

**РАЗРАБОТКА РАЦИОНАЛЬНОГО СПОСОБА СИНТЕЗА НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО МОЛИБДАТА СВИНЦА В РАСПЛАВАХ СИСТЕМЫ  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7 - \text{PbCO}_3$** **Г.К. Шурдумов, З.А. Черкесов, Э.Ф. Кандурова**

Газали Касботович Шурдумов, Заур Анатольевич Черкесов \*, Элеонора Феликсовна Кандурова

Кафедра неорганической и физической химии, Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова, ул.Чернышевского, 173, Нальчик, Кабардино-Балкарская республика, Российская Федерация, 360004

E-mail: cherkesovz@mail.ru \*

*В работе представлен материал по взаимодействию димолибдата натрия и карбоната свинца, а также данные по разработке рационального способа синтеза  $\text{PbMoO}_4$  в расплавах, отличающийся высокими производительностью и выходом целевого продукта марки «х.ч.» в нанокристаллическом состоянии. Для достижения поставленной в работе цели дана термодинамическая оценка возможности синтеза молибдата свинца в расплавах системы  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7 - \text{PbCO}_3$ . Показано, что термодинамическая вероятность образования молибдата свинца в ряду  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7 - \text{PbO}(\text{PbO}_2, \text{PbCO}_3)$  максимальна для процесса в системе димолибдат натрия – карбонат свинца. Исходное вещество для синтеза молибдата свинца – димолибдат натрия – синтезирован из перекристаллизованного и обезвоженного молибдата натрия и оксида молибдена (VI). Температура плавления синтезированного димолибдата натрия – 612 °С (614 °С – литературные данные). Синтез молибдата свинца осуществлен после тщательного растирания исходных реагентов и просеивания через сито. Температуру процесса синтеза в 650 °С поддерживали 1,5 ч до достижения постоянной массы смеси. Затем спек охлаждали до комнатной температуры и выщелачивали горячей (70-80 °С) дистиллированной водой. Осадок молибдата свинца отфильтровывали, промывали на фильтре до отрицательной реакции на молибдат-ион. Синтезированный молибдат свинца сушили, промывали и прокаливали до постоянной массы. Выход свинца (II) молибденового оксида составляет 99,88% от теоретического. Анализ полученного продукта основан на реакции взаимодействия  $\text{PbMoO}_4$  с карбонатом натрия с образованием молибдата натрия, оксида свинца (II) и оксида углерода (IV). Полученный при этом спек выщелачивают горячей дистиллированной водой и отфильтровывают. Осадок обрабатывают уксусной кислотой, из полученного ацетата свинца последний определяют в форме молибдата свинца (осаждение молибдатом натрия). Для определения молибдена из фильтрата от  $\text{PbO}$  использовали метод обратного осаждения, в виде  $\text{BaMoO}_4$ , являющегося его весовой формой. В работе содержится также материал по идентификации синтезированного продукта современными методами исследования.*

**Ключевые слова:** димолибдат натрия, карбонат свинца, термодинамика, синтез, молибдат свинца, идентификация

## DEVELOPMENT OF RATIONAL METHOD OF SYNTHESIS OF NANOCRYSTALLINE LEAD MOLYBDATE IN MELTS OF $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ - $\text{PbCO}_3$ SYSTEM

G.K. Shurdumov, Z.A. Cherkesov, E.F. Kandurova

Ghazali K. Shurdumov, Zaur A. Cherkesov \*, Eleonora F. Kandurova

Department of Inorganic and Physical Chemistry, H.M. Berbekov Kabardino-Balkarian State University, Chernyshevskogo st., 173, Nalchik, Kabardino-Balkar Republic, 360004, Russia

E-mail: cherkesovz@mail.ru \*

*The work presents material on interaction of dimolybdate of sodium and carbonate of lead, and also data on the development of a rational method for the synthesis of  $\text{PbMoO}_4$  in the melts, characterized by high productivity and yield of the target product of "h.c." brand in the nanocrystalline state. To achieve the work aims the thermodynamic assessment of the ability of the synthesis of molybdate of lead in melts of the system  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  –  $\text{PbCO}_3$  was given. It is shown that the thermodynamic probability of formation of molybdate of lead in a number of  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  –  $\text{PbO}(\text{PbO}_2, \text{PbCO}_3)$ , is maximal for the process in the system of dimolybdate sodium – lead carbonate. The starting material for the synthesis of lead molybdate – dimolybdate sodium – was synthesized from recrystallized and dehydrated sodium molybdate and molybdenum oxide (VI). The melting temperature of synthesized dimolybdate sodium is 612 °C (614 °C – literature data). Synthesis of lead molybdate was done after careful grinding of the initial reagents and sifting through a sieve. The temperature of the synthesis process of 650 °C was maintained for 1.5 h until reaching the constant weight of mixture. Then mixture was sintered, cooled to room temperature and leached with hot (70-80 °C) distilled water. The precipitate of lead molybdate was filtered, washed on the filter to a negative reaction on molybdate ion. Synthesized molybdate of lead was dried, washed and calcined to constant weight. The yield of lead (II) molybdate was of 99.88% of the theoretical. Analysis of the obtained product was based on reaction between  $\text{PbMoO}_4$  with sodium carbonate with the formation of sodium molybdate, lead oxide (II) and carbon oxide (IV). Thus obtained sample was sintered, leached with hot distilled water and filtered. The residue was treated with acetic acid obtained from acetate of lead, the latter is determined in a form of lead molybdate (sodium molybdate deposition). To determine molybdenum from the filtrate from  $\text{PbO}$ , the inverse sedimentation method was used, in the form of  $\text{BaMoO}_4$ , which is its weight form. The work also contains a material on the identification of the synthesized product by modern research methods.*

**Key words:** sodium dimolybdate, lead carbonate, thermodynamics, synthesis, molybdate, lead identification

### Для цитирования:

Шурдумов Г.К., Черкесов З.А., Кандурова Э.Ф. Разработка рационального способа синтеза нанокристаллического молибдата свинца в расплавах системы  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  –  $\text{PbCO}_3$ . *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2017. Т. 60. Вып. 7. С. 78–84.

### For citation:

Shurdumov G.K., Cherkesov Z.A., Kandurova E.F. Development of rational method of synthesis of nanocrystalline lead molybdate in melts of  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  –  $\text{PbCO}_3$  system. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2017. V. 60. N 7. P. 78–84.

## ВВЕДЕНИЕ

Молибдат свинца, полученный впервые в первой половине 19 столетия [1], в настоящее время широко известный материал, удовлетворяющий в заметной степени потребностям лазерной техники [2] и акустооптических модуляторов [3, 4], люминофор [5], фотокатализатор [6], фотопроводник [7], компонент красного пигмента – свинцово – молибдатного крона [8] и др. Однако, существующие методы его получения, основанные на обменных реакциях растворимых солей свинца (хлорид, нитрат, ацетат) с молибдатом натрия (аммония), молибдата натрия с  $PbCl_2$  в расплавах [1, 9, 10], а также на взаимодействии оксида свинца (II) с  $MoO_3$  [1, 11-14] характеризуются рядом недостатков, связанных с гидролитическим разложением реагентов и образующегося  $PbMoO_4$  в растворах [15], термической нестабильностью  $PbCl_2$  в расплавах [16] и высокой летучестью  $MoO_3$  при твердофазном синтезе молибдата свинца [17], составляющей при температуре плавления (795 °С) более 267 Па. Таким образом, проблема синтеза молибдата свинца не может быть решена рационально на основе реакций в водных растворах и твердых фазах и, отчасти, в расплавах некоторых систем.

В соответствии с изложенным, цель настоящей работы – разработка рационального способа синтеза молибдата свинца марки «х.ч.», лишенного

недостатков используемых в настоящее время методов его получения и отличающегося высокими производительностью и выходом основного вещества, что с точки зрения авторов можно реализовать в системе  $Na_2Mo_2O_7 - PbCO_3$  на базе расплавной технологии [1, 18, 19].

*Теоретический анализ возможности реакций взаимодействия димолибдата натрия с карбонатом свинца и оксидами свинца (II) и (IV) и выбор рабочей системы для синтеза молибдата свинца*

Здесь, как нетрудно понять, априори, для достижения цели работы в качестве рабочих могут быть использованы системы  $Na_2Mo_2O_7 - PbCO_3$ ,  $Na_2Mo_2O_7 - PbO$  ( $PbO_2$ ). Поэтому для рационального ее достижения принципиальное значение имеет решение вопроса о термодинамической разрешенности синтетических процессов как исходного реагента  $Na_2Mo_2O_7$ , так и искомого продукта – молибдата свинца в указанных системах, так как это даст возможность сделать правильный выбор рабочей системы из числа имеющихся.

В этой связи, прежде чем приступить к синтезу молибдата свинца нами, на основе метода Темкина – Шварцмана и уравнения изотермы химических реакций Вант – Гоффа [20], была оценена термодинамическая вероятность протекания реакций (1)-(4), соответствующие данные по которым приводятся в табл. 1

Таблица 1

**Изобарно – изотермические потенциалы  $\Delta_r G_T^\circ$  и константы равновесия  $K_p^\circ$  реакций в системах  $Na_2Mo_2O_7 - MoO_3$ ,  $Na_2Mo_2O_7 - PbO$ ,  $Na_2Mo_2O_7 - PbO_2$  и  $Na_2Mo_2O_7 - PbCO_3$**   
**Table 1. Isobaric – isothermal potentials  $\Delta_r G_T^\circ$  and equilibrium constants  $K_p^\circ$  of reactions in systems  $Na_2Mo_2O_7 - MoO_3$ ,  $Na_2Mo_2O_7 - PbO$ ,  $Na_2Mo_2O_7 - PbO_2$  and  $Na_2Mo_2O_7 - PbCO_3$**

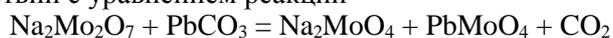
Реакции	Уравнения $\Delta_r G_T^\circ = \varphi(T)$	$\Delta_r G_T^\circ$ , кДж/моль и $K_p^\circ$ при температурах, К		
		823	873	923
$Na_2MoO_4 + MoO_3 = Na_2Mo_2O_7$ (1)	$\Delta_r G_T^\circ = -31,35 - 0,01347T + M_0 \Delta_r C_p T$	-42,39 $4,89 \cdot 10^2$	-43,04 $3,76 \cdot 10^2$	-43,69 $2,96 \cdot 10^2$
$Na_2Mo_2O_7 + PbO = Na_2MoO_4 + PbMoO_4$ (2)	$\Delta_r G_T^\circ = -53,22 - 0,00927T - M_0 \Delta_r C_p T$	-61,05 $7,49 \cdot 10^3$	-61,66 $4,88 \cdot 10^3$	-62,13 $3,28 \cdot 10^3$
$Na_2Mo_2O_7 + PbO_2 = Na_2MoO_4 + PbMoO_4 + 0,5O_2$ (3)	$\Delta_r G_T^\circ = 4,06 - 0,10598T - M_0 \Delta_r C_p T$	-83,90 $2,11 \cdot 10^5$	-89,46 $2,25 \cdot 10^5$	-95,04 $2,39 \cdot 10^5$
$Na_2Mo_2O_7 + PbCO_3 = Na_2MoO_4 + PbMoO_4 + CO_2$ (4)	$\Delta_r G_T^\circ = 34,01 - 0,15804T - M_0 \Delta_r C_p T$	-96,83 $1,39 \cdot 10^6$	-104,99 $1,91 \cdot 10^6$	-113,18 $2,54 \cdot 10^6$

Как следует из данных табл. 1, реакции (1)-(4) термодинамически разрешены. И в этом отношении все они могут быть использованы для разработки рационального метода синтеза молибдата свинца. Однако, здесь четко прослеживается закономерность, согласно которой имеет место рост термодинамической вероятности процессов в ряду систем  $Na_2Mo_2O_7 - PbO$ ,  $Na_2Mo_2O_7 - PbO_2$  и  $Na_2Mo_2O_7 - PbCO_3$ , т.е. она максимальна для процесса в системе димолибдат натрия – карбонат

свинца. С учетом этого и доступности реагентов, в качестве рабочей системы для разработки оптимизированного способа синтеза  $PbMoO_4$  выбран композит веществ из  $Na_2Mo_2O_7$  и  $PbCO_3$ , который наряду с отмеченными оптимальными свойствами характеризуется низкими температурами плавления димолибдата натрия ( $Na_2Mo_2O_7$ ) и разложения карбоната свинца ( $PbCO_3$ ), своей высокой производительностью по времени протекания синтетического процесса и др.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе для достижения ее цели наряду с принципами термодинамики использовались РФА (рентгеновский дифрактометр Дрон 6), и методы химического и седиментационного (на приборе Fritsch Analysette 22 Nanotec Plus) анализов. В качестве исходных веществ применялись перекристаллизованный и обезвоженный молибдат натрия и оксид молибдена (VI), оба марки «ч.д.а», из которых был синтезирован димолибдат натрия. Экспериментальная  $t_{пл}$  последнего 612 °С, что достаточно близко к справочному значению – 614 °С. Карбонат свинца использовался марки «х.ч.». Его экспериментальная  $t_{разл}$  – 312 °С, а справочная – 315 °С. Для синтеза  $PbMoO_4$  исходные реагенты тщательно растирают и просеивают через сито (0,25 мкм). Далее из полученных отсеков в соответствии с уравнением реакции

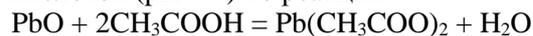


составляют стехиометрические смеси заданных масс, которые вносятся в тигли. Для ее гомогенизации туда же добавляется ацетон, который затем полностью удаляется до начала реакций. Тигель с реагентами ставят в муфельную печь при температуре 650 °С и выдерживают в ней 1-1,5 ч до достижения постоянной массы. Полученный таким образом спек охлаждают до комнатной температуры, выщелачивают горячей (70-80 °С) дистиллированной водой, осадок  $PbMoO_4$  (его  $PP_{PbMoO_4} = 3,3 \cdot 10^{-13}$ , а растворимость  $Na_2MoO_4 S_{Na_2MoO_4} = 77,94^{80}$ ), отфильтровывают, промывают на фильтре дистиллированной водой до отрицательной реакции на молибдат – ион. Полученный продукт сушат при 200-250 °С в течение 1 ч, а затем прокачивают в муфельной печи при температуре 300-350 °С до постоянной массы. Выход свинца (II) молибденовокислого 99,88% от теоретического. В основу идентификации синтезированного  $PbMoO_4$  методом химического анализа положена реакция его разложения в твердой фазе карбонатом натрия по уравнению:



По достижении постоянства массы смеси  $PbO$  и  $Na_2MoO_4$  в процессе нагревания в муфельной печи при 650 °С спек охлаждают до комнатной температуры и выщелачивают горячей (70-80 °С) дистиллированной водой.

Выпавший при этом осадок  $PbMoO_4$  отфильтровывают, промывают на фильтре до отрицательной реакции на ионы  $MoO_4^{2-}$ , фильтр с осадком высушивают, сжигают и затем обрабатывают уксусной кислотой (рН = 4) по реакции



Из полученного раствора ацетата свинца, последний определяют в форме  $PbMoO_4$  (осаждение молибдатом натрия). Для определения молибдена из фильтрата от  $PbO$  использовали разработанный авторами работы [21] метод обратного осаждения, в виде  $BaMoO_4$ , являющегося его весовой формой.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Ниже в табл. 2 приводятся результаты по химическому анализу синтезированного препарата  $PbMoO_4$ , которые обнаруживают корреляцию с данными рентгенофазового анализа (рис. 1-2).

Наряду с приведенными данными в работе, с учетом важности знания размеров частиц  $PbMoO_4$  для известных и возможных областей его применения, на приборе Fritsch Analysette 22 Nanotec Plus определялась дисперсность порошков синтезированного препарата молибдата свинца (рис. 3).

Как видно, они лежат в интервале 0,01-11 мкм, т.е. система как минимум бидисперсна. Это явление, очевидно, можно объяснить в рамках представлений теории кристаллизации [22-24] по которой в процессе формирования осадка большое значение имеет относительное пересыщение раствора-расплава, возникающее при реакции осадителя с осаждаемым ионом и определяется выраже-

Таблица 2

Данные химического анализа  $PbMoO_4$ , синтезированного в системе  $Na_2Mo_2O_7 - PbCO_3$   
 Table 2. Chemical analysis of  $PbMoO_4$  synthesized in the system of  $Na_2Mo_2O_7 - PbCO_3$

№	Масса навески $PbMoO_4$ для анализа, г	$m(PbO)_{теор}$ в навеске $PbMoO_4$ , г	$m(PbO)_{эксп}$ в навеске $PbMoO_4$ , г	Содержание $PbO$ в навеске $PbMoO_4$ , %		Содержание $PbMoO_4$ в синтезированном препарате по свинцу, %
				теор.	эксп.	
1	1,5	0,91159	0,91125	60,77	60,75	99,96
2	1,5	0,91159	0,91095	60,77	60,73	99,93
3	1,5	0,91159	0,91035	60,77	60,69	99,90
№	Масса навески $PbMoO_4$ для анализа, г	$m(MoO_3)_{теор}$ в навеске $PbMoO_4$ , г	$m(MoO_3)_{эксп}$ в навеске $PbMoO_4$ , г	Содержание $MoO_3$ в навеске $PbMoO_4$ , %		Содержание $PbMoO_4$ в синтезированном препарате по молибдену, %
				теор.	эксп.	
1	1,5	0,58840	0,58725	39,22	39,15	99,81
2	1,5	0,58840	0,58835	39,22	39,22	99,99
3	1,5	0,58840	0,58790	39,22	39,19	99,92

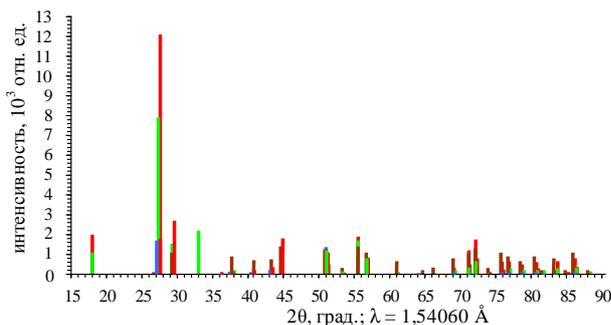


Рис. 1. Штрихрентгенограмма эталона молибдата свинца  
Fig. 1. Strahlentherapie of lead molybdate reference

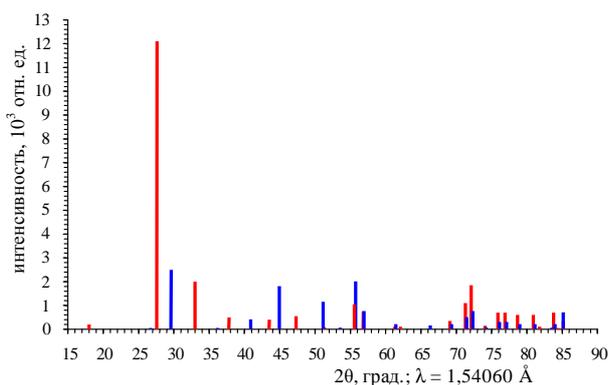


Рис. 2. Штрихрентгенограмма образца молибдата свинца, синтезированного на основе системы  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7 - \text{PbCO}_3$   
Fig. 2. Strahlentherapie of sample of lead molybdate synthesized on the basis of the system  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7 - \text{PbCO}_3$

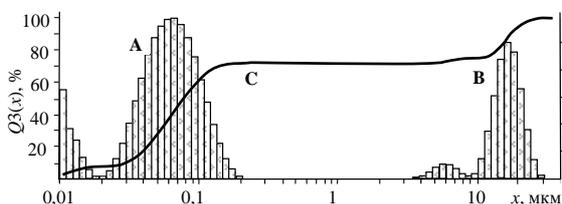


Рис. 3. Гистограммы (А, В) и интегральная кривая (С) распределения частиц  $\text{PbMoO}_4$ , синтезированного в расплавах системы  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7 - \text{PbCO}_3$   
Fig. 3. Histograms (A, B) and integral curve (C) of  $\text{PbMoO}_4$  particle distribution synthesized in the system  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7 - \text{PbCO}_3$

нием  $(Q-P)/P$ , где  $Q = C/2$  ( $C$  – концентрация каждого из реагентов),  $P$  – растворимость осаждаемого малорастворимого вещества.

При этом, если величина  $P$  мала ( $PP_{\text{PbMoO}_4} = 4,0 \cdot 10^{-6}$ ) и выделяется из сравнительно концентрированных растворов-расплавов (начальная стадия реакции  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7 - \text{PbCO}_3$ ) ( $Q$ -велико), то относительное пересыщение тоже будет велико, что будет способствовать образованию в растворе-расплаве большого количества центров зародышей кристаллизации, которые далее слипаются в более крупные частицы и выделяются в виде нанокристаллического осадка.

Напротив, чем меньше  $Q$  и больше  $P$ , тем меньше первичных кристаллов будет возникать, и тем крупнее они будут. А это возможно по достижении рабочей системой ко времени  $\tau$  некоторого критического концентрационного порога  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  и  $\text{PbCO}_3$ , который достигается в результате химической реакции между ними при постоянной температуре.

Из изложенного следуют условия управления дисперсностью  $\text{PbMoO}_4$ : для синтеза высокодисперсного молибдата свинца процесс надо вести при низких температурах и высоких концентрациях реагентов, тогда как повышение температуры и разбавление расплава относительно реагентов приведет к крупнокристаллической фазе.

Эти представления об изменении характера осадка  $\text{PbMoO}_4$  более наглядно можно описать, если ввести понятия «скорость образования зародышей» ( $v_{\text{обр}}$ ) и «скорость роста зародышей» ( $v_{\text{рост}}$ ), связанные с понятием «относительное пересыщение» соотношениями:  $V_1 = K_1((Q-P)/P)^n$  и  $V_2 = K_2((Q-P)/P)^n$ , где  $n=4$  и  $K_2 > K_1$ .

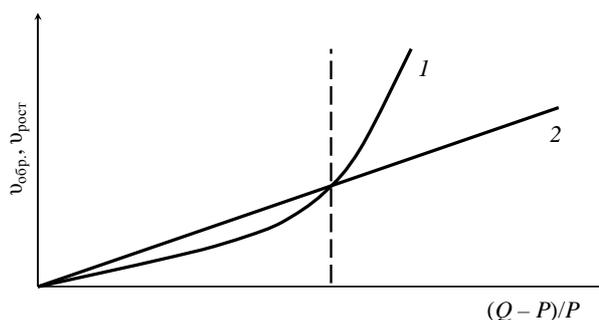


Рис. 4. Зависимость скорости образования зародышей  $v_{\text{обр}}$  (1) и их роста  $v_{\text{рост}}$  (2) от относительного пересыщения  
Fig. 4. The dependence of the nucleus formation rate  $v_{\text{form}}$  (1) and their growth  $v_{\text{growth}}$  (2) on the relative supersaturation

На рис. 4 представлены графики этих функций, из которых следует, что при малых  $(Q-P)/P$  (левая часть рис. 4) преобладает скорость роста зародышей – крупные кристаллы  $\text{PbMoO}_4$ , а при больших значениях относительного пересыщения преобладает (правая часть) скорость образования новых зародышей – мелкие кристаллы  $\text{PbMoO}_4$ . Существенное значение имеет также вязкость расплава.

Управление дисперсностью вещества – проблема многофакторная. Одна из задач дальнейших исследований по теме работы – ее решение для молибдатов и вольфраматов элементов  $p$ - и  $d$ -блока.

Здесь также имеет смысл обратить внимание на затронутый выше вопрос о закономерности роста термодинамической вероятности процессов в ряду систем  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7 - \text{PbO}$ ,  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7 - \text{PbO}_2$  и

$\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7 - \text{PbCO}_3$ , которая, несомненно, связана с тем, что при термической обработке последних  $\text{PbO}_2$  и  $\text{PbCO}_3$  разлагаются при температурах 290-565 и 312 °С соответственно с выделением кислорода и углекислого газа и, таким образом, они выступают в качестве генераторов высокодефектного  $\text{PbO}$ , который в момент формирования вступает в химическое взаимодействие с термически активированным комплексным анионом  $\text{Mo}_2\text{O}_7^{2-}$  в расплавах с образованием  $\text{PbMoO}_4$  – один из методов активации высокотемпературных реакций в отсутствие растворителя [25, 26].

При этом важно подчеркнуть, что образовавшийся  $\text{PbMoO}_4$  с регенерировавшимся  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  образует эвтектику – явление, имеющее принципиальное значение для технологии отделения  $\text{PbMoO}_4$  от продуктов реакции димолибдата натрия с карбонатом свинца, т.е. молибдатов свинца и натрия в высокочистом состоянии. Наряду с этим, для достижения цели работы и получения высокочистого  $\text{PbMoO}_4$ , имеет значение также мольное отношение  $\text{PbMoO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  – продуктов реакции в системе  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7 - \text{PbCO}_3$  равно  $1(\text{Na}):1(\text{Pb})$ , тогда как для эвтектики в системе  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 - \text{PbMoO}_4$  оно составляет 2,45(Na):1(Pb). Из этого следует, что кристаллизация молибдата свинца выходит на ликвидус  $\text{PbMoO}_4$  на диаграмме плавкости системы  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 - \text{PbMoO}_4$ , т.е. имеются все необходимые условия для получения высокочистого  $\text{PbMoO}_4$ . Большой интерес представляет возможность преобразования смеси  $\text{PbMoO}_4$  и

$\text{Na}_2\text{MoO}_4$  с введением в нее  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ , в тройную эвтектическую систему  $\text{PbMoO}_4 - \text{Na}_2\text{MoO}_4 - \text{Li}_2\text{MoO}_4$ , пригодную для выращивания монокристаллов молибдата свинца.

## ВЫВОДЫ

Проведен термодинамический анализ химического взаимодействия димолибдата натрия с  $\text{PbO}$ ,  $\text{PbO}_2$  и  $\text{PbCO}_3$  и показано, что максимальной вероятностью среди всех проанализированных процессов, ведущих к образованию  $\text{PbMoO}_4$  обладает реакция  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  с  $\text{PbCO}_3$ .

Разработана методика синтеза  $\text{PbMoO}_4$  в расплавах системы  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7 - \text{PbCO}_3$ .

Полученный продукт идентифицирован методами химического и РФ анализов, и показано, что  $\text{PbMoO}_4$  марки «х.ч.».

Разработанный высокопроизводительный способ получения высокочистого  $\text{PbMoO}_4$ , базирующийся на системе  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7 - \text{PbCO}_3$  с рядом оптимальных характеристик (относительно низкая температура процесса синтеза  $\text{PbMoO}_4$ , доступность реагентов, высокая производительность процесса, значительная термодинамическая вероятность реакции образования искомого вещества, возможность, из-за эвтектического характера системы  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 - \text{PbMoO}_4$ , значительной растворимости молибдата натрия и плохой растворимости  $\text{PbMoO}_4$  ( $\text{PP}_{\text{PbMoO}_4} = 4,0 \cdot 10^{-6}$ ), регенерации молибдата натрия и его вторичное использование и др.) с учетом простоты его технологического оформления может быть перенесен на крупномасштабное производство.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie-Berlin. 1983. Мо, System-Nummer 53. P. 393.
2. **Савон А.Е.** Оптические и люминесцентные свойства молибдатов при возбуждении синхронным излучением в области фундаментального поглощения. Автореф. дис. ... к.ф.-м.н. Москва. 2012. 37 с.
3. **Кимура М., Макулата Т.** Получение монокристаллов молибдата свинца, используемых в качестве модуляторов света. Япония. 1982. № 57145100. Заявлено 26.2.81: Опубл. 7.9.82. 1983-23.
4. **Шурдумов Г.К., Шурдумов Б.К., Хоконова Т.Н.** Физика и химия перспективных материалов. Нальчик: Каб.-Балк. ун-т. 1998. С. 45-55.
5. **van Loo W.** Luminescence of lead molybdate and lead tungstate. Discussion. *Phis. State. Sol.* 1975. v(a)2B. P. 227-235.
6. **Ke Dai, Yong Yao, Hui Liu, Ibrahim Mohamed, Haochen, Qiaoyum Huang.** Enhaneing the photocatalytic activity of lead molibdate by modifying with fullerene. *J. Mol. Cat. A: Chem.* 2013. V. 374-375. P. 111-117.
7. **Агмалян Н.Р., Варганян Э.С., Казарян Л.М., Овсерян Р.К.** Влияние состава шихты на темновую фотопроводимость кристаллов молибдата свинца. *Неорган. материалы.* 2000. Т. 36. № 11. С. 1382-1385.

## REFERENCES

1. Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie-Berlin. 1983. Мо, System-Nummer 53. P. 393.
2. **Savon A.E.** Optical and luminescent properties of molybdates at the excitation of the synchronous radiation in the field of fundamental absorption. Extended abstract of candidate dissertation for physical and mathematical sciences. Moscow. 2012. 37 p. (in Russian).
3. **Kimura M., Maculata T.** The production of single crystals of lead molybdate, used as light modulators. Japan Patent. 1982. N 57145100. Stated 26.2.81: Published 7.9.82. 1983-23.
4. **Shurdumov G.K., Shurdumov B.K., Khokonova T.N.** Physics and chemistry of advanced materials. Nalchik: Kab.-Balk. University. 1998. P. 45-55 (in Russian).
5. **van Loo W.** Luminescence of lead molibdate and lead tungstate. Discussion. *Phis. State. Sol.* 1975. v(a)2B. P. 227-235.
6. **Ke Dai, Yong Yao, Hui Liu, Ibrahim Mohamed, Haochen, Qiaoyum Huang.** Enhaneing the photocatalytic activity of lead molibdate by modifying with fullerene. *J. Mol. Cat. A: Chem.* 2013. V. 374-375. P. 111-117.
7. **Amalyan N.R., Vartanyan E.S., Ghazaryan L.M., Ovseryan R.K.** Influence of charge composition on dark photoconductivity of crystals of molybdate of lead. *Neorgan. Materialy.* 2000. V. 36. N 11. P. 1382-1385 (in Russian).

8. Химический энциклопедический словарь. М.: Советская Энциклопедия. 1983. 792 с.
9. **Мохосоев М.В., Кривобок В.И., Батура З.Е., Самсонова Г.Я.** Способ получения молибдата свинца высокой степени чистоты. СССР. 1979. № 947798123. Заявл. 01.03.65. Опубл. 30.05.79. Бюл. № 20.
10. **Тосихико К., Кэйити М.** Способ получения молибдата свинца. Япония. №393629. Заявл. 5.9.89; Опубл. 18.4.91.
11. **Мохосоев М.В., Алексеев Ф.П., Луцык В.И.** Диаграммы состояния молибдатных и вольфраматных систем. Новосибирск: Наука. 1988. 348 с.
12. **Григорьева Л.Ф.** Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов. Л.: Наука. 1988. 348 с.
13. **Арутюнов С.А.** Исследование технологии получения молибдата свинца из молибденитового концентрата. *Вестн. ГИУА. Сер. Metallurgiya, Materialovedenie, Nedropolzovanie.* 2012. Вып. 15. № 1. С. 15-21.
14. **Зырянов В.В., Лазко Ф.А.** Механохимический синтез молибдата свинца  $PbMoO_4$ . *Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук.* 1990. № 2. С. 96-100.
15. **Морачевский Ю.В., Лебедева Л.И.** О составе ионов, образуемых шестивалентным молибденом в растворах. *Журн. неорганической химии.* 1960. Т. 5. № 10. Р. 2238-2241.
16. **Фурман А.А.** Неорганические хлориды. М.: Химия. 1980. 416 с.
17. **Жуковский В.М.** Статика и динамика процессов твердофазного синтеза молибдатов двухвалентных металлов. Автореф. дис. ... д.х.н. Свердловск: Уральский гос. ун-т. 1974. 67 с.
18. **Шурдумов Г.К., Шурдумов Б.К., Барагунова Л.Х.** Свинец (II) молибденовокислый, «Химический чистый». ТУ 6-09-40-492-84. Предприятие Почтовый ящик А-7815. Регистрационный № 848 от 06.09.85. Нальчик: Каб-Балк. ун-т. 1984.
19. **Шурдумов Г.К., Гонов С.Ж., Шурдумов Б.К., Калмыкова А.М.** Синтез молибдата свинца в расплавах системы  $K,Na,Pb||NO_3,MoO_4$ . *Расплавы.* 2014. № 6. С. 1-10.
20. **Герасимов Я.И.** Курс физической химии. Т. 1. М.: Химия. 1970. 592 с.
21. **Шурдумов Г.К., Тлимахова Е.Х., Шурдумов Б.К.** Синтез вольфрамата кобальта в расплавах системы  $(K_2WO_4-KCl)эвт.-CoSO_4$ . *Журн. неорганической химии.* 2010. Т. 55. № 9. С. 1568-1572.
22. **Пилипенко А.Т., Пятницкий А.В.** Аналитическая химия. Т. 1. М.: Химия. 1990. 480 с.
23. **Тимофеева В.А.** Рост кристаллов из растворов-расплавов. М.: Наука. 1978. 268 с.
24. **Шурдумов Г.К., Унежева З.Х., Карданова Ю.Л.** Разработка рационального способа синтеза вольфрамата цинка в расплавах системы  $(K_2WO_4-KCl)эвт.-ZnSO_4 [K,Zn/Cl,SO_4,WO_4]$ . *Расплавы.* 2015. № 2. С. 101-112.
25. **Третьяков Ю.Д.** Твердофазные реакции. М.: Химия. 1978. 360 с.
26. **Шурдумов Г.К., Карданова Ю.Л.** Химическая эволюция систем типа  $MeSO_4 - Na_2CO_3 - Mo(W)O_4$  при их термической обработке и разработка на их основе обобщенного оптимизированного твердофазного синтеза молибдатов и вольфраматов элементов d-семейства (Me-d элемент). *Изв. Кабард.-Балк. гос. ун-та.* 2016. Т. VI. № 2. С. 63-71.
8. Chemical encyclopedic dictionary. M.: Soviet encyclopedia. 1983. 792 p. (in Russian).
9. **Mokhosoev M.V., Krivobok V.I., Batur Z.E., Samsonova G.J.** A method of producing a molybdate of lead of high purity. Soviet Union Patent. 1979. N 947798123. Stated 01.03.65; published 30.05.79. Bul. № 20. (in Russian).
10. **Toshihiko K., Keiichi M.** A method of producing a molybdate of lead. Japan Patent. N 393629. Stated 5.9.89; Published 18.4.91.
11. **Mokhosoev M.V., Alekseev F.P., Lutsyk V.I.** Diagrams molybdate and wolframate systems. Novosibirsk: Nauka. 1988. 348 p. (in Russian).
12. **Grigorieva L.F.** Diagrams of systems of refractory oxides.- L.: Nauka. 1988. 348 p. (in Russian).
13. **Arutyunov S.A.** Study of technology for molybdate of lead production from molybdenite concentrate. *Vestnik GIUA. Ser. Metallurgiya, Materialovedenie, Nedropolzovanie.* 2012. V. 15. N 1. P. 15-21 (in Russian).
14. **Zyryanov V.V., Lazko F.A.** Mechanochemical synthesis of lead molybdate  $PbMoO_4$ . *Izv.SO RAN.Ser. Khim. Nauki.* 1990. N 2. P. 96-100 (in Russian).
15. **Morachevsky V.Yu., Lebedev L.I.** On the composition of the ions formed by the hexavalent molybdenum in solutions. *Zhurn. Neorg. Khim.* 1960. V. 5. N 10. P. 2238-2241 (in Russian).
16. **Furman A.A.** Inorganic chlorides. M.: Khimiya. 1980. 416 p. (in Russian).
17. **Zhukovsky V.M.** Statics and dynamics of processes of solid-phase synthesis of molybdates of divalent metals. Extended abstract of doctor dissertation for chemical sciences. Sverdlovsk: Ural State University. 1974. 67 p. (in Russian).
18. **Shurdumov G.K., Shurdumov B.K., Baragunova L.H.** Lead (II) molybdate, "Chemical clean". THAT 6-09-40-492-84. The company Inbox And 7815. Registration № 848 from 06.09.85 Nalchik: Kab-Balk. University, 1984 (in Russian).
19. **Shurdumov G. K., Gonov S.Zh., Shurdumov B. K., Kalmykova A. M.** Synthesis of molybdate of lead in melts of the system  $K,Na,Pb||NO_3,MoO_4$ . *Rasplavy.* 2014. N 6. P. 1-10 (in Russian).
20. **Gerasimov Ya.I.** Course of physical chemistry. V. 1. M.: Khimiya, 1970. 592 p. (in Russian).
21. **Shurdumov G.K., Timakova E.H., Shurdumov B.K.** Synthesis of cobalt in tungstate melts  $(K_2WO_4-KCl)эвт.-CoSO_4$ . *Zhurn. Neorg. Khim.* 2010. V. 55. N 9. P. 1568-1572 (in Russian).
22. **Pilipenko A.T., Pyatnitskiy A.V.** Analytical chemistry. vol. 1. M.: Khimiya, 1990. 480 p. (in Russian).
23. **Timofeeva V.A.** Crystal growth from solutions-melts. M.: Nauka, 1978. 268 p. (in Russian).
24. **Shurdumov G.K., Unezheva Z.K., Kardanova Yu.L.** Development of a rational method for the synthesis of zinc tungstate in the melt system  $(K_2WO_4-KCl)эвт.-ZnSO_4 [K,Zn/Cl,SO_4,WO_4]$ . *Rasplavy.* 2015. N 2. P. 101-112 (in Russian).
25. **Tretyakov Yu.D.** Solid-phase reactions. M.: Khimiya. 1978. 360 p. (in Russian).
26. **Shurdumov G.K., Kardanova Yu.L.** Chemical evolution of systems of  $MeSO_4 - Na_2CO_3 - Mo(W)O_4$  type under their heat treatment and development on their basis of the generalized optimized solid-phase synthesis of molybdates and tungstates of the d-family of (Me-d). *Izvestiya Kabardino-Balkar state University.* 2016. V. VI. N. 2. P. 63-71 (in Russian).

Поступила в редакцию (Received) 15.12.2016

Принята к опубликованию (Accepted) 24.04.2017