

УДК 541.13.546.76:549.76

## Синтез оксидных вольфрамовых бронз в ионных расплавах Na, K // Cl, BO<sub>2</sub>, CO<sub>3</sub> методом дифференциального термического анализа

Байсангурова Айшат Алаудиновна, доцент  
Чеченский государственный университет  
Кочкаров Жамал Ахматович, профессор  
Кабардино-Балкарский государственный университет  
Хазбулатова Р.В., Баширова П.А., Бахмадова З.Х., Асхабова З.У., магистры II курса  
Чеченский государственный университет

**Аннотация.** Целью работы является изучение фазовой диаграммы четырехкомпонентной взаимной системы Na, K // Cl, BO<sub>2</sub>, CO<sub>3</sub> методом дифференциального термического анализа и синтез оксидных вольфрамовых бронз в ионных расплавах указанной системы. Впервые изучена топология четырехкомпонентной взаимной системы Na, K // Cl, BO<sub>2</sub>, CO<sub>3</sub>, путем триангуляции ее фазовой диаграммы на симплексы и выявления основных доминирующих химических реакций взаимного обмена. Методом дифференциального термического анализа впервые изучена фазовая диаграмма стабильного пентагона NaBO<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-KBO<sub>2</sub>-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-KCl четырехкомпонентной взаимной системы Na, K // Cl, BO<sub>2</sub>, CO<sub>3</sub>.

**Ключевые слова:** Дифференциальный термический анализ, фазовые диаграммы, взаимные системы, метабораты, синтез, симплексы, доминирующие химические реакции, ионные расплавы, стабильный пентагон.

## Synthesis of oxide tungsten bronzes in Na, K // Cl ion meltives // Cl, BO<sub>2</sub>, CO<sub>3</sub> by the differential term analysis method

Baysangurova Aishat Alaudinovna, Associate Professor  
Chechen State University  
Kochkarov Zhamal Akhmatovich, Professor  
Kabardino-Balkarian State University  
Khazbulatova R.V., Bashirova P.A., Bakhmadova Z.Kh., Askhabov Z.U., 2nd year Masters  
Chechen State University

**Annotation.** The aim of the work is to study the phase diagram of the four-component reciprocal system Na, K // Cl, BO<sub>2</sub>, CO<sub>3</sub> by the method of differential thermal analysis and the synthesis of oxide tungsten bronzes in ionic melts of the indicated system. The topology of the four-component reciprocal system Na, K // Cl, BO<sub>2</sub>, CO<sub>3</sub> was studied for the first time by triangulating its phase diagram into simplices and identifying the main dominant chemical exchange reactions. The phase diagram of the stable NaBO<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-KBO<sub>2</sub>-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-KCl pentatope of the four-component reciprocal system Na, K // Cl, BO<sub>2</sub>, CO<sub>3</sub> was studied by differential thermal analysis for the first time.

**Keywords:** Differential thermal analysis, phase diagrams, reciprocal systems, metaborates, synthesis, simplices, dominant chemical reactions, ionic melts, stable pentatop.

**DOI:** 10.5281/zenodo.3363958

В ходе реализация поставленной цели решались следующие задачи: 1. Триангуляция фазовой диаграммы четырехкомпонентной взаимной системы Na, K // Cl, BO<sub>2</sub>, CO<sub>3</sub> на стабильные симплексы.

2. Выявление основных химических реакций взаимного обмена.

3. Экспериментальное изучение фазовой диаграммы четырехкомпонентной взаимной системы Na, K // Cl, BO<sub>2</sub>, CO<sub>3</sub>.

4. Выявление возможности синтеза оксидных вольфрамовых бронз в ионных расплавах четырехкомпонентной взаимной системы Na, K // Cl, BO<sub>2</sub>, CO<sub>3</sub>.

Впервые изучена топология четырехкомпонентной взаимной системы Na, K // Cl, BO<sub>2</sub>, CO<sub>3</sub>, путем триангуляции ее фазовой диаграммы на симплексы и выявления основных доминирующих химических реакций взаимного обмена. Показано, что в четырехкомпонентной взаимной системе Na, K //

Cl, BO<sub>2</sub>, CO<sub>3</sub> непрерывные ряды твердых растворов на основе метаборатов натрия и калия Na<sub>x</sub>K<sub>1-x</sub>BO<sub>2</sub>, карбонатов натрия и калия

Na<sub>x</sub>K<sub>1-x</sub>CO<sub>3</sub> устойчивы и не распадаются с образованием эвтектики.

Методом дифференциального термического анализа впервые изучена фазовая диаграмма стабильного пентагона NaBO<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-KBO<sub>2</sub>-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-KCl четырехкомпонентной взаимной системы Na, K // Cl, BO<sub>2</sub>, CO<sub>3</sub>. Показано, что расплавы четырехкомпонентной взаимной системы Na, K // Cl, BO<sub>2</sub>, CO<sub>3</sub> можно использовать в качестве сред для синтеза оксидных вольфрамовых бронз. Синтезированные образцы представляли из себя блестящие синие кристаллы состава: Na<sub>0,3</sub>WO<sub>3</sub>, Na<sub>0,4</sub>WO<sub>3</sub>, Na<sub>0,35</sub>WO<sub>3</sub>, Na<sub>0,45</sub>WO<sub>3</sub>. На основе выявленного низкоплавкого эвтектического состава может быть разработана технология синтеза оксидных вольфрамовых бронз.

Практический интерес представляет синтез оксидных вольфрамовых бронз (ОВБ) щелочных металлов в расплавах метаборатов, карбонатов, хроматов и галогенидов щелочных металлов [1], широко используемых в качестве электрохромных индикаторов, дисплеев, оптических модуляторов – «умных окон», проявляющих высокую коррозионную стойкость, термостабильность в широком диапазоне температур, металлическую и полупроводниковую п-типа электрическую проводимость.

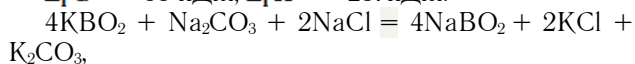
#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В результате триангуляции фазовой диаграммы четырехкомпонентной взаимной системы Na, K // Cl, VO<sub>2</sub>, CO<sub>3</sub> методом графов [2] получены следующие симплексы триангуляции: 1) пятивершинник NaVO<sub>2</sub>–Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>–KVO<sub>2</sub>–K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>–KCl; 2) четырехкомпонентная система NaCl–NaVO<sub>2</sub>–Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>–KCl и внутреннее сечение NaVO<sub>2</sub>–Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>–KCl.

Трехкомпонентная NaVO<sub>2</sub>–Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>–KCl и четырехкомпонентная NaCl–NaVO<sub>2</sub>–Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>–KCl системы изучены нами ранее ДТА [3], в них выявлены тройная эвтектика E<sub>5</sub> и четверная эвтектика E' соответственно. В четырехкомпонентной взаимной системе Na, K // Cl, VO<sub>2</sub>, CO<sub>3</sub> методом конверсии [3] выявлены химические реакции взаимного обмена:



$$\Delta_f G^\circ = -58 \text{ кДж}, \Delta_f H^\circ = -237 \text{ кДж}.$$

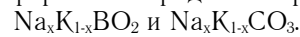


$$\Delta_f G^\circ = -37.5 \text{ кДж}, \Delta_f H^\circ = -369 \text{ кДж}.$$

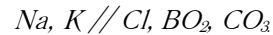
Для изучения фазовой диаграммы пятивершинника NaVO<sub>2</sub>–KVO<sub>2</sub>–Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>–K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>–KCl, в соответствии с правилами проекционно-термографического метода [4], в объеме кристаллизации хлорида калия выбирали двухмерное сечение ABCD, расположенное параллельно плоскости трехкомпонентной взаимной системы Na, K // VO<sub>2</sub>, CO<sub>3</sub>. На данном двухмерном сечении отражаются двойные эвтектики  $\bar{e}_2, \bar{e}_3, \bar{e}_5, \bar{e}_8$ , тройные эвтектики  $\bar{E}_4, \bar{E}_5$ , линия  $\bar{E}_4$ – $\bar{E}_5$  пересечения поверхностей двойных твердых растворов на основе метаборатов (TR<sub>1</sub>) и карбонатов (TR<sub>2</sub>) натрия и калия. В выбранном сечении изучали политермические разрезы В–1, В–2, В–3, В–4, В–5, позволившие определить устойчивость двойных твердых растворов на основе карбонатов и метаборатов натрия, калия, а также положение моновариантной линии  $\bar{E}_4$ – $\bar{E}_5$  в проекции на выбранное сечение ABCD. Положение моновариантной линии E<sub>4</sub>–E<sub>5</sub> в пятивершиннике определяли изучени-

ем политермических разрезов KCl–3 и KCl–5 по пересечению кривой плавления хлорида калия с границей «линзообразной» четырехфазной области Ж+KCl+TR<sub>1</sub>+TR<sub>2</sub>.

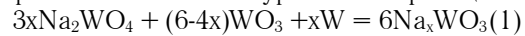
Таким образом, в пятивершиннике четверная эвтектика отсутствует. Это значит, что четверная взаимная система Na, K // Cl, VO<sub>2</sub>, CO<sub>3</sub> характеризуется единственной четверной эвтектикой E', найденной в системе NaCl–NaVO<sub>2</sub>–Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>–KCl, устойчивыми непрерывными рядами твердых растворов



*Химический синтез оксидных вольфрамовых бронз щелочных металлов в расплавах четырехкомпонентной взаимной системы*



Низкоплавкий четверной эвтектический состав E' использовали в качестве электролита для синтеза оксидных вольфрамовых бронз натрия. Для этого в исходный образец эвтектического состава четырехкомпонентной системы NaCl–NaVO<sub>2</sub>–Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>–KCl (табл.) вводили рассчитанные количества порошков вольфрама, оксида вольфрама (VI) и вольфрамата натрия в соответствии с уравнением реакции:



Полученную смесь тщательно перемешивали в ступке, затем высушивали при температуре 150–200 °С. Далее шихту переносили в тигель, опускали в шахтную печь и нагревали до температуры плавления. Расплав выдерживали при данной температуре до 30–45 мин. Затем расплав выливали в кювету из нержавеющей стали, а после охлаждения тщательно перетирали в ступке и переносили в кипящую дистиллированную воду для отмывания бронзы от солей. После отделения от фильтрата бронзы высушивали при 100 °С, взвешивали и определяли выход продукта. Полученный образец представлял из себя блестящие кристаллы синего цвета, состава: Na<sub>0.3</sub>WO<sub>3</sub>, Na<sub>0.4</sub>WO<sub>3</sub>, Na<sub>0.35</sub>WO<sub>3</sub>, Na<sub>0.45</sub>WO<sub>3</sub>. Выход продукта синтеза составил 96%.

#### ЗАЛЮЧЕНИЕ

Изучена топология четырехкомпонентной взаимной системы Na, K // Cl, VO<sub>2</sub>, CO<sub>3</sub>. Показано, что в системе образуется только одна четверная эвтектика, вследствие устойчивости двойных твердых растворов Na<sub>x</sub>K<sub>1-x</sub>VO<sub>2</sub> и Na<sub>x</sub>K<sub>1-x</sub>CO<sub>3</sub>. На основе низкоплавкого эвтектического состава может быть разработана технология синтеза оксидных вольфрамовых бронз.

#### Литература:

1. Кочкаров Ж.А., Сокурова З.А. // Изв. Даг. гос. пед. университета. Ест. науки. 2016. Т.10. № 3. С. 26.
2. Байсангурова А.А., Гасаналиев А.М., Гаматаева Б.Ю., Маглаев Дж.З. // ISSN1684-2626 Естественные и технические науки. Москва: 2008. № 6, 216–225с.
3. Посыпайко В.И., Трунин А.С. Прогнозирование химического взаимодействия в системах из многих компонентов. - М.: Наука, 1984. 216 с.
4. Кочкаров Ж.А., Хубаева М.В. // Журн. неорганической химии. 2011. Т.56. №2. С.321.