{-Zr}\(\text{MoO}_4\)_2\$ \(M = K, Tl\)](#) // Russian Journal of Inorganic Chemistry. – 2001. – Vol. 46, N 10. –P. 1751–1754.
3. Solodovnikov S.F., Solodovnikova Z.A., Klevtsov P.V. et al. The research of subsolidus area of the system $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{-MnMoO}_4$ // Russian Journal of Inorganic Chemistry. 1995. – Vol. 40, N 2. – P. 305–311.

4. *Tsyrenova G.D., Solodovnikov S.F., Pavlova N.N. et al.* [Phase Formation in Cs₂MoO₄-MMoO₄-Zr\(MoO₄\)₂ \(M = Mn, Mg, Co, Zn\) systems and crystal Structure of new double molybdates Cs₂MnZr₂\(MoO₄\)₆ and Cs₂MnZr\(MoO₄\)₄](#) // Russian Journal of Inorganic Chemistry. – 2010. – Vol. 55, N 5. – P. 771–779.
5. *Pavlova N.N., Tsyrenova G.D.* New double molybdates MRMo₃O₁₂ (M = Mn, Mg; R = Zr, Hf) and crystal structure of MnZrMo₃O₁₂ // Abstracts of the XIX Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry. (25-30 September), Volgograd. – Volgograd: IUNL VolgGTU, 2011. – P. 491.
6. *Klevtsova R.F., Bazarov B.G., Glinskaya L.A. et al.* Thallium Magnum Zirconium Molybdate Tl₅Mg_{0.5}Zr_{1.5}(MoO₄)₆: Synthesis, Crystal Structure, and Properties // Russian Journal of Inorganic Chemistry. – 2003. – Vol. 48, N 9. – P. 1410–1413.
7. *Klevtsova R.F., Vasilyev A.D., Kozhevnikova N.M. et al.* Synthesis and the study of crystal triple molybdate NaMg₃RIn(MoO₄)₅ // Journal of structural chemistry. – 1993. – Vol. 34, N 5. – P. 147–152.