

УДК 541.13.546.76:549.76

Химический синтез вольфрамата и молибдата свинца в расплавах трехкомпонентных взаимных систем

Кочкаров Ж. А., доктор химических наук, профессор
Кабардино-Балкарский государственный университет
Байсангурова А. А., кандидат химических наук, доцент
Бахаева Х.Ш., Аева М.Х., Абдулазиева А.А., магистры II курса
Чеченский государственный университет

Аннотация. Расчетно-экспериментальным методом, методом дифференциального термического анализа (ДТА) и РФА впервые изучены фазовые диаграммы трехкомпонентных взаимных систем Na , $\text{Pb} \parallel \text{Cl}$, WO_4 (MoO_4), выявлены характер химического взаимодействия компонентов, химические реакции взаимного обмена и комплексообразования и координаты двойных и тройных эвтектик (мол.%): 1) система Na , $\text{Pb} \parallel \text{Cl}$, WO_4 : e_6 , 487 °C, $91\text{PbCl}_2 + 9\text{PbWO}_4$; e_3 , 640 °C, $41\text{NaCl} + 20\text{PbWO}_4 + 39\text{Na}_2\text{WO}_4$ (двойная эвтектика на стабильном диагональном сечении $D - \text{PbWO}_4$); e_4 , 692 °C, $75\text{NaCl} + 25\text{PbWO}_4$ (двойная эвтектика на стабильном диагональном сечении $\text{NaCl} - \text{PbWO}_4$); E_1 , 600 °C, $12\text{NaCl} + 15\text{PbWO}_4 + 73\text{Na}_2\text{WO}_4$; E_2 , 630 °C, $52\text{NaCl} + 20\text{PbWO}_4 + 28\text{Na}_2\text{WO}_4$; E_3 , 398 °C, $27,5\text{NaCl} + 7,5\text{PbWO}_4 + 65\text{PbCl}_2$; 2) система Na , $\text{Pb} \parallel \text{Cl}$, MoO_4 : e_6 , 488 °C, $92\text{PbCl}_2 + 8\text{PbMoO}_4$; e_3 , 597 °C, $39\text{NaCl} + 22\text{PbMoO}_4 + 39\text{Na}_2\text{MoO}_4$ (двойная эвтектика на стабильном диагональном сечении $D - \text{PbMoO}_4$); e_4 , 675 °C, $73\text{NaCl} + 27\text{PbMoO}_4$ (двойная эвтектика на стабильном диагональном сечении); E_1 , 575 °C, $11\text{NaCl} + 25\text{PbMoO}_4 + 64\text{Na}_2\text{MoO}_4$; E_2 , 589 °C, $47\text{NaCl} + 20\text{PbMoO}_4 + 33\text{Na}_2\text{WO}_4$; E_3 , 395 °C, $27,5\text{NaCl} + 7,5\text{PbMoO}_4 + 65\text{PbCl}_2$.

ДТА определены удельные теплоты плавления эвтектических составов систем Na , $\text{Pb} \parallel \text{Cl}$, WO_4 (MoO_4) и показано, что они имеют высокие значения, что делает их перспективными материалами фазопереходных тепловых аккумуляторов. На основе выявленных химических реакций взаимного обмена проведен синтез вольфрамата и молибдата свинца и их идентификация РФА.

Ключевые слова: вольфраMAT свинца, молибдат свинца, химический синтез, расплавы, фазовые диаграммы, фазовые равновесия, двухкомпонентные системы, многокомпонентные системы.

DOI: 10.5281/zenodo.3271180

Анализ литературных данных показывает, что вольфраматы щелочноземельных металлов и некоторых d-элементов нашли широкое применение в качестве сцинтилляционных материалов, используемых в электромагнитных калориметрах Большого Адронного Коллайдера [1-3, 9]. Среди всех вольфрамов именно вольфраMAT свинца обладает наиболее оптимальными характеристиками, близкими к требованиям, предъявляемых к тяжелым сцинтилляционным материалам.

Монокристаллы вольфраматы свинца обладают высокой плотностью и радиационной стойкостью [2, 3, 9]. Поэтому в настоящее время они успешно применяются на Большом Адронном Коллайдере (LHC) [4, 5], а также в электромагнитном калориметре детектора PANDA [6].

В связи с этим разработка эффективных методов синтеза вольфрамов калия и свинца являются весьма актуальной задачей.

Твердофазный синтез вольфрамата свинца из оксидов свинца (II) и вольфрама (VI) [7-9] является весьма сложным, так как при температурах синтеза 1125- 1200°C давления насыщенных паров оксидов свинца (II) значительно больше, чем для WO_3 , в результате чего нарушается стехиометрия и получают разные составы вольфрамата свинца.

Именно поэтому разработка оптимальной технологии синтеза вольфрамата свинца и выращивания его монокристаллов в расплавах многокомпонентных взаимных систем представляют большой теоретический и практический интерес [10-11]

Целью работы является синтез молибдата и вольфрамата свинца в расплавах трехкомпонентных

взаимных систем Na , $\text{Pb} \parallel \text{Cl}$, WO_4 и Na , $\text{Pb} \parallel \text{Cl}$, MoO_4 .

Задачами исследования являются изучение фазовых равновесий, химизма, выявление координат двойных и тройных инвариантных точек в трехкомпонентных взаимных системах Na , $\text{Pb} \parallel \text{Cl}$, WO_4 и Na , $\text{Pb} \parallel \text{Cl}$, MoO_4 методами РФА и ДТА.

Фазовые диаграммы трехкомпонентных взаимных систем Na , $\text{Pb} \parallel \text{Cl}$, WO_4 и Na , $\text{Pb} \parallel \text{Cl}$, MoO_4 описывали априори аналитическими уравнениями. При этом использовали лицензионную программу «Аппроксимация фазовых равновесных состояний», разработанную в среде C++ Builder 6.0.

Для экспериментального изучения выбранных систем использовали дифференциальный термический анализ (ДТА). Температуру кристаллизации (плавления) каждого образца измеряли по два раза, разница между температурами кристаллизации и плавления была не более 3-4 °C, погрешность измерения температуры кристаллизации (плавления) составляла ± 2 °C, составы эвтектик определяли с абсолютной точностью $\pm 0,5\%$ для каждого компонента.

Квалификация исходных солей не ниже "х.ч.". Все составы выражены в молекулярных процентах (долях), а температура - в градусах Цельсия.

Удельную энтальпию плавления образца эвтектического состава определяли методом количественного ДТА. Идентификацию синтезированных образцов проводили РФА.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Фазовые диаграммы. Элементы ограничения трехкомпонентных взаимных систем Na , $\text{Pb} \parallel \text{Cl}$, WO_4 и

Na, Pb || Cl, MoO₄ (рис. 1, 2) являются простыми эвтектическими двухкомпонентными системами PbWO₄–Na₂WO₄(MoO₄), PbWO₄(MoO₄) – PbCl₂, NaCl–PbCl₂, а в двухкомпонентных системах NaCl–Na₂WO₄(MoO₄) образуются устойчивые соединения NaCl·Na₂WO₄(MoO₄) (D) конгруэнтного плавления.

ДТА фазовые диаграммы трехкомпонентных взаимных систем Na, Pb || Cl, WO₄ и Na, Pb || Cl, MoO₄ (рис.1, 2) подвергали триангуляции путем выявления стабильных сечений. Для этого на сечении выбирали составы двух крайних точек и прописывали термограммы этих образцов. На стабильных триангулирующих сечениях температуры вторичных кристаллизации должны совпадать. Таким образом выявляли стабильные диагональные NaCl–PbWO₄(MoO₄) и адиагональные PbWO₄ – NaCl·Na₂WO₄(MoO₄) сечения, на фазовых диаграммах которых определяли координаты двойных эвтектик (табл.2, 3). Противлежащие сечения являются метастабильными, определяющими направление протекания химических реакций.

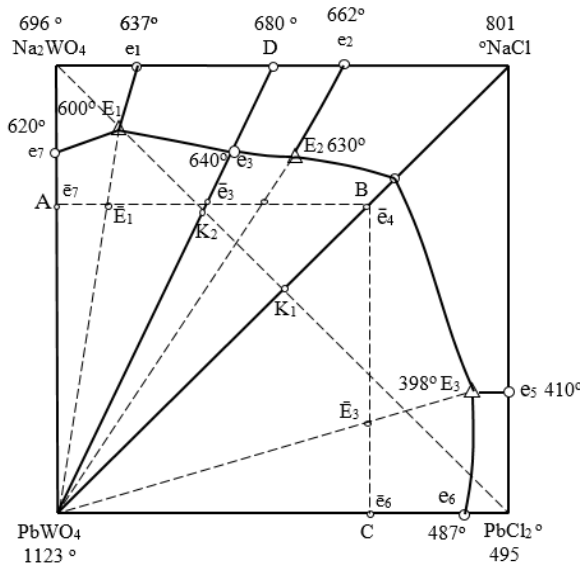


Рис. 1. Трехкомпонентная взаимная система Na, Pb || Cl, WO₄ и схема расположения изученных политермических разрезов А–В, В–С, PbWO₄–E₁–E₂, PbWO₄–E₂–E₂ и PbWO₄–E₃–E₃ (пунктирные линии).

По результатам триангуляции делали вывод о том, что трехкомпонентные взаимные системы Na,

Таблица 1. Координаты двойных и тройных эвтектик системы Na, Pb || Cl, WO₄ и их теплоты плавления.

Эвтектика	Состав, мол. %				ΔH _{пл} , Дж/г	t _{пл} , °C
	NaCl	Na ₂ WO ₄	PbWO ₄	PbCl ₂		
e ₁	-	80	20	-	-	620
e ₂	19	81	-	-	-	637
e ₃	64	36	-	-	-	662
e ₄	28,4	-	-	71,6	-	410
e ₅	-	-	8	92	-	487
e ₆	41	39	20	-	-	640
e ₇	75	-	25	-	-	692
E ₁	12	73	15	-	350	600
E ₂	52	28	20	-	450	634
E ₃	27,5	-	7,5	65	360	398

Pb || Cl, WO₄ и Na, Pb || Cl, MoO₄ (рис.1, 2) являются необратимо взаимными диагонально-адиагонального типа. В соответствии с этим они характеризуется следующими химическими реакциями взаимного обмена и комплексобразования:

- в точке полной конверсии K₁(рис.1):
Na₂WO₄ + PbCl₂ = PbWO₄ + NaCl (1);
- в точке конверсии K₂(рис.1):
Na₂WO₄ + PbCl₂ = PbWO₄ + NaCl·Na₂WO₄;
- в точке полной конверсии K₁(рис.2):
Na₂MoO₄ + PbCl₂ = PbMoO₄ + NaCl (2);
- в точке полной конверсии K₂(рис.2):
Na₂MoO₄ + PbCl₂ = PbMoO₄ + NaCl·Na₂MoO₄.

Соответственно выявленные сечения триангулируют фазовые диаграммы трехкомпонентных взаимных систем Na, Pb || Cl, WO₄ и Na, Pb || Cl, MoO₄ (рис.1,2) на стабильные подсистемы PbWO₄(MoO₄)–Na₂WO₄(MoO₄)–D, PbWO₄(MoO₄)–NaCl–D и PbWO₄(MoO₄)–NaCl–PbCl₂, в каждой из которых формируется тройная эвтектика в результате трансформации двойных эвтектик. Таким образом, априори определяемое древо кристаллизации трехкомпонентных взаимных систем Na, Pb || Cl, WO₄ и Na, Pb || Cl, MoO₄ характеризуется тремя тройными эвтектиками (табл.1-4).

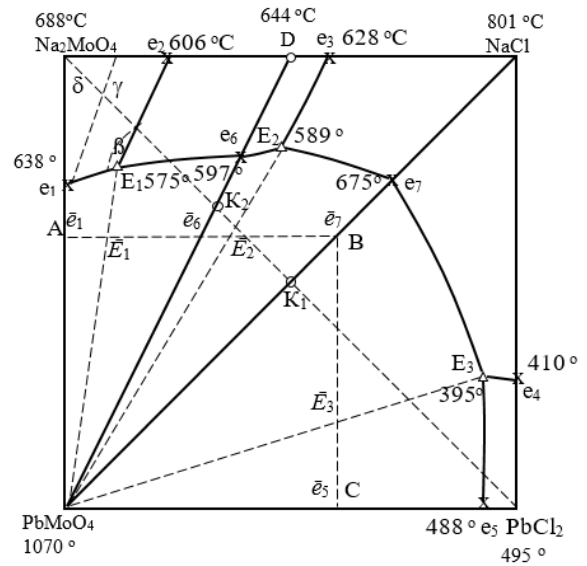


Рис. 1. Трехкомпонентная взаимная система Na, Pb || Cl, MoO₄ и схема расположения политермических разрезов А–В, В–С, PbMoO₄–E₁–E₂, PbMoO₄–E₂–E₂ и PbMoO₄–E₃–E₃ (пунктирные линии).

Таблица 2. Расчетные и экспериментальные координаты тройных эвтектик

Компоненты системы	Температура, °C; состав, мол. %			ДТА
	уравнения второго порядка		линейная модель плоскость	
	$\Delta_{ij}^* = 0$	$\Delta_{ij}^* \neq 0$		
$t(E_1)$: NaCl Na ₂ WO ₄ PbWO ₄	615 10 74 16	610 12 72 16	605 10 75 15	600 12 73 15
$t(E_2)$: NaCl Na ₂ WO ₄ PbWO ₄	620 55 25 20	630 52 26 22	620 52 27 21	634 52 28 20
$t(E_3)$: NaCl PbCl ₂ PbWO ₄	383 30 6,0 64	380 29 8,0 63	395 30 5,0 65	398 27,5 7,5 65

Δ_{ij}^* - отклонение поверхности ликвидуса от плоскости по линии, соединяющей двойные эвтектики.

Таблица 3. Координаты двойных и тройных эвтектик системы Na,Pb || Cl, MoO₄ и их теплоты плавления.

Эвтектика	Состав, мол. %				$\Delta H_{пл}$, Дж/г	$t_{пл}$, °C
	NaCl	Na ₂ MoO ₄	PbMoO ₄	PbCl ₂		
e_1	23	77	-	-	-	606
e_2	59	41	-	-	-	628
e_3	39	39	22	-	-	597
e_4	73	-	27	-	-	675
e_5	28,4	-	-	71,6	-	410
e_6	-	-	8	92	-	488
e_7	-	71	29	-	-	638
E_1	11	64	25	-	370	575
E_2	47	33	20	-	490	589
E_3	27,5	-	7,5	65	400	395

Таблица 4. Расчетные и экспериментальные координаты тройных эвтектик

Компоненты системы	Температура, °C; состав, мол. %			ДТА
	уравнения второго порядка		линейная модель плоскость	
	$\Delta_{ij}^* = 0$	$\Delta_{ij}^* \neq 0$		
$t(E_1)$: NaCl Na ₂ MoO ₄ PbMoO ₄	585 10 67 23	580 12 62 26	587 9 66 25	575 11 64 25
$t(E_2)$: NaCl Na ₂ MoO ₄ PbMoO ₄	590 45 35 20	595 48 32 20	585 50 31 19	589 47 33 20
$t(E_3)$: NaCl PbCl ₂ PbMoO ₄	398 31 7,0 62	400 29 6,0 65	400 28 7,0 65	395 27,5 7,5 65

Δ_{ij}^* - отклонение поверхности ликвидуса от плоскости по линии, соединяющей двойные эвтектики.

Химический синтез вольфрамата и молибдата свинца. В соответствии с выявленными уравнениями реакции (1, 2) исходные компоненты, взятые в эквивалентных количествах, смешивали и тщательно перетирали в ступке, загружали в платиновый тигель и опускали в шахтную печь, температуру в которой поднимали постепенно до 780 °C и выдерживали 1 час. Расплав выливали на стальную подложку и после охлаждения тщательно перетирали в ступке и отмывали PbWO₄ (PbMoO₄) от шлака

(NaCl) в горячей воде в течение 20 минут, затем отфильтровывали промывая водой. Полученный порошок PbWO₄(PbMoO₄) просушивали при 300 °C, а затем прокаливали при 500 °C.

Рентгенофазовый анализ полученных образцов показал, что они не содержат примесей. Выход составил 98-99 %.

ВЫВОДЫ

Расчетно-экспериментальным методом, методами ДТА и РФА впервые изучены трехкомпонентные

необратимо взаимные системы Na,Pb || Cl,WO₄ (MoO₄) диагонально-адиагонального типа. ДТА выявлены триангулирующие систему сечения и стабильные симплексы. ДТА определены координаты эвтектик (состав, температура) каждого симплекса и их энтальпии плавления.

Количественным ДТА определены теплоты плавления эвтектических составов. Показано, что низкоплавкие эвтектические составы обладают высокими теплотами плавления и могут быть использованы в

качестве рабочих тел тепловых аккумуляторов и расплавленных электролитов химических источников тока.

На основе триангулирующих сечений в системах Na,Pb || Cl,WO₄(MoO₄) выявлены химические реакции взаимного обмена и комплексобразования, в соответствие с которыми в расплаве синтезированы вольфрамат и молибдат свинца, образцы которых идентифицированы РФА.

Литература:

1. A. Borisevich, V. Dormenev, J. Houzvicka, M. Korjik, R.W. Novotny. New Start of Lead Tungstate Crystal Production for High-Energy Physics Experiments // IEEE Transactions on Nuclear Science. – 2016. – Vol. 63. – 569-573.
2. M. Nikl. Wide Band Gap Scintillation Materials: Progress in the Technology and Material Understanding // Phys. Stat. Sol. A. – 2000. – Vol. 178. – 595-620.
3. A.A. Annenkov, M.V. Korzhik, P. Lecoq. Lead tungstate scintillation material // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A. – 2002. – Vol. 490. – 30-50.
4. A. Breskin, R. Voss (Eds.). The CERN Large Hadron Collider: Accelerator and Experiments. Vol. 1–2. CERN, Geneva. – 2009.
5. Кочкаров Ж.А., Сокурова З.А. Синтез вольфрамата и оксидных вольфрамовых бронз свинца в расплавах многокомпонентных систем // Изв. Даг. гос. пед. ун. Ест. науки. 2016. Т. 10. № 3. С. 20.
6. Кочкаров Ж.А., Сокурова З.А. Поиск оптимальных условий синтеза оксидных вольфрамовых бронз в расплавах многокомпонентных систем // Изв. Даг. гос. пед. ун. Ест. науки. 2016. Т.10. № 3. С. 26.
7. Кочкаров Ж.А., Сокурова З.А. Синтез молибдата свинца в расплавах многокомпонентных систем // Изв. Даг. гос. пед. ун. Ест. науки. 2016. Т.10. №2. С.5-9.
8. Кочкаров Ж.А., Сокурова З.А. Бабаева Л.З Фазовые равновесия и синтез в четырехкомпонентных взаимных системах Na, K, Pb// SO₄, WO₄; Na, K, Pb// SO₄, MoO₄// Изв. Даг. гос. пед. ун. Ест. Науки. 2016. V.10. №4. P.12-18.
9. Байсангурова А.А., Гасаналиев А.М., Маглаев Дж.З., Гаматаева Б.Ю. Термический анализ системы Na₂Cr₂O₇ – WO₃//Материалы Vмеждународной конференции. Горное,нефтяное,геологическое и геоэкологическое образование в XXI веке.10-16октября 2010г. Москва.Российский университет дружбы народов..
10. Байсангурова А.А., Гасаналиев А.М., Маглаев Дж.З., Гаматаева Б.Ю. Продукты изоморфизма и комплексобразования в системе Na₂O-CrO₃-WO₃// ISSN1995-06775 Научный журнал. Естественные и точные науки Известия. ДГПУ №1. 12-17с. 2009. Махачкала
11. Байсангурова А.А., Гасаналиев А.М., Гаматаева Б.Ю., Маглаев Дж.З.// ISSN1684-2626 Естественные и технические науки. Москва: 2008 . № 6, 216-225с.