



Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2025. Т. 25, вып. 4. С. 406–415

Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology, 2025, vol. 25, iss. 4, pp. 406–415

<https://ichbe.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1816-9775-2025-25-4-406-415>, EDN: OKRRZD

Научная статья

УДК 541.123.3+543.572.3+544.123



Трёхкомпонентная взаимная система из фторидов и вольфраматов натрия и стронция

А. А. Матвеев[✉], И. К. Гаркушин, М. А. Сухаренко

Самарский государственный технический университет, Россия, 443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, д. 244

Матвеев Андрей Александрович, аспирант, matveevaa.97@mail.ru, <https://orcid.org/0009-0008-7755-0154>

Гаркушин Иван Кириллович, доктор химических наук, профессор кафедры общей и неорганической химии, gik49@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0001-6038-8519>

Сухаренко Мария Александровна, кандидат химических наук, доцент кафедры общей и неорганической химии, sukharenko_maria@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8406-4268>

Аннотация. В работе приведено теоретическое и экспериментальное исследование трёхкомпонентной взаимной системы $\text{Na}^+,\text{Sr}^{2+} \parallel \text{F},\text{WO}_4^{2-}$. В теоретической части проведено геометрическое моделирование фазового комплекса. Термодинамическим методом, согласно закону Гесса, подтвержден вариант разбиения с тремя фазовыми треугольниками $\text{NaF} - \text{SrF}_2 - \text{SrWO}_4$, $\text{NaF} - 2\text{NaF}\text{-Na}_2\text{WO}_4 - \text{SrWO}_4$, $2\text{NaF}\text{-Na}_2\text{WO}_4 - \text{SrWO}_4 - \text{Na}_2\text{WO}_4$. В соответствии с выбранным вариантом разбиения проведено моделирование вариантов ликвидусов трёхкомпонентной взаимной системы $\text{Na}^+,\text{Sr}^{2+} \parallel \text{F},\text{WO}_4^{2-}$. Экспериментально разбиение подтверждено методом рентгенофазового анализа смеси 50 экв% Na_2WO_4 и 50 экв% SrF_2 , отвечающей точке полной конверсии. Описаны основные реакции химического взаимодействия для смесей, отвечающих точкам эквивалентности. Дифференциальным термическим анализом, а также рентгенофазовым анализом и термогравиметрией изучена серия полигермических разрезов, из которых определены направления на три точки нонвариантных равновесий и координаты (состав и температура) тройных эвтектика и двух перитектик. Точки нонвариантных равновесий расположены в фазовых треугольниках $2\text{NaF}\text{-Na}_2\text{WO}_4 - \text{SrWO}_4 - \text{Na}_2\text{WO}_4$ и $2\text{NaF}\text{-Na}_2\text{WO}_4 - \text{SrWO}_4 - \text{NaF}$. Рассмотренный фазовый комплекс трёхкомпонентной взаимной системы $\text{Na}^+,\text{Sr}^{2+} \parallel \text{F},\text{WO}_4^{2-}$ представлен пятью полями кристаллизации – фторидов натрия и стронция, вольфрамата стронция, соединения $2\text{NaF}\text{-Na}_2\text{WO}_4$ инконгруэнтного плавления и вольфрамата натрия. Теоретическое и экспериментальное рассмотрение трёхкомпонентной взаимной системы $\text{Na}^+,\text{Sr}^{2+} \parallel \text{F},\text{WO}_4^{2-}$ показало, что доминирующее поле кристаллизации принадлежит вольфрамату стронция как более тугоплавкому компоненту. Минимальное поле кристаллизации принадлежит вольфрамату натрия. Уточнено древо фаз системы и данные по температурам плавления и составам точек нонвариантных равновесий по сравнению с полученными ранее данными по системе.

Ключевые слова: система, фазовый комплекс, ликвидус, эвтектика, перитектика, химическое взаимодействие

Благодарности. Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № FSSE-2023-0003) в рамках государственного задания Самарского государственного технического университета.

Для цитирования: Матвеев А. А., Гаркушин И. К., Сухаренко М. А. Трёхкомпонентная взаимная система из фторидов и вольфраматов натрия и стронция // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2025. Т. 25, вып. 4. С. 406–415. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2025-25-4-406-415>, EDN: OKRRZD

Статья опубликована на условиях лицензии Creative Commons Attribution 4.0 International (CC-BY 4.0)

Article

A three-component reverse system of sodium and strontium fluorides and toluomates

А. А. Matveyev[✉], И. К. Garkushin, М. А. Sukharensko

Samara State Technical University, 244 Molodogvardeiskay St., Samara 443100, Russia

Andrey A. Matveyev, matveevaa.97@mail.ru, <https://orcid.org/0009-0008-7755-0154>

Ivan K. Garkushin, gik49@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0001-6038-8519>

Maria A. Suharenko, sukharenko_maria@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8406-4268>

Abstract. The paper presents a theoretical and experimental study of the three-component mutual system $\text{Na}^+,\text{Sr}^{2+} \parallel \text{F},\text{WO}_4^{2-}$. In the theoretical part, geometric modeling of phase complex is carried out. The thermodynamic method, according to Hess's law, confirmed the partition variant with three phase triangles $\text{NaF} - \text{SrF}_2 - \text{SrWO}_4$, $\text{NaF} - 2\text{NaF}\text{-Na}_2\text{WO}_4 - \text{SrWO}_4$, $2\text{NaF}\text{-Na}_2\text{WO}_4 - \text{SrWO}_4 - \text{Na}_2\text{WO}_4$. In accordance with the chosen partition option, the simulation of the liquidus variants of the three-component mutual system $\text{Na}^+,\text{Sr}^{2+} \parallel \text{F},\text{WO}_4^{2-}$ has been carried



out. The separation has been experimentally confirmed by X-ray phase analysis of a mixture of 50 eq% Na_2WO_4 and 50 eq% SrF_2 corresponding to the full conversion point. The main reactions of chemical interaction for mixtures corresponding to equivalence points are described. A series of polythermal sections has been studied by differential thermal analysis, as well as X-ray phase analysis and thermogravimetry, from which the directions to three points of non-invariant equilibria and the coordinates (composition and temperature) of the triple eutectic and two peritectic have been determined. The points of non-invariant equilibria are located in the phase triangles $2\text{NaF} \cdot \text{Na}_2\text{WO}_4 - \text{SrWO}_4 - \text{Na}_2\text{WO}_4$ and $2\text{NaF} \cdot \text{Na}_2\text{WO}_4 - \text{SrWO}_4 - \text{NaF}$. The considered phase complex of the three-component mutual system $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} \parallel \text{F}^-, \text{WO}_4^{2-}$ is represented by five crystallization fields – sodium and strontium fluorides, strontium tungstate, $2\text{NaF} \cdot \text{Na}_2\text{WO}_4$ compounds of incongruent melting and sodium tungstate. Theoretical and experimental consideration of the three-component mutual system $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} \parallel \text{F}^-, \text{WO}_4^{2-}$ showed that the dominant crystallization field belongs to strontium tungstate as a more refractory component. The minimum crystallization field belongs to sodium tungstate. The system's phase tree and data on melting temperatures and compositions of non-standard equilibrium points have been refined in comparison with the previously obtained data on the system.

Keywords: system, phase complex, liquidus, eutectic, peritectic, chemical interaction

Acknowledgments. The work was carried out with the financial support of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (topic no. FSSE-2023-0003) as part of the state assignment of Samara State Technical University.

For citation: Matveev A. A., Garkushin I. K., Sukharensko M. A. A three-component reverse system of sodium and strontium fluorides and toluo-
mates. *Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology*, 2025, vol. 25, iss. 4, pp. 406–415 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2025-25-4-406-415>, EDN: OKRRZD

This is an open access article distributed under the terms of Creative Commons Attribution 4.0 International License (CC-BY 4.0)

Введение

Вольфраматы щелочных и щелочноземельных металлов широко используются в качестве монокристаллов в лазерной технике и как люминесцентные материалы [1]. При этом кристаллы вольфрамата стронция являются наиболее технологичными, так как имеют близкие к рекордным характеристикам эффекты вынужденного комбинационного рассеяния [2]. Получают монокристаллы вольфрамата стронция различными методами [3–6], в том числе используя информацию по фазовым диаграммам систем из двух и более компонентов, включающих вольфраматы и галогениды щелочных и щелочноземельных элементов. Фазовые диаграммы показывают взаимную

растворимость солей и химическое взаимодействие в невзаимных и взаимных солевых системах.

Целью данной работы является изучение физико-химического взаимодействия в трехкомпонентной взаимной системе из фторидов и вольфраматов натрия и стронция.

Материалы и методы

Трёхкомпонентная взаимная система $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} \parallel \text{F}^-, \text{WO}_4^{2-}$ состоит из четырёх индивидуальных веществ, термические и термодинамические свойства которых приведены в табл. 1 и на рис. 1 [7, 8]. Квадрат составов включает четыре двухкомпонентные системы, три из которых изучены ранее [9–15].

Таблица 1 / Table 1

Термические и термодинамические свойства индивидуальных веществ [7, 8]
Thermal and thermodynamic properties of individual substances [7, 8]

Вещество / Substance	$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C} / T_{\text{мelt}}, ^\circ\text{C} /$	$T_{\text{фп}}, ^\circ\text{C} / T_{\text{fp}}, ^\circ\text{C} /$	$\Delta_f H^\circ_{298}, \text{кДж/моль} / \text{kJ/mol}$	$\Delta_f G^\circ_{298}, \text{кДж/моль} / \text{kJ/mol}$
NaF	996	–	−572,831	−542,572
Na_2WO_4	696	$\beta \rightarrow \gamma$ 585	−1547,661	−1433,099
		$\alpha \rightarrow \beta$ 573		
		–		
SrF_2	1477	–	−1220,891	−1168,335
SrWO_4	1535	–	−1635,015	−1527,578
$\text{Na}_4\text{F}_2\text{WO}_4$ (D_u)	693	–	−2693,323*	−2518,243*

Примечание. * – рассчитано по аддитивности.

Note. * – calculated by additivity.

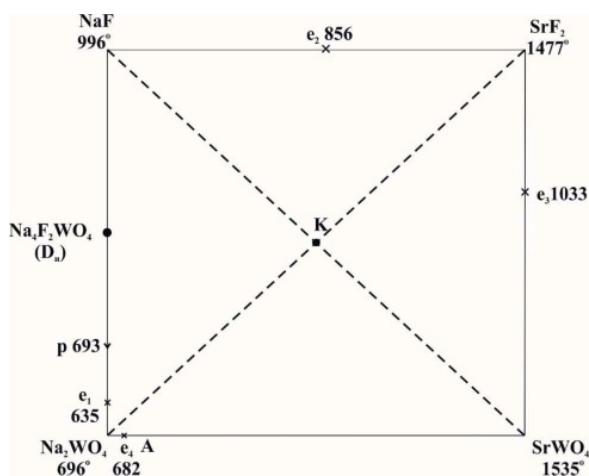


Рис. 1. Квадрат составов системы $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} \parallel \text{F}^-, \text{WO}_4^{2-}$

Fig. 1. The square of the system compositions
 $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} \parallel \text{F}^-, \text{WO}_4^{2-}$

Система $\text{NaF}-\text{Na}_2\text{WO}_4$ [9]. В системе образуется эвтектика (e_1) при температуре 632°C и 89,5 экв.%, Na_2WO_4 и перитектика (p_1) при температуре 690°C и 72,5 экв.%. Na_2WO_4 отвечает инконгруэнтному плавлению соединения $2\text{NaF}\cdot\text{Na}_2\text{WO}_4$.

Система $\text{NaF}-\text{SrF}_2$ [10]. Отмечено образование эвтектики (e_2) при температуре 858°C и 49,5 экв.% SrF_2 .

Система $\text{Na}_2\text{WO}_4-\text{SrWO}_4$ [11–13]. В системе образуется эвтектика (e_3) при 685°C из 2,0% экв. SrWO_4 .

Система $\text{SrF}_2-\text{SrWO}_4$. Система не исследована из-за высоких температур плавления исходных веществ, в теоретической части работы проведена приближенная оценка координат эвтектики с использованием данных литературы по изученным аналогичным системам $\text{CaF}_2-\text{CaWO}_4$ [13, 14] и $\text{BaF}_2-\text{BaWO}_4$ [14, 15].

В работе применены теоретический и экспериментальные методы исследования фазовых диаграмм. Среди теоретических методов использованы метод геометрического моделирования вариантов разбиения и построения моделей ликвидусов тройной взаимной системы, термодинамический метод,

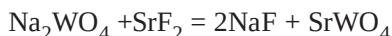
основанный на расчете стандартных значений энталпий и энергий Гиббса реакций обмена [12, 13]. Примененные экспериментальные методы – дифференциальный термический анализ (ДТА) [16–20], термогравиметрический анализ (ТГА) [19, 20], рентгенофазовый анализ (РФА) [21, 22].

Теоретический анализ

В неисследованной системе $\text{SrF}_2-\text{SrWO}_4$ рассчитаны координаты эвтектики при помощи аналитического описания в Microsoft Excel и построения линейных зависимостей $f(t) = g(z(\text{Me}))$ и $f(x(\text{MeF}_2)) = g(z(\text{Me}))$, где $f(t)$ – функциональная зависимость температуры плавления эвтектики от порядкового номера металла в соединении $\text{Me} - \text{Ca}, \text{Ba}$, $f(x(\text{MeF}_2))$ – функциональная зависимость содержания в эвтектике фторида щелочноземельного металла от его порядкового номера [23, 24]. По полученным уравнениям $t(z) = -2,5556z + 1130,8$ и $x(z) = 0,3056z + 49,889$ рассчитаны координаты эвтектики в системе $\text{SrF}_2-\text{SrWO}_4$: температура плавления 1033°C , содержание $\text{SrF}_2 - 61,50$ экв.%.

После нанесения на квадрат составов полных данных по ограничивающим элементам (см. рис. 1) приведем варианты возможного разбиения фазового комплекса взаимной системы $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} \parallel \text{F}^-, \text{WO}_4^{2-}$ геометрическим методом с учетом образующегося соединения инконгруэнтного плавления состава $2\text{NaF}\cdot\text{Na}_2\text{WO}_4$ (D_n). Предполагается пять вариантов разбиения квадрата составов на вторичные фазовые треугольники, из которых два диагональных типа (рис. 2, g , d), диагональное и адиагональное разбиение (см. рис. 2, a , b), один вариант с адиагональным разбиением (см. рис. 2, b).

Для выбора варианта разбиения проведён термодинамический расчет теплового эффекта и энергии Гиббса реакции обмена в точке полной конверсии K при стандартных условиях по значениям энталпий и энергий Гиббса образования исходных веществ, приведенных в табл. 1:



$$\Delta_f H^0_{298} = (\Delta_f H^0_{298}(\text{SrWO}_4) + 2\Delta_f H^0_{298}(\text{NaF})) - (\Delta_f H^0_{298}(\text{Na}_2\text{WO}_4) + \Delta_f H^0_{298}(\text{SrF}_2)) = \\ = 2(-572,831) + (-1635,015) - (-1547,0 + (-1220,891)) = -12,786 \text{ кДж.}$$

$$\Delta_f G^0_{298} = (\Delta_f G^0_{298}(\text{SrWO}_4) + 2\Delta_f G^0_{298}(\text{NaF})) - (\Delta_f G^0_{298}(\text{Na}_2\text{WO}_4) + \Delta_f G^0_{298}(\text{SrF}_2)) = \\ = 2(-542,572) + (-1527,578) - (-1433,099 + (-1168,335)) = -11,288 \text{ кДж.}$$

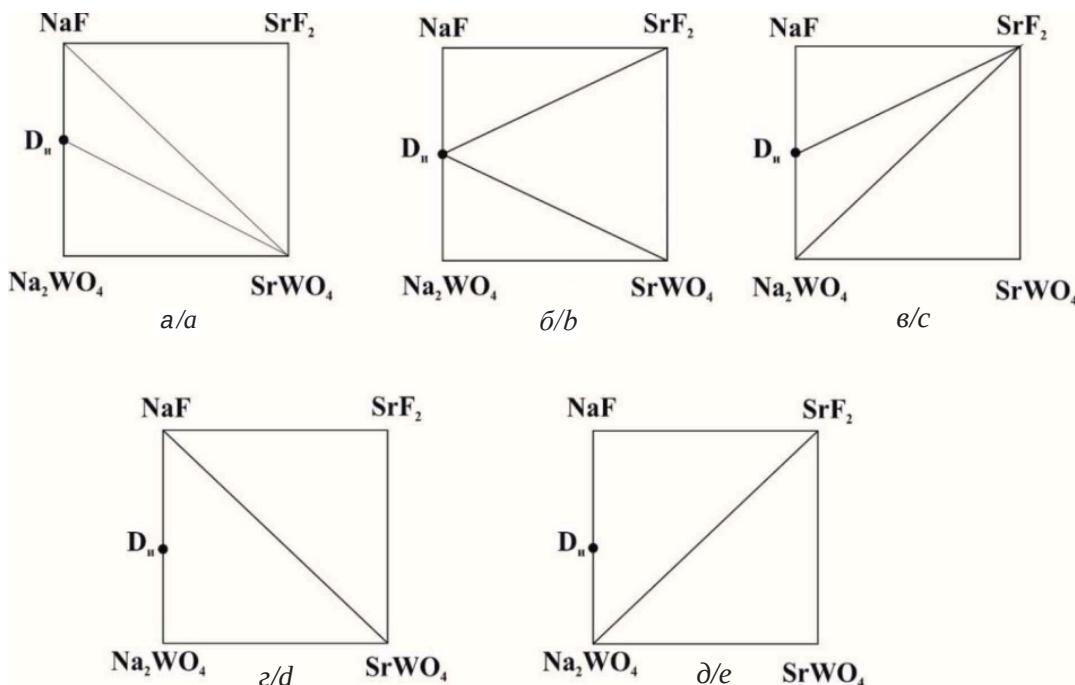


Рис. 2. Варианты разбиения трехкомпонентной взаимной системы $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} \parallel \text{F}^-, \text{WO}_4^{2-}$
 Fig. 2. Options for splitting a three-component mutual system $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} \parallel \text{F}^-, \text{WO}_4^{2-}$

Термодинамические данные показывают, что стабильной диагональю является $\text{NaF} - \text{SrWO}_4$, а второй стабильной секущей является $\text{Na}_4\text{F}_2\text{MoO}_4 - \text{SrWO}_4$. Методом РФА подтверждено разбиение данной системы на три фазовых треугольника: $\text{NaF} - \text{Na}_2\text{WO}_4 - \text{SrWO}_4$, $\text{NaF} - \text{D}_u - \text{SrWO}_4$ и $\text{NaF} - \text{D}_u - \text{SrWO}_4$, т. е. подтверждается первый вариант разбиения геометрическим методом (см. рис. 2, a).

Следующим этапом приведем варианты моделирования ликвидуса (рис. 3) тройной взаимной системы для выбранного термодинамически и экспериментально подтвержденного (см. рис. 2, a) варианта разбиения на вторичные фазовые треугольники квадрата составов.

Реальный вариант ликвидуса системы будет приведен в экспериментальной части.

Экспериментальная часть

Исследование фазовых равновесий проводили с помощью дифференциального термического анализа (ДТА) на установке с верхним подводом платина – платинородиевых термопар. Для нагрева смесей использована печь шахтного типа, в которую помещали платиновые микротигли (изделия № 108–3 по ГОСТ 13498–68) с исследуемым составом и индифферентным веществом – свежепрокаленным Al_2O_3 (чда). Холодные спай термопар термо-

статировали при 0°C с помощью сосуда Дьюара с тающим льдом. Сигнал от термопар поступал на АЦП и преобразовывался в цифровой сигнал с выводом на компьютер. Фиксировали температурную и дифференциальную кривые. Градуировку термопар осуществляли по известным температурам плавления и полиморфных модификаций безводных неорганических солей [16–20]. Скорость нагрева (охлаждения) образцов – 10–15 К/мин. Погрешность измерения температуры составляла $\pm 2,5^\circ\text{C}$. Составы всех смесей, приведенные в настоящей работе, выражены в молярных концентрациях эквивалентов, температуры в градусах Цельсия. Масса исходных смесей составляла 0,3 г.

Учитывая, что некоторые соли имеют слишком высокую температуру плавления, эксперимент осуществлен с помощью ТГА. Термогравиметрические измерения проводили на дериватографе Q – 1500D. Исследования выполняли в режиме контролируемой скорости нагревания 20°C в минуту до 1000°C в атмосфере воздуха в платиновых тиглях.

В работе использовали следующие реактивы: NaF – «хч» (содержание основного вещества 99,9 мас. %), SrF_2 – «хч» (содержание основного вещества 99,9 мас. %), SrWO_4 – «ч» (содержание основного вещества 99,0 мас. %), Na_2WO_4 – «ч»

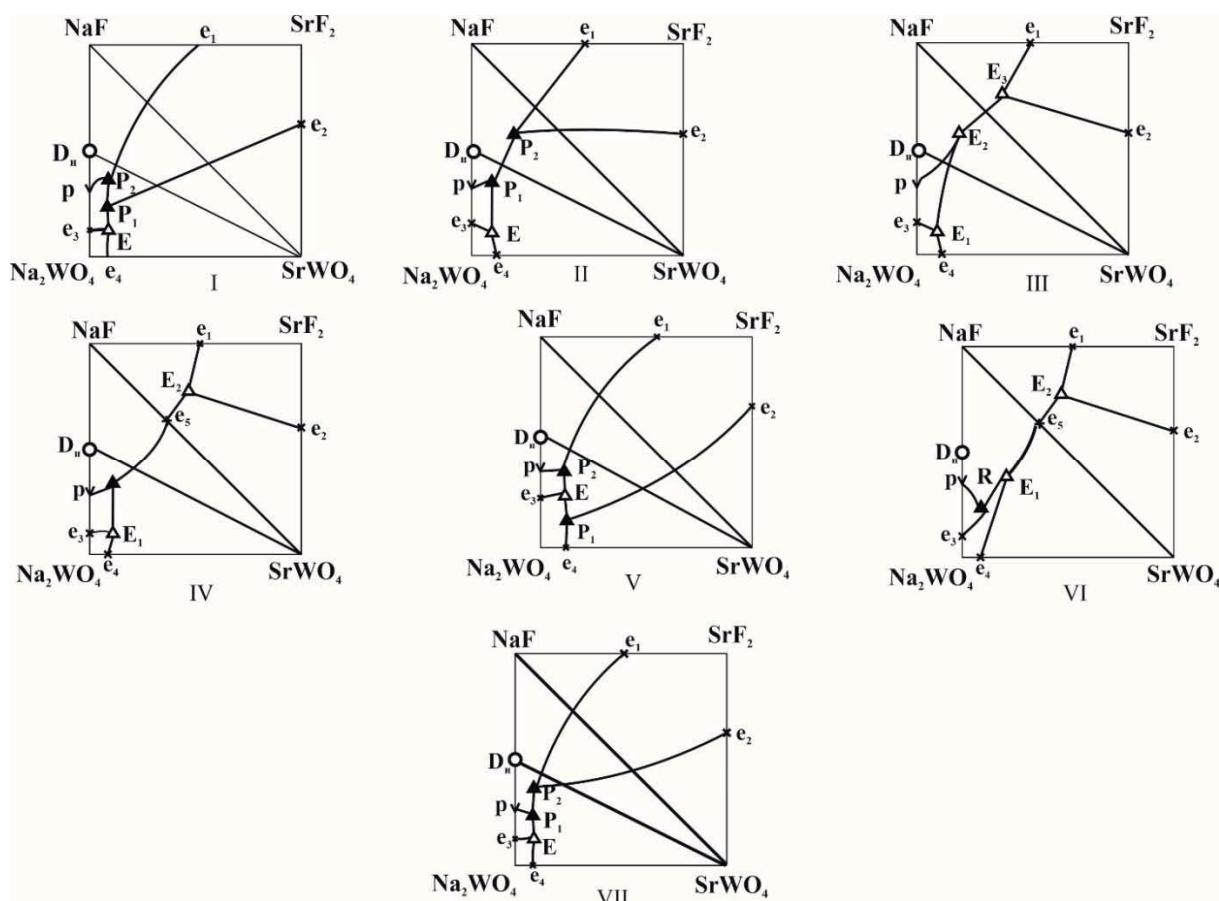


Рис. 3. Варианты моделей ликвидусов в трехкомпонентной взаимной системе $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} \parallel \text{F}^-, \text{WO}_4^{2-}$

Fig. 3. Variants of liquidus models in a three-component mutual system $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} \parallel \text{F}^-, \text{WO}_4^{2-}$

(содержания основного вещества 99,0 мас. %). Таким образом, были приняты данные литературы по температурам плавления и полиморфным переходам для используемых солей [7, 8]. Исходные реактивы были предварительно высушены и после охлаждения в сухом боксе помещены в бюксы, а бюксы – в эксикатор с осушителем (силикагель).

Для обоснования разбиения методом РФА была исследована смесь, которая отвечает точке

полномой конверсии К (см. рис. 1). Смесь исходных веществ (50 экв. % Na_2WO_4 + 50 экв. % SrF_2) была переплавлена, выдержанна при 600°C в течение 2 ч и закалена при 0°C во льду.

На рентгенограмме (рис. 4) отмечено три фазы: NaF , SrF_2 и SrWO_4 , что подтверждает термодинамический вариант разбиения на три фазовых треугольника $\text{NaF} - \text{D}_n - \text{SrWO}_4$, $\text{D}_n - \text{Na}_2\text{WO}_4 - \text{SrWO}_4$ и $\text{NaF} - \text{SrF}_2 - \text{SrWO}_4$ (см. рис. 2, a).

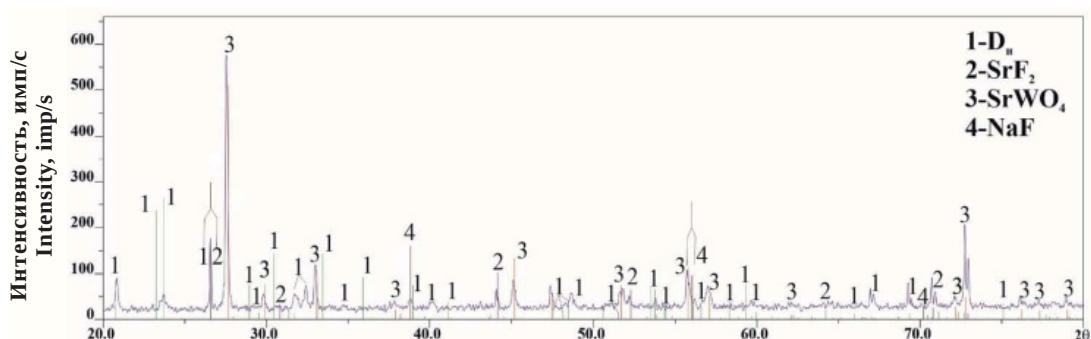


Рис. 4. Рентгенограмма смеси 50 экв. % Na_2WO_4 + 50 экв. % SrF_2

Fig. 4. Radiograph of a mixture of 50 eq. % Na_2WO_4 + 50 eq. % SrF_2

Для нахождения точек нонвариантных равновесий и граничных точек на моновариантных кривых исследован ряд политермических разрезов АВ (рис. 5), $\text{NaF} - \text{SrWO}_4$ (рис. 6), $\text{E} \rightarrow \bar{\text{E}} \rightarrow \text{SrWO}_4$, $\text{P}_1 \rightarrow \bar{\text{P}}_1 \rightarrow \text{SrWO}_4$, (рис. 7, 8).

Из $T - x$ -диаграммы разреза $\text{NaF} - \text{SrWO}_4$ (см. рис. 6) определены граничные точки a и K на моновариантных кривых $e_2\text{P}_2$ и $e_3\text{P}_2$. Из $T - x$ -диаграммы разреза АВ (см. рис. 5) определены направления на тройные эвтектику $\bar{\text{E}}$ и перитектику $\bar{\text{P}}_1$ и их температуры плавле-

ния – 625°C, 673°C соответственно. Исследованием разрезов $\text{E} \rightarrow \bar{\text{E}} \rightarrow \text{SrWO}_4$ (см. рис. 7) и $\text{P}_1 \rightarrow \bar{\text{P}}_1 \rightarrow \text{SrWO}_4$ (см. рис. 8) определены составы тройных эвтектики (10 экв.% NaF + 87 экв.% Na_2WO_4 + 3 экв.% SrWO_4) и перитектики P_1 (20,5 экв.% NaF + 73,5 экв.% Na_2WO_4 + 6 экв.% SrF_2). Состав P_2 определен исследованием разреза $\text{P}_2 \rightarrow \bar{\text{P}}_2 \rightarrow \text{SrF}_2$ (22,5 экв.% NaF + 55 экв.% Na_2WO_4 + 22,5 экв.% SrF_2).

Проекция фазового комплекса системы представлена на рис. 9.

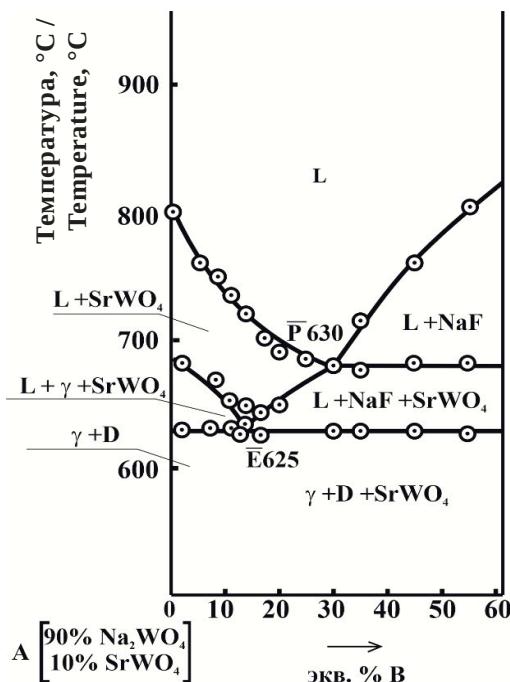


Рис. 5. $T - x$ -диаграмма разреза АВ
Fig. 5. $T - x$ is the diagram of the AB section

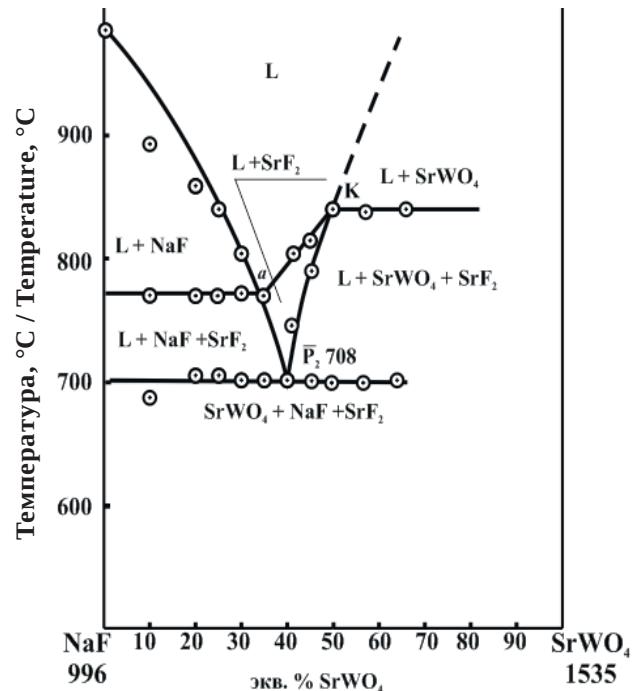


Рис. 6. $T - x$ -диаграмма разреза $\text{NaF} - \text{SrWO}_4$
Fig. 6. $T - x$ -section diagram $\text{NaF} - \text{SrWO}_4$

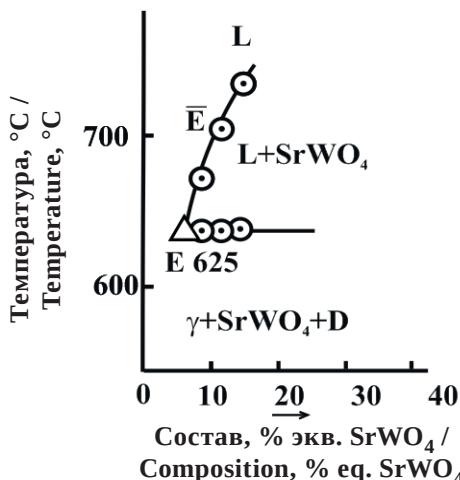


Рис. 7. $T - x$ -диаграмма разреза $\text{E} \rightarrow \bar{\text{E}} \rightarrow \text{SrWO}_4$
Fig. 7. $T - x$ section diagram $\text{E} \rightarrow \bar{\text{E}} \rightarrow \text{SrWO}_4$

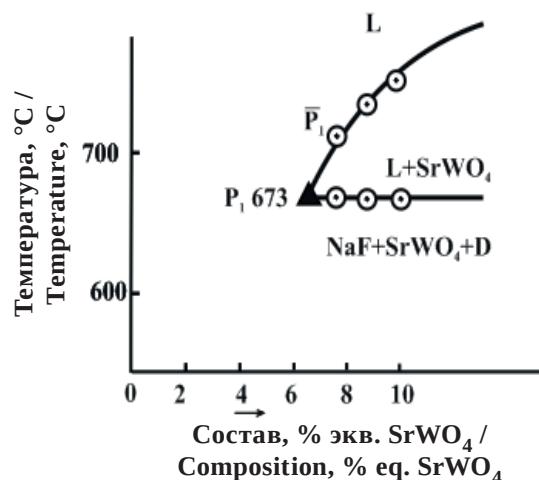


Рис. 8. $T - x$ -диаграмма разреза $\text{P}_1 \rightarrow \bar{\text{P}}_1 \rightarrow \text{SrWO}_4$
Fig. 8. $T - x$ section diagram $\text{P}_1 \rightarrow \bar{\text{P}}_1 \rightarrow \text{SrWO}_4$

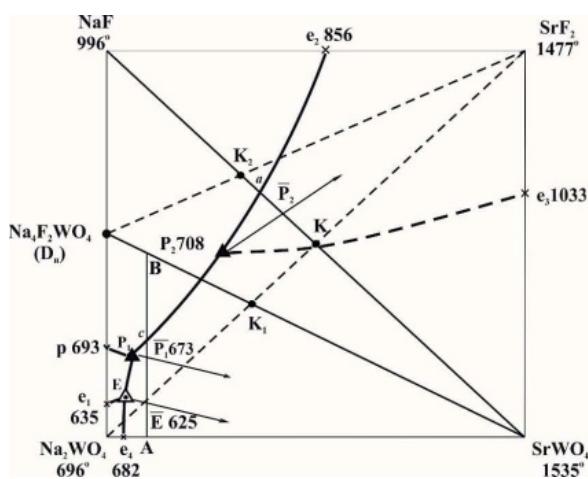


Рис. 9. Фазовый комплекс системы $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} \parallel \text{F}^-, \text{WO}_4^{2-}$
Fig. 9. The phase complex of the system $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} \parallel \text{F}^-, \text{WO}_4^{2-}$

Результаты и их обсуждение

Фазовый комплекс системы $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} \parallel \text{F}^-, \text{WO}_4^{2-}$ представлен пятью полями кристаллизации: фторидов натрия и стронция, вольфрама-

та стронция, соединения $\text{Na}_4\text{F}_2\text{WO}_4$ и граничными твердыми растворами на основе γ -вольфрамата натрия. Подтверждён вариант разбиения системы, приведенный на рис. 2, а, и модель ликвидуса, приведенная на рис. 3, II. Две нонвариантные точки (E , P_1) расположены в фазовом треугольнике $\text{Na}_2\text{WO}_4 - \text{SrWO}_4 - \text{Na}_4\text{F}_2\text{WO}_4$, а перитектика P_2 – в фазовом треугольнике $\text{NaF} - \text{SrWO}_4 - \text{Na}_4\text{F}_2\text{WO}_4$. Фазовые реакции для элементов квадрата составов приведены в табл. 2. Максимальное поле кристаллизации на квадрате составов принадлежит самому тугоплавкому компоненту – вольфрамату стронция, минимальное после кристаллизации отвечает вольфрамату натрия.

Проведено сравнение данных по характеристикам точек нонвариантных равновесий настоящей работы с данными приведенными в ранее исследованной системе $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} \parallel \text{F}^-, \text{WO}_4^{2-}$ в работе [25]. Температура тройной эвтектики

Таблица 2 / Table 2

Фазовые реакции в системе $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} \parallel \text{F}^-, \text{WO}_4^{2-}$
Phase reactions in the system $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} \parallel \text{F}^-, \text{WO}_4^{2-}$

Элементы диаграммы / Chart elements	Равновесия / The balance	Фазовые реакции / Phase reactions
Поля кристаллизации / Fields of crystallization		
$e_1 E e_4 \text{Na}_2\text{WO}_4$	Дивариантное / The divergent	$\text{Ж} \rightleftharpoons \gamma$ (OTP на основе $\gamma - \text{Na}_2\text{WO}_4$)
$e_1 E P_1 p$	Дивариантное / The divergent	$L \rightleftharpoons D_n$
$p \text{NaFe}_2 P_2 P_1$	Дивариантное / The divergent	$L \rightleftharpoons \text{NaF}$
$e_2 P_2 e_3 \text{SrF}_2$	Дивариантное / The divergent	$L \rightleftharpoons \text{SrF}_2$
$e_3 P_2 P_1 E e_4 \text{SrWO}_4$	Дивариантное / The divergent	$L \rightleftharpoons \text{SrWO}_4$
Линии / Lines		
$e_2 P_2$	Моновариантное / Monovariant	$L \rightleftharpoons \text{NaF} + \text{SrF}_2$
$P_2 P_1$	Моновариантное / Monovariant	$L \rightleftharpoons \text{NaF} + \text{SrWO}_4$
$P_2 e_3$	Моновариантное / Monovariant	$L \rightleftharpoons \text{SrF}_2 + \text{SrWO}_4$
$p P_2$	Моновариантное / Monovariant	$L \rightleftharpoons D_n + \text{NaF}$
$P_1 E$	Моновариантное / Monovariant	$L \rightleftharpoons D_n + \text{SrWO}_4$
$e_1 E$	Моновариантное / Monovariant	$L \rightleftharpoons D_n + \gamma$
$e_4 E$	Моновариантное / Monovariant	$L \rightleftharpoons \gamma + \text{SrWO}_4$
Точки / Points		
E	Нонвариантное / Non-invariant	$L \rightleftharpoons \gamma + D_n + \text{SrWO}_4$
P_1	Нонвариантное / Non-invariant	$L + \text{NaF} \rightleftharpoons D_n + \text{SrWO}_4$
P_2	Нонвариантное / Non-invariant	$L + \text{SrF}_2 \rightleftharpoons \text{NaF} + \text{SrWO}_4$

632°C при содержании компонентов (экв. %): 26,1 NaF + 2,6 SrF₂ + 71,3 Na₂WO₄, что на 7°C ниже по сравнению с приведенной в работе. Температура тройной перитектики P₁ 681°C с содержанием компонентов (экв. %): 52,9 NaF + + 2,2 SrF₂ + 44,9 Na₂WO₄, что на 8°C ниже, чем в приведенной работе. Температура тройной перитектики P₂ составляет 708°C с содержанием компонентов (экв. %): 54 NaF + 11,7 SrF₂ + + 34,3 Na₂WO₄, что на 6°C ниже, чем в приведенной работе. Также нами установлен другой вариант разбиения, то есть древо фаз имеет различное строение в связи с диагональным разбиением в [25].

Заключение

Уточнен фазовый комплекс системы, который включает три фазовых треугольника NaF – SrF₂ – SrWO₄, NaF – 2NaF·Na₂WO₄ – SrWO₄, 2NaF·Na₂WO₄ – SrWO₄ – Na₂WO₄. Тройные эвтектика E₁ 625°C и перитектика P₁ 673 расположены в фазовом треугольнике 2NaF·Na₂WO₄ – SrWO₄ – Na₂WO₄, тройная перитектика P₂ 708 – в фазовом треугольнике NaF – 2NaF·Na₂WO₄ – SrWO₄.

Наличие значительного поля кристаллизации вольфрамата стронция в квадрате составов можно использовать для выращивания монокристаллов SrWO₄, а эвтектическую смесь (с добавкой SrO) – для получения вольфрама из расплава электролизом.

Список литературы

1. Басиев Т. Т. Новые кристаллы для лазеров на вынужденном комбинационном рассеянии // Физика твердого тела. 2006. Т. 74, № 6. С. 1354–1358.
2. Андрюнас К. ВКР-самопреобразование лазерного излучения Nd³⁺ в кристаллах двойных вольфраматов // Письма в ЖЭТФ. 1985. Т. 42, № 3. С. 333–336.
3. Лебедев А. В. Синтез, структурные и спектроскопические исследования вольфраматов и молибдатов стронция и бария как активных ВКР-сред: автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. Краснодар, 2013. 26 с.
4. Rubin I. I. Preparation and fabrication of molybdate signal crystals for optical maser studies // J. Amer. Ceram. Soc. 1969. Vol. 49, № 2. P. 100–102.
5. Хирено Ш. Развитие электромагнитных материалов, полученных методом гидротермального синтеза // Керамика Японии. 1973. Т. 8, № 9. С. 664–673.
6. Каминский А. А. Лазерные кристаллы. М. : Наука, 1975. 256 с.
7. Термические константы веществ. Вып. X. Таблицы принятых значений: Li, Na / под ред. В. П. Глушко. М. : ВИНИТИ, 1981. 297 с.
8. Термические константы веществ. Вып. IX. Таблицы принятых значений: Be, Mg, Ca, Sr, Ba / под ред. В. П. Глушко. М. : ВИНИТИ, 1979. 574 с.
9. Игнатьева Е. О., Дворянова Е. М., Гаркушин И. К., Кондратюк И. М. Прогнозирование и экспериментальное подтверждение характеристик эвтектик в двухкомпонентных системах МГ – M₂ЭO₄(M – Li,Na; Г – F,Cl,Br,J; Э – Cr,Mo,W) // Вестн. Иркут. гос. ун-та. 2011. Т. 57, № 10. С. 153–157.
10. Диаграммы плавкости солевых систем. Ч. II. Двойные системы с общим анионом / под ред. В. И. Посыпайко. М. : Металлургия, 1977. 203 с.
11. Мохосоев М. В., Алексеев Ф. П., Луцыйк В. И. Диаграммы состояния молибдатных и вольфраматных систем. Новосибирск : Наука, 1978. 217 с.
12. Гаркушин И. К., Сухаренко М. А., Бурчаков А. В., Миллов С. Н. Моделирование и исследование фазовых равновесных состояний и химического взаимодействия в системах из молибдатов и вольфраматов s¹ - и s² –элементов. М. : Инновационное машиностроение, 2022. 353 с.
13. Jingru Cui, Yaoyao Li, Huiya Li, Dejia Liu, Jianzhong Xu, Haiyun Ma, Yuanyuan Han, Hongqiang Qu, Liyong Wang. Synthesis of Tb³⁺ doped SrMoO₄/SiO₂ nanophosphor and its sensing properties for inorganic ions and tyrosine // Microchemical Journal. 2022. Vol. 181. Art. 107736. <https://doi.org/10.1016/j.mi-csoc.2022.107736>
14. Трунин А. С. Комплексная методология исследования многокомпонентных систем. Самара : Самар. гос. техн. ун-т, 1997. 308 с.
15. Dibirov Ya. A., Iskanderov E. G., Isakov S. I. Phase Equilibria in the CaMoO₄–CaSO₄–CaF₂–CaCl₂ System // Inorg. Materials. 2023. Vol. 59. P. 494–499. <https://doi.org/10.1134/S0020168523050023>
16. Егунов В. П., Гаркушин И. К., Фролов Е. И., Мощенский Ю. В. Термический анализ и калориметрия : учеб. пособие. Самара : Самар. гос. техн. ун-т, 2013. 583 с.
17. Егунов В. П. Введение в термический анализ. Самара : СамВен, 1996. 270 с.
18. Егунов В. П. ДТА. Методические указания к практическим и лабораторным работам (по дифференциальному термическому анализу). Самара : СамГТУ, 2006. 31 с.
19. Уэндландт У. Термические методы анализа. М. : Мир, 1978. 514 с.
20. Ситникова В. Е., Пономарева А. А., Успенская М. В. Методы термического анализа. Практикум. СПб. : Ун-т ИТМО, 2021. 152 с.
21. Ковба Л. М., Трунов В. К. Рентгенофазовый анализ. М. : Изд-во МГУ, 1976. 232 с.



22. Князев А. В., Сулейманов Е. В. Основы рентгенофазового анализа : учеб.-метод. пособие. М. : Изд-во МГУ, 2005. 23 с.
23. Гаркушин И. К., Истомова М. А., Трунова А. Н., Парфенов С. Н., Гаркушин А. И. Методы расчета свойств элементов, простых веществ, соединений и смесей : учеб. пособие. Самара : Самар. гос. техн. ун-т, 2017. 467 с.
24. Карапетьянц М. Х. Методы сравнительного расчета физико-химических свойств. М. : Ленанд, 2014. 408 с.
25. Салманова С. Д., Гасаналиев А. М., Гаматаева Е. Ю. Физико-химическое взаимодействие в пятерной взаимной системе $\text{Li},\text{Na},\text{Ca},\text{Sr}|\text{F},\text{WO}_4$ // Системные технологии. 2016. № 19-20. С. 72–77.

References

1. Basiev T. T. New crystals for lasers on forced raman scattering. *Solid State Physics*, 2006, vol. 74, no. 6, pp. 1354–1358 (in Russian).
2. Andryunas K. WKR-self-transformation of Nd^{3+} laser radiation in crystals of double tungstates. *Letters in JETF*, 1985, vol. 42, no. 3, pp. 333–336 (in Russian).
3. Lebedev A. V. *Synthesis, Structural and Spectroscopic Studies of Tungstates and Molybdates of Strontium and Barium as Active Research Media*. Thesis Diss. Cand. Sci. (Phys. and Math.). Krasnodar, 2013. 26 p. (in Russian).
4. Rubin I. I. Preparation and fabrication of molybdate signal crystals for optical maser studies. *J. Amer. Ceram. Soc.*, 1969, vol. 49, no. 2, pp. 100–102.
5. Hirano S. Development of electromagnetic materials obtained by hydrothermal synthesis. *Ceramics of Japan*, 1973, vol. 8, no. 9, pp. 664–673 (in Russian).
6. Kaminsky A. A. *Lazernyye kristally* [Laser crystals]. Moscow, Nauka, 1975. 256 p. (in Russian).
7. *Termicheskiye konstanty veshchestv. Vyp. X. Tablitsy prinyatykh znacheniy: Li, Na*. Pod red. V. P. Glushko [Glushko V. P., ed. Thermal constants of substances. Issue X. Tables of accepted values: Li, Na]. Moscow, All-Russian Institute of Scientific and Technical Information Publ., 1981. 297 p. (in Russian).
8. *Termicheskiye konstanty veshchestv. Vyp. IX. Tablitsy prinyatykh znacheniy: Be, Mg, Ca, Sr, Ba*. Pod red. V. P. Glushko [Glushko V. P., ed. Thermal constants of substances. Issue IX. Tables of accepted values: Be, Mg, Ca, Sr, Ba]. Moscow, All-Russian Institute of Scientific and Technical Information Publ., 1979. 574 p. (in Russian).
9. Ignatieva E. O., Dvoryanova E. M., Garkushin I. K., Kondratyuk I. M. Prediction and experimental confirmation of eutectic characteristics in two-component $\text{MG} - \text{M}_2\text{EO}_4$ systems ($\text{M} = \text{Li},\text{Na}$; $\text{G} = \text{F},\text{Cl},\text{Br},\text{J}$; $\text{E} = \text{Cr},\text{Mo},\text{W}$). *Vestnik Irkutsk State University*, 2011, vol. 57, no. 10, pp. 153–157 (in Russian).
10. *Diagrammy plavkosti solevykh sistem. Ch. II. Dvoynyye sistemy s obshchim anionom*. Pod red. V. I. Posypayko [Posypayko V. I., ed. Melting diagrams of salt systems. Part II. Double systems with a common anion]. Moscow, Metallurgiya, 1977. 203 p. (in Russian).
11. Mokhosoev M. V., Alekseev F. P., Lutsyk V. I. *Diagrammy sostoyaniya molibdatnykh i vol'framatnykh sistem* [Diagrams of the state of molybdate and tungstate systems]. Novosibirsk, Nauka, 1978. 217 p. (in Russian).
12. Garkushin I. K., Sukhareko M. A., Burchakov A. V., Milov S. N. *Modelirovaniye i issledovaniye fazovykh ravnovesnykh sostoyaniy i khimicheskogo vzaimodeystviya v sistemakh iz molibdatov i vol'framatov s¹-i s²-elementov* [Modeling and investigation of phase equilibrium states and chemical interaction in systems of s¹- and s²-element molybdates and tungstates]. Moscow, Innovatsionnoye mashinostroyeniye, 2022. 353 p. (in Russian).
13. Jingru Cui, Yaoyao Li, Huiya Li, Dejia Liu, Jianzhong Xu, Haiyun Ma, Yuanyuan Han, Hongqiang Qu, Liyong Wang. Synthesis of Tb^{3+} doped $\text{SrMoO}_4/\text{SiO}_2$ nanophosphor and its sensing properties for inorganic ions and tyrosine. *Microchemical Journal*, 2022, vol. 181, art. 107736. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2022.107736>
14. Trunin A. S. *Kompleksnaya metodologiya issledovaniya mnogokomponentnykh sistem* [Complex methodology of multicomponent systems research]. Samara, Samara State Technical University Publ., 1997. 308 p. (in Russian).
15. Dibirov Ya. A., Iskanderov E. G., Isakov S. I. Phase Equilibria in the $\text{CaMoO}_4-\text{CaSO}_4-\text{CaF}_2-\text{CaCl}_2$ System. *Inorg. Materials*, 2023, vol. 59, pp. 494–499. <https://doi.org/10.1134/S0020168523050023>
16. Egunov V. P., Garkushin I. K., Frolov E. I., Moshchenskii Yu. V. *Termicheskiy analiz i kalorimetriya: ucheb. posobiye* [Thermal analysis and calorimetry: Textbook]. Samara, Samara State Technical University Publ., 2013. 583 p. (in Russian).
17. Egunov V. P. *Vvedeniye v termicheskiy analiz* [Introduction to thermal analysis]. Samara, SamVen, 1996. 270 p. (in Russian).
18. Egunov V. P. *DTA. Metodicheskiye ukazaniya k prakticheskim i laboratornym rabotam (po differentsiyal'nomu termicheskому analizu)* [DTA. Guidelines for practical and laboratory work (on differential thermal analysis)]. Samara, Samara State Technical University Publ., 2006. 31 p. (in Russian).
19. Wendlandt U. *Termicheskiye metody analiza* [Thermal methods of analysis]. Moscow, Mir, 1978. 514 p. (in Russian).
20. Sitnikova V. E., Ponomareva A. A., Uspenskaya M. V. *Metody termicheskogo analiza. Praktikum* [Methods of Thermal Analysis. Practical training]. St. Petersburg, ITMO University Publ., 2021. 152 p. (in Russian).

21. Kovba L. M., Trunov V. K. *Rentgenofazovyi analiz* [X-ray phase analysis]. Moscow, Moscow University Press, 1976. 232 p. (in Russian).
22. Knyazev A. V., Suleymanov E. V. *Osnovy rentgenofazovogo analiza: ucheb.-metod. posobiye* [Fundamentals of X-ray phase analysis. Educational method. stipend]. Moscow, Moscow University Press, 2005. 23 p. (in Russian).
23. Garkushin I. K., Istomova M. A., Trunova A. N., Parfenov S. N., Garkushin A. I. *Metody rascheta svoystv elementov, prostykh veshchestv, soyedineniy i smesey: ucheb. posobiye* [Methods for calculating the properties of elements, simple substances, compounds and mixtures: Textbook]. Samara, Samara State Technical University Publ., 2017. 467 p. (in Russian).
24. Karapetyants M. H. *Metody sravnitel'nogo rascheta fiziko-khimicheskikh svoystv* [Methods of comparative calculation of physico-chemical properties]. Moscow, Lenand, 2014. 408 p. (in Russian).
25. Salmanova S. D., Gasanaliev A. M., Gamataeva E. Yu. Physico-chemical interaction in the five-dimensional mutual system $\text{Li},\text{Na},\text{Ca},\text{Sr}|\text{F},\text{WO}_4$. *System Technologies*, 2016, no. 19-20, pp. 72–77 (in Russian).

Поступила в редакцию 09.09.2025, одобрена после рецензирования 14.10.2025, принятая к публикации 15.10.2025
The article was submitted 09.09.2025, approved after reviewing 14.10.2025, accepted for publication 15.10.2025