

Р.С. Мирзоев, М.Х. Лигидов, Р.М. Эльмесова, А.А. Кяров, Р.А. Шетов

СИСТЕМА $\text{Na}_2\text{MoO}_4 - \text{Cs}_2\text{MoO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ ПРИ 25°C(Кабардино-Балкарский государственный университет)
e-mail: rmirzoev_2010@mail.ru

Изучено фазообразование в системе $\text{Na}_2\text{MoO}_4 - \text{Cs}_2\text{MoO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C. Показано, что в этой системе кристаллизуются три инконгруэнтно растворимые сложные фазы: $3\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot \text{Cs}_2\text{MoO}_4 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot \text{Cs}_2\text{MoO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 3\text{Cs}_2\text{MoO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Определены плотность, показатель преломления, динамическая вязкость насыщенных растворов системы. Двойные соли выделены, охарактеризованы методами химического анализа, ИК-спектроскопии и комплексного термического анализа.

Ключевые слова: диаграмма растворимости, молибдат натрия, молибдат цезия, водные растворы, двойные молибдаты натрия-цезия, термическая устойчивость

Данная работа является продолжением исследований растворимости, физико-химических свойств насыщенных водных растворов и твердых фаз в тройных водно-солевых системах, состоящих из молибдатов щелочных металлов и аммония [1-5]. Целью изучения систем является выяснение основных закономерностей зависимости характера взаимодействия между молибдатами щелочных металлов и аммония в насыщенных водных растворах от параметров их состояния и, особенно, от физико-химических свойств исходных компонентов. В работе представлены результаты, полученные нами при исследовании растворимости, физико-химических свойств насыщенных растворов и твердых фаз в системе $\text{Na}_2\text{MoO}_4 - \text{Cs}_2\text{MoO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Растворимость в системе изучена при $25 \pm 0,1^\circ\text{C}$ методом изотермического насыщения. В качестве исходных веществ использовали перекристаллизованные дигидрат молибдата натрия $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ марки «ч.д.а.», молибдат цезия Cs_2MoO_4 марки «ч.» и дважды дистиллированную воду.

Равновесие в системе достигалось через 6-14 суток в зависимости от состава исходной смеси и времени непрерывного перемешивания.

Анализы жидкой фазы и «остатков» на MoO_4^{2-} проводили объемным редуктометрическим методом [6]. Содержание Cs^+ определяли гравиметрическим тетрафенилборатным методом [7], а Na^+ – по разности между сухим остатком и суммой определений Cs^+ и MoO_4^{2-} . Сухой остаток жидких и твердых фаз в каждой пробе получали упариванием до сухих солей и их прокаливанием при 250°C . Состав твердых фаз устанавливали методом Скрейнемакерса.

Свойства жидкой фазы изучали по методикам, описанным в [8].

Термогравиметрические снимали на дериватографе конструкции Паулик – Паулик – Эрдей, модель MOM Q-1500D. В динамическом режиме образцы веществ исследовали при скорости нагревания $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ в атмосфере воздуха. В качестве держателя проб использовали открытые платиновые тигли, а в качестве инертного вещества – свежeproкаленный при температуре $600-800^\circ\text{C}$ оксид алюминия.

При проведении термического эксперимента в квазиизотермических и квазиизобарных условиях (Q-ТГ) нагревание образцов осуществлялось со скоростью $3^\circ\text{C}/\text{мин}$ до начала разложения, скорость разложения устанавливали равной – $0,4^\circ\text{C}/\text{мин}$. Образцы для исследования помещали в конический тигель-держатель с крышкой. Температура верхнего предела нагревания образцов составляла 250°C .

ИК спектры регистрировали в области $400-4000\text{ см}^{-1}$ на спектрофотометре «Specord IR-75». Образцы готовили в виде суспензии в вазелиновом масле.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Экспериментальные данные, полученные при исследовании растворимости в системе $\text{Na}_2\text{MoO}_4 - \text{Cs}_2\text{MoO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ (табл. 1, рис. 1), показывают, что в системе образуются три двойных молибдата, инконгруэнтно растворимые в воде: $3\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot \text{Cs}_2\text{MoO}_4 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot \text{Cs}_2\text{MoO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 3\text{Cs}_2\text{MoO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

Изотерма растворимости (рис. 1) системы делится тремя переходными (P_1 , P_2 , P_3) и одной эвтонической (E) точками на ветви, отвечающие областям кристаллизации $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (AP_1),

Таблица 1
Растворимость в системе $\text{Na}_2\text{MoO}_4(\text{I}) - \text{Cs}_2\text{MoO}_4(\text{II})$
 $-\text{H}_2\text{O}$ при 25°C
Table 1. Solubility in the $\text{Na}_2\text{MoO}_4-\text{Cs}_2\text{MoO}_4-\text{H}_2\text{O}$
system at 25°C

Номер точки	Состав жидкой фазы, мас. %		Состав «остатка», мас. %		Твердая фаза
	I	II	I	II	
1	39,43	—	80,48	—	$\text{I} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
2	38,66	3,87	78,01	0,98	То же
3	34,88	10,45	75,88	2,44	>>>
4	32,11	15,70	76,15	3,06	>>>
5	31,66	15,99	75,16	3,24	>>>
6	31,17	18,55	73,21	3,99	>>>
7	28,60	21,68	74,66	4,21	>>>
8	25,33	28,95	75,61	4,78	>>>
9	24,92	29,20	71,86	6,18	>>>
10	23,17	33,32	75,58	4,97	>>>
11	22,35	34,41	71,52	7,12	>>>
12	21,77	37,03	70,01	9,08	$\text{I} \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{I} \cdot \text{II} \cdot 18\text{H}_2\text{O}$
13	21,56	37,05	45,60	26,74	То же
14	21,33	37,13	44,15	31,05	>>>
15	20,80	37,75	42,88	31,44	$3\text{I} \cdot \text{II} \cdot 18\text{H}_2\text{O}$
16	20,32	38,44	44,04	31,31	То же
17	19,64	40,07	44,85	30,31	>>>
18	19,48	41,94	43,81	30,75	>>>
19	18,91	42,03	33,20	43,10	$3\text{I} \cdot \text{II} \cdot 18\text{H}_2\text{O} + \text{I} \cdot \text{II} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
20	18,72	41,72	28,44	59,46	То же
21	17,97	43,19	28,57	59,51	$\text{I} \cdot \text{II} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
22	17,18	44,36	26,80	61,88	То же
23	14,46	48,43	29,00	60,53	>>>
24	12,84	51,22	28,78	60,22	>>>
25	11,04	54,27	28,33	60,07	>>>
26	7,95	58,14	28,44	60,88	>>>
27	7,43	58,20	17,83	63,72	$\text{I} \cdot \text{II} \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{I} \cdot 3\text{II} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
28	7,37	58,29	12,41	74,81	То же
29	5,03	64,05	12,10	74,77	$\text{I} \cdot 3\text{II} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
30	2,39	68,25	11,93	74,66	То же
31	0,69	74,24	11,96	75,15	>>>
32	0,29	79,38	11,84	75,03	$\text{I} \cdot 3\text{II} \cdot 12\text{H}_2\text{O} + \text{II}$
33	0,31	79,41	5,72	80,30	То же
34	-	79,76	-	86,12	II

$3\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot \text{Cs}_2\text{MoO}_4 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ (P_1P_2), $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot \text{Cs}_2\text{MoO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (P_2P_3), $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 3\text{Cs}_2\text{MoO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (P_3E) и Cs_2MoO_4 (EВ). Ветвь растворимости молибдата цезия (EВ) настолько мала, что положение эвтонической точки E (0,30 мас. % Na_2MoO_4 и 79,40 мас. % Cs_2MoO_4) практически совпадает с точкой B , отвечающей индивидуальной растворимости молибдата цезия (79,60 масс. %). Ветвь растворимости $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (AP_1), напротив, имеет точка

раствора на кривой AP_1 в случае изотермического испарения раствора, будет менять свое положение, передвигаясь по этой кривой к переходной точке P_1 по причине выделения из раствора в твердую фазу дигидрата молибдата натрия. Переходная точка P_1 является конечным пунктом кристаллизации $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и соответствует началу кристаллизации двойной соли $3\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot \text{Cs}_2\text{MoO}_4 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$. В точке P_1 насыщенный раствор системы будет содержать 21,53 мас. % Na_2MoO_4 и 37,07 мас. % Cs_2MoO_4 . Вещество $3\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot \text{Cs}_2\text{MoO}_4 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ кристаллизуется из насыщенных растворов, состав которых может меняться в очень узком концентрационном интервале, нижняя граница соответствует второй переходной точке P_2 (18,82 мас. % Na_2MoO_4 и 41,88 мас. % Cs_2MoO_4). Обращает внимание на себя то обстоятельство, что молярное отношение молибдата цезия к молибдату натрия в растворе, которому отвечает точка P_1 , значительно превышает отношение в составе самой двойной соли. Последнее указывает на крайнюю неустойчивость 18-водного молибдата. Две другие двойные соли $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot \text{Cs}_2\text{MoO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 3\text{Cs}_2\text{MoO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ более устойчивы. Их ветви растворимости на диаграмме достаточно протяженны, а отношение количества молибдата цезия к количеству молибдата натрия в растворах, отвечающих переходным точкам P_2 и P_3 (7,40 мас. % Na_2MoO_4 и 58,17 мас. % Cs_2MoO_4) только чуть больше, чем молярное отношение солевых компонентов в соответствующих двойных солях.

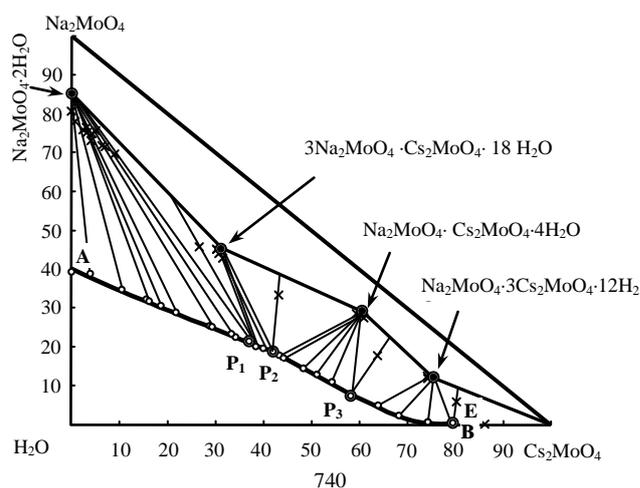


Рис. 1. Диаграмма растворимости системы $\text{Na}_2\text{MoO}_4 - \text{Cs}_2\text{MoO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C
 Fig. 1. Solubility diagram for the $\text{Na}_2\text{MoO}_4-\text{Cs}_2\text{MoO}_4-\text{H}_2\text{O}$ system at 25°C

В системе $\text{Na}_2\text{MoO}_4 - \text{Cs}_2\text{MoO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C экспериментально определены плотность (ρ), показатель преломления (n_D), динамическая

вязкость (η) насыщенных растворов. Результаты исследования этих свойств представлены в табл. 2 и на рис. 2. Полученные данные показывают их закономерное изменение при изменении состава жидких фаз и характера взаимодействия компонентов в системе.

Таблица 2

Физико-химические свойства насыщенных растворов системы Na_2MoO_4 (I)– Cs_2MoO_4 (II) – H_2O при 25°C

Table 2. Physical-chemical properties of saturated solutions in the Na_2MoO_4 – Cs_2MoO_4 – H_2O system at 25°C

№ точки	Состав солевой массы раствора, мол. %		Свойства		
	I	II	$\rho \cdot 10^{-3}$, кг/м ³	n_D	$\eta \cdot 10^3$, нс/м
1	100,00	0,00	1,4422	1,4164	4,37
2	95,38	4,62	1,4935	1,4182	4,21
3	87,35	12,65	1,5466	1,4239	4,18
4	80,88	19,12	1,5919	1,4279	4,21
5	80,37	19,63	1,5901	1,4284	4,21
6	77,65	22,35	1,6140	1,4300	4,21
7	73,18	26,82	1,6490	1,4330	4,24
8	64,40	35,60	1,7328	1,4382	4,30
9	63,83	36,17	1,7400	1,4383	4,30
10	58,98	41,02	1,7660	1,4420	4,31
11	57,32	42,68	1,7913	1,4428	4,32
12	54,87	45,13	1,8300	1,4454	4,33
13	54,61	45,39	1,8305	1,4455	4,34
14	54,30	45,70	1,8303	1,4460	4,33
15	53,26	46,74	1,8370	1,4459	4,39
16	52,22	47,78	1,8507	1,4468	4,41
17	50,34	49,66	1,8610	1,4480	4,45
18	48,99	51,01	1,8714	1,4491	4,50
19	48,20	51,80	1,8824	1,4495	4,50
20	48,13	51,87	1,8810	1,4490	4,50
21	46,25	53,75	1,8990	1,4497	4,45
22	44,47	55,53	1,9120	1,4504	4,34
23	38,17	61,83	1,9460	1,4525	4,07
24	34,14	65,86	1,9790	1,4540	3,95
25	29,61	70,39	2,0230	1,4558	3,77
26	22,04	77,96	2,0800	1,4580	3,57
27	20,89	79,11	2,1213	1,4588	3,42
28	20,73	79,27	2,1217	1,4591	3,43
29	13,97	86,03	2,1621	1,4619	3,42
30	6,75	93,25	2,2603	1,4691	3,66
31	1,89	98,11	2,4258	1,4858	4,33
32	0,75	99,25	2,6327	1,5000	7,18
33	0,80	99,20	2,6331	1,5003	7,20
34	0,00	100,00	2,6353	1,5050	7,28

Кривые плотности, показателя преломления имеют аналогичный вид. Эти свойства, чего нельзя сказать о динамической вязкости, могут быть удовлетворительно рассчитаны по правилу

смешения через кажущиеся молярные свойства солевых компонентов системы и свойства воды, как это описано в [4]. Среднее отклонение плотности и показателя преломления от аддитивности не превышает 0,70 и 0,53 отн.%, соответственно, в то время как для вязкости – до 60%.

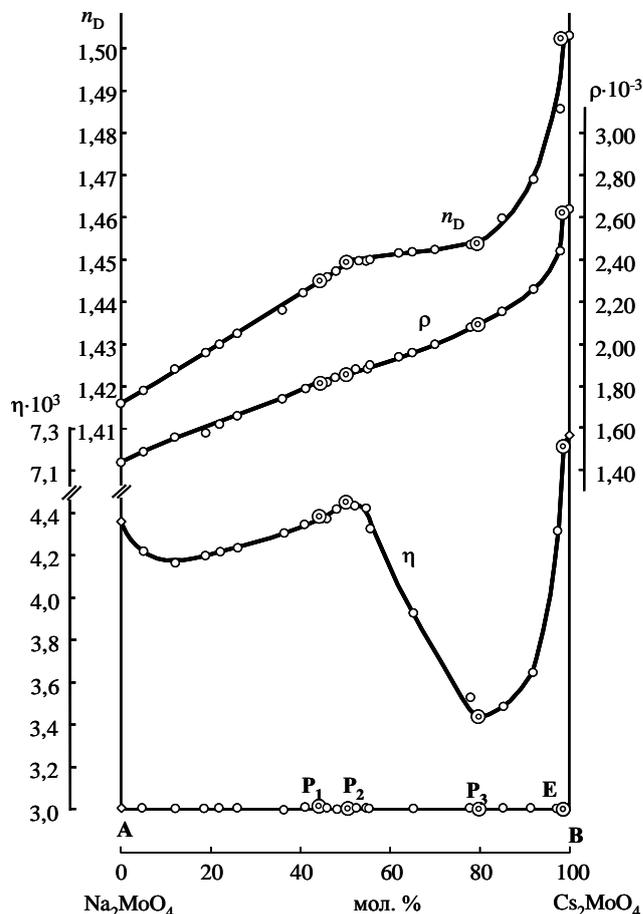


Рис. 2. Изотермы плотности ρ , показателя преломления n_D , динамической вязкости η насыщенных растворов системы Na_2MoO_4 – Cs_2MoO_4 – H_2O при 25°C

Fig. 2. Isotherms (25°C) of density ρ , refractive index n_D , dynamic viscosity η for saturated solutions of the Na_2MoO_4 – Cs_2MoO_4 – H_2O system

Методом изотермического испарения (25°C) концентрированных растворов системы, близких по составу переходным точкам, с небольшим избытком молибдата цезия, получены кристаллогидраты двойных молибдатов. Для исследования применялись первые выпавшие кристаллы. Поскольку соль $3\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot \text{Cs}_2\text{MoO}_4 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ выкристаллизовывается в узком концентрационном интервале (P_1P_2), то этот молибдат выделяли в твердую фазу из большой массы раствора.

Согласно химическому анализу кристаллы двойных солей имеют состав: найдено, мас. %: Na_2O – 14,48; Cs_2O – 21,05; MoO_3 – 41,6; H_2O – 22,91. Для $3\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot \text{Cs}_2\text{MoO}_4 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ вычислено,

мас. %: Na_2O – 13,59; Cs_2O – 20,60; MoO_3 – 42,09; H_2O – 23,71. Найдено, мас. %: Na_2O – 8,73; Cs_2O – 40,55; MoO_3 – 40,56; H_2O – 10,15.

Для $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot \text{Cs}_2\text{MoO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ вычислено, мас. %: Na_2O – 8,81; Cs_2O – 40,04; MoO_3 – 40,91; H_2O – 10,24. Найдено, мас. %: Na_2O – 4,87; Cs_2O – 48,89; MoO_3 – 34,00; H_2O – 12,23.

Для $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 3\text{Cs}_2\text{MoO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ вычислено, мас. %: Na_2O – 3,65; Cs_2O – 49,75; MoO_3 – 33,88; H_2O – 12,72.

Пикнометрическая плотность соединений составила 2,25; 3,06; 3,12 г/см³ для $3\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot \text{Cs}_2\text{MoO}_4 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot \text{Cs}_2\text{MoO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 3\text{Cs}_2\text{MoO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ соответственно.

Инфракрасные спектры высоководных двойных молибдатов $3\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot \text{Cs}_2\text{MoO}_4 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 3\text{Cs}_2\text{MoO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ оказались малоструктурированными, что, по-видимому, связано с плавлением солей в собственной кристаллизационной воде при приготовлении суспензий веществ в вазелиновом масле.

ИК спектр $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot \text{Cs}_2\text{MoO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (рис. 3) имеет в области частот валентных колебаний ОН-групп молекул воды плечо при 3280 см⁻¹ и среднюю по интенсивности полосу поглощения при 3220 см⁻¹. Столь большая величина сдвига полос поглощения гидроксогрупп молекул кристаллизационной воды в структуре двойной соли в область низких частот в сравнении с линией полностью симметричного колебания молекул пароводяной воды, у которой отсутствуют водородные связи (3750 см⁻¹), предполагает наличие в структуре рассматриваемого вещества очень прочных водородных связей $\text{O}_w \dots \text{O}(\text{MoO}_4)$ и коротких контактов $\text{Na} - \text{O}_w$. Молекулы воды в структуре двойной соли испытывают сильное возмущающее действие ионов натрия. Вышесказанное подтверждается полосой при 1710 см⁻¹, которая распо-

ложена вблизи пограничной области частот деформационных колебаний воды и ионов гидроксония [9]. Такое влияние катионов на молекулы воды приписывают, как правило, многозарядным катионам переходных металлов [10]. Однако, согласно [11], при наличии коротких контактов $\text{Na} - \text{O}_w$, катионы натрия также могут оказывать возмущающее влияние на молекулы воды.

Координационные полиэдры MoO_4^{2-} в структуре $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot \text{Cs}_2\text{MoO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, по-видимому, представляют деформированные тетраэдры. На ИК спектре этого двойного молибдата имеется плечо при 900 см⁻¹, которое согласно [12], соответствует симметричному валентному колебанию $\nu_1(A_1)$, а пики при 810, 830 и 870 см⁻¹ интерпретированы как расщепленная полоса трижды вырожденного антисимметричного валентного колебания $\nu_3(F_2)$. Слабые по интенсивности линии при 580 и 555 см⁻¹, вероятно, являются проявлением либрационных колебаний молекул кристаллизационной воды.

Термический анализ двойных молибдатов натрия-цезия представлен на рис. 4. В условиях линейного нагрева для образца $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot \text{Cs}_2\text{MoO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (рис. 4, а) наблюдалась четко выраженная стадия потери массы, которая начинается при 90°C и заканчивается при 233°C. При более высоких температурах на кривой ДТА обнаруживаются три эндозффекта (470, 504, 520°C), природа которых связана с превращениями, протекающими в безводной твердой фазе. В Q-режиме двойная соль $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot \text{Cs}_2\text{MoO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (рис. 4, б) теряет четыре моля воды в одну стадию и строго изотермично (121°C).

Термическая устойчивость у молибдата состава $3\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot \text{Cs}_2\text{MoO}_4 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ низкая. На кривой ДТА образца (рис. 4, в) уже при 40°C виден незначительный эндозффект, который можно

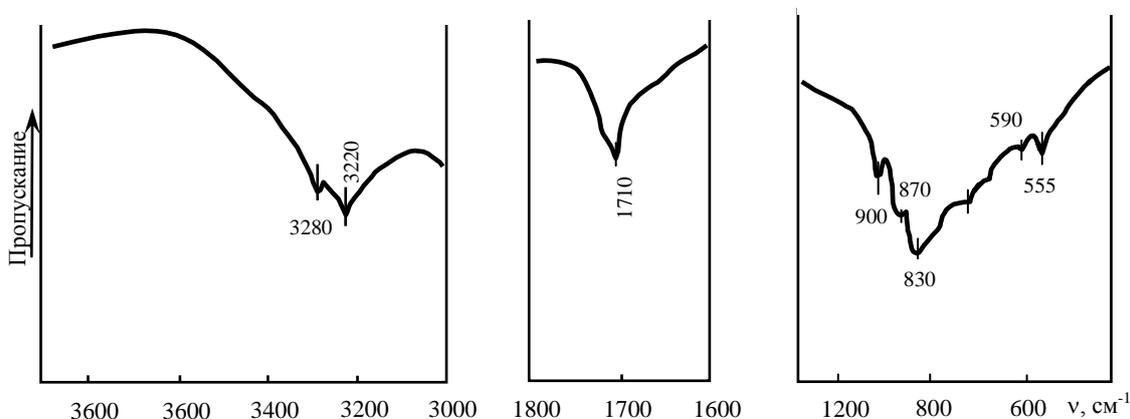


Рис. 3. Инфракрасный спектр поглощения $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot \text{Cs}_2\text{MoO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Fig. 3. IR absorption spectrum of $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot \text{Cs}_2\text{MoO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

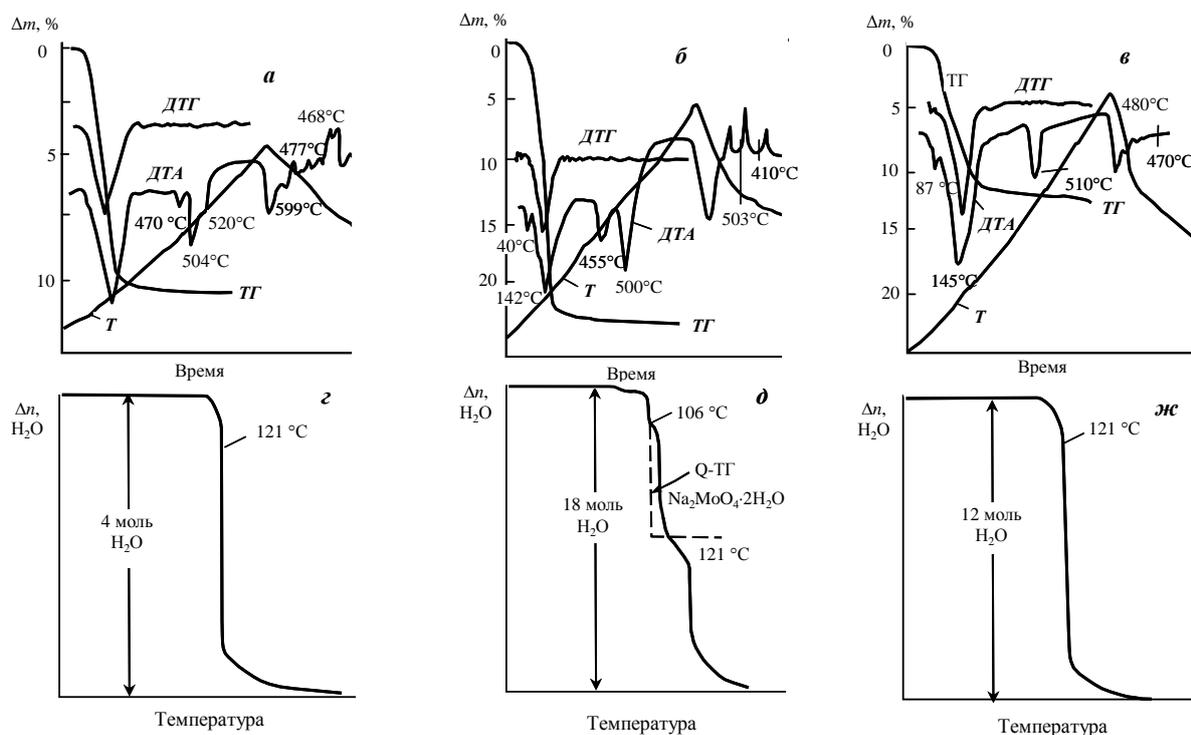


Рис. 4. Термоаналитические кривые $\text{Na}_2\text{MoO}_4\cdot\text{Cs}_2\text{MoO}_4\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (а, г), $3\text{Na}_2\text{MoO}_4\cdot\text{Cs}_2\text{MoO}_4\cdot 18\text{H}_2\text{O}$ (б, д) и $\text{Na}_2\text{MoO}_4\cdot 3\text{Cs}_2\text{MoO}_4\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (в, ж) в динамическом (10 К/мин) режиме нагрева (а-в) и в квазиизотермическом режиме (г-ж)
 Fig. 4. Thermal curves for $\text{Na}_2\text{MoO}_4\cdot\text{Cs}_2\text{MoO}_4\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (а, г), $3\text{Na}_2\text{MoO}_4\cdot\text{Cs}_2\text{MoO}_4\cdot 18\text{H}_2\text{O}$ (б, д) and $\text{Na}_2\text{MoO}_4\cdot 3\text{Cs}_2\text{MoO}_4\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (в, ж) recorded in dynamic heating mode (10 K/min) (а-в) and in quasi-isothermal mode (г-ж)

объяснить инконгруэнтным плавлением кристаллогидрата в собственной кристаллизационной воде. Продукты плавления двойной соли, по-видимому, представляют смесь, состоящую из жидкой фазы солевого расплава и двух кристаллических фаз: $\text{Na}_2\text{MoO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{MoO}_4\cdot\text{Cs}_2\text{MoO}_4\cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Поэтому ход термоаналитических кривых после плавления отражает процессы испарения, вскипания остатков жидкой фазы, дегидратации $\text{Na}_2\text{MoO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и термолиз $\text{Na}_2\text{MoO}_4\cdot\text{Cs}_2\text{MoO}_4\cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Так, кривая ДТА на данном участке имеет сложный вид: при 121°C фиксируется плечо эндозффекта, а при 142°C – минимум ярко выраженного эндозффекта. В Q- режиме образец $3\text{Na}_2\text{MoO}_4\cdot\text{Cs}_2\text{MoO}_4\cdot 18\text{H}_2\text{O}$ начинает терять массу при 106°C . Из рис. 4, д видно, что эта температура отвечает в этих же условиях температуре дегидратации $\text{Na}_2\text{MoO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Этот факт подтверждает правильность наших представлений о присутствии $\text{Na}_2\text{MoO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в составе продуктов плавления девятиводного молибдата в собственной кристаллизационной воде. Далее вскипает солевой расплав. Кривая Q-TG указывает на неизотермичность этого процесса, что можно объяснить изменением состава кипящего раствора. Вероятно, при этом из раствора выделяются в твердую фазу безводный молибдат натрия Na_2MoO_4 и $\text{Na}_2\text{MoO}_4\cdot\text{Cs}_2\text{MoO}_4\cdot 4\text{H}_2\text{O}$. При 121°C происходит термолиз $\text{Na}_2\text{MoO}_4\cdot\text{Cs}_2\text{MoO}_4\cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Термоустойчивость $\text{Na}_2\text{MoO}_4\cdot 3\text{Cs}_2\text{MoO}_4\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ изучали как в динамическом, так и в квазиравновесных режимах. Незначительный эндозффект при 87°C на кривой ДТА (рис. 4, в) может быть интерпретирован как плавление соли в кристаллизационной воде. Обнаруживаемое при 110°C плечо эндозффекта отражает вскипание жидкой фазы солевого расплава, а минимум на кривой ДТА при 145°C – максимальной скорости разложения твердых низководных молибдатов. Предложить вероятную схему процесса термолиза $\text{Na}_2\text{MoO}_4\cdot 3\text{Cs}_2\text{MoO}_4\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ с обозначением составов промежуточных фаз на данном этапе изученности фазовых равновесий в системе $\text{Na}_2\text{MoO}_4 - \text{Cs}_2\text{MoO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ затруднительно. Авторами работы [13] показано, что в безводной системе $\text{Na}_2\text{MoO}_4 - \text{Cs}_2\text{MoO}_4$ образуется соединение $\text{Na}_2\text{MoO}_4\cdot 3\text{Cs}_2\text{MoO}_4$, которое при 390°C имеет полиморфный переход, а при 510°C плавится инконгруэнтно. Однако на кривой ДТА $\text{Na}_2\text{MoO}_4\cdot 3\text{Cs}_2\text{MoO}_4\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ эндозффект при 390°C не фиксируется. Это указывает на то, что в результате полного обезвоживания $\text{Na}_2\text{MoO}_4\cdot 3\text{Cs}_2\text{MoO}_4\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ молибдат состава $\text{Na}_2\text{MoO}_4\cdot 3\text{Cs}_2\text{MoO}_4$ не образуется. В Q-условиях (рис. 4, ж) убыль массы $\text{Na}_2\text{MoO}_4\cdot 3\text{Cs}_2\text{MoO}_4\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ происходит одностадийно, с заметной неизотермичностью ($120\text{-}125^\circ\text{C}$).

ЛИТЕРАТУРА

1. Каров З.Г., Мирзоев Р.С., Дохова Н.М., Жилова С.Б. // Журн. неорган. химии 1993. Т. 34. № 2. С. 377-381; Karov Z.G., Mirzoev R.S., Dokhova N.M., Zhilova S.B. // Zhurn. Neorg. Khim. 1993. V. 34. N 2. P. 377-381 (in Russian).
2. Тхашоков Н.И., Мирзоев Р.С., Жилова С.Б. // Журн. неорган. химии. 2009. Т. 54. № 10. С. 1732-1738; Tkhashokov N.I., Mirzoev R.S., Zhilova S.B. // Zhurn. Neorg. Khim. 2009. V. 54. N 10. P. 1732-1738 (in Russian).
3. Мирзоев Р.С., Эльмесова Р.М., Шетов Р.А., Лигидов М.Х. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2010. Т. 53. Вып. 9. С. 36-40; Mirzoev R.S., El'mesova R.M., Shetov R.A., Ligidov M.Kh. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2010. V. 53. N 9. P. 36-40 (in Russian).
4. Мирзоев Р.С., Шетов Р.А., Лигидов М.Х., Эльмесова Р.М. // Журн. неорган. химии. 2010. Т. 55. № 1. С. 99-105; Mirzoev R.S., Shetov R.A., Ligidov M.Kh., El'mesova R.M. // Zhurn. Neorg. Khim. 2010. V. 55. N 1. P. 99-105 (in Russian).
5. Мирзоев Р.С., Каров З.Г., Кяров А.А., Шетов Р.А. // Изв. вузов Северо-Кавказский регион. Естественные науки. 2007. № 4. С. 59-62; Mirzoev R.S., Karov Z.G., Kyarov A.A., Shetov R.A. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. 2007. Severo-Kavkazsk. Reg.: Estestv. Nauki. N 4. P. 59-62 (in Russian).
6. Гиллебранд В.Ф., Лендель Г.Э., Брайт Г.А., Гофман Д.К. Практическое руководство по неорганическому анализу. М.: Химия. 1966. С. 361; Hillebrand W.F., Lundell G.E.F., Bright H.A., Hoffman D.I. Applied Inorganic Analysis: With Special Reference to the Analysis of Metals, Minerals, and Rocks, 2nd ed. (Wiley, New York. 1953). М.: Khimiya. 1966. P. 361 (in Russian).
7. Плюшев В.Е., Степин Б.Д. Аналитическая химия рубидия и цезия. М.: Наука. 1975. 224с.; Plyushchev V.E., Stepin B.D. The Analytical Chemistry of Rubidium and Cesium. М.: Nauka. 1975. 224 p. (in Russian).
8. Каров З. Г., Кяров А. А., Лепешков И.Н., Эльмесова Р. М. // Журн. неорган. химии. 1987. Т. 32. № 2. С. 467; Karov Z.G., Kyarov A.A., Lepeshkov I.N., El'mesova R.M. // Zhurn. Neorg. Khim. 1987. V. 32. № 2. P. 467-470 (in Russian).
9. Юхневич Г.В. // Успехи химии. 1963. Т. 32. № 11. С. 1397-1423; Yukhnevich G.V. // Uspekhi Khimii. 1963. V. 32. N 11. P. 1397-1423 (in Russian).
10. Макадун В.Н. Химия неорганических гидратов. Минск: Наука и техника. 1985. 246 с.; Makatun V.N. Chemistry of Inorganic Hydrates. Minsk: Nauka i Tekhnika. 1985. 246 p. (in Russian).
11. Барановский В.И., Сизова О.В., Третьяк В.М. // Журн. общей химии. 1984. Т. 54. Вып. 3. С. 507-510; Baranowskiy V.I., Sizova O.V., Tretyak V.M. // Zhurn. Obshcheiy Khimii. 1984. V. 54. N 3. P. 507-510 (in Russian).
12. Иванов-Эмин Б.Н., Зайцев Б.Е., Коротаева Л. Г., Ремизов В.Г. Колебательные спектры в неорганической химии. М.: Наука. 1971. С. 300-309; Ivanov-Emin B.N., Zaiytsev B.E., Korotaeva L.G., Remizov V.G. Vibration Spectra in Inorganic Chemistry. М.: Nauka. 1971. P. 300-309 (in Russian).
13. Мохосоев М.В., Базарова Ж.Г. Сложные оксиды молибдена и вольфрама с элементами I-IV групп. Москва: Наука. 1990. 224 с.; Mokhosoev M.V., Bazarova Zh.G. Complex oxides of molybdenum and tungsten with elements of the I-IV groups. М.: Nauka. 1990. 224 p. (in Russian).

Кафедра химической экологии

УДК 541(64+127) : 547.538.141

Н.В. Улитин, Р.Я. Дебердеев, Т.Р. Дебердеев

КИНЕТИКА РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ БУТИЛАКРИЛАТА, ПРОТЕКАЮЩЕЙ В УСЛОВИЯХ ОБРАТИМОЙ ПЕРЕДАЧИ ЦЕПИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТРИТИОКАРБОНАТОВ

(Казанский национальный исследовательский технологический университет)
e-mail: n.v.ulitin@mail.ru; rudeberdeev@rambler.ru; deberdeev@mail.ru

Смоделирована кинетика получения полибутилакрилата радикальной полимеризацией по механизму присоединения-фрагментации в присутствии дибензилтритиокарбоната. Справедливость модели доказана хорошей корреляцией расчетных и экспериментальных значений средних молекулярно-массовых характеристик полимера.

Ключевые слова: моделирование, обратимая передача цепи, полибутилакрилат, радикальная полимеризация

ВВЕДЕНИЕ

Кинетика радикальной полимеризации, протекающей в условиях обратимой передачи цепи (ОПЦ) по механизму присоединения-фрагментации в присутствии симметричных тритиокарбонатов $R'-S-C(=S)-S-R'$ и приводящей к получению узкодисперсных разветвленных полимеров, по сравнению с кинетикой классической ОПЦ-

полимеризации, где в качестве ОПЦ-агентов выступают серосодержащие соединения вида $Z-C(=S)-S-R'$, изучена мало [1, 2]. В связи с этим, в статье [3] нами была предложена математическая модель кинетики ОПЦ-полимеризации стирола в присутствии дибензилтритиокарбоната (ДБТК), в основе которой лежал механизм, учитывающий перекрестный обрыв радикалов и ин-