

И. Н. БЕЛЯЕВ и А. К. НЕСТЕРОВА

ТРОЙНАЯ НЕОБРАТИМО-ВЗАИМНАЯ СИСТЕМА ИЗ СУЛЬФАТОВ И ВОЛЬФРАМАТОВ КАЛИЯ И СВИНЦА ПЕРЕХОДНОГО ТИПА ОТ ДИАГОНАЛЬНОГО К АДИАГОНАЛЬНОМУ

(Представлено академиком Г. Г. Уразовым 7 VIII 1952)

Необратимо-взаимные тройные системы, осложненные комплексным соединением на боковой стороне, при примерно одинаковом условно вычисленном термическом эффекте реакции обмена и реакции комплексообразования А. Г. Бергманом и Г. А. Бухаловой (1) выделены в самостоятельный тип, переходный от диагонального к адиагональному. В этом случае секущие  $AY-BX$  и  $AY \cdot BY-BX$  (рис. 1) совершенно равноценны, их эвтектические смеси, являющиеся перевальными точками взаимной системы, затвердевают при почти одинаковой температуре. Среди многочисленных реальных диаграмм, изученных А. Г. Бергманом и его учениками, упомянутый тип встречается сравнительно редко.

В изученной нами необрати-

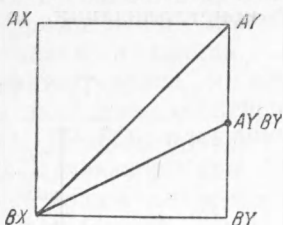


Рис. 1. Схема К, Pb || SO<sub>4</sub>, WO<sub>4</sub>

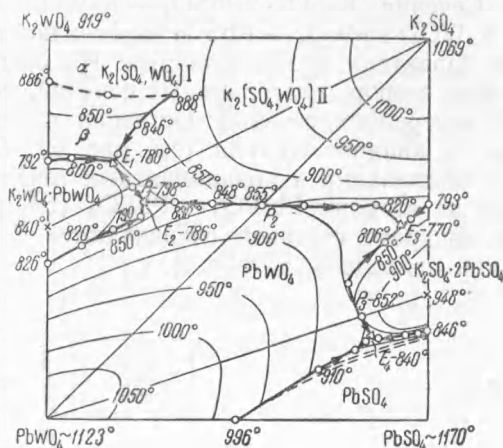


Рис. 2

мо-взаимной системе из сульфатов и вольфраматов калия и свинца секущие, исходящие из полюсов стабильных пар  $K_2SO_4-PbWO_4$  и  $K_2SO_4 \cdot 2PbSO_4-PbWO_4$ , почти совершенно равноценны, эвтектические смеси их  $P_2$  и  $P_3$  (см. рис. 2) затвердевают, соответственно, при 855 и 852°; таким образом, изученная система является хорошим примером переходного типа от диагональных к адиагональным.

Метод визуально-политермический, плавление смесей проводилось в платиновом тигле, сплав тщательно перемешивался платиновой мешалкой, температура измерялась с помощью платино-платиново-родиевой термопары. Соли:  $K_2SO_4$  — перекристаллизованы из продажного х. ч. продукта,  $K_2WO_4$ ,  $PbWO_4$  и  $PbSO_4$  синтезированы, соответственно, из х. ч.  $K_2CO_3$ ,  $WO_3$ ,  $Pb(NO_3)_2$ ,  $Na_2WO_4$  и  $Na_2SO_4$ .

Боковые стороны.  $K_2SO_4 - K_2WO_4$  изучена Амадори (2), повторена нами, она представляет собою непрерывный ряд твердых растворов;  $K_2SO_4 - PbSO_4$  изучена несколькими авторами (3-5). В системе на линии ликвидуса обнаружено одно соединение  $K_2SO_4 \cdot 2PbSO_4$  с т. пл.  $948^\circ$ . Эвтектические смеси с компонентами плавятся при  $846$  и  $793^\circ$ ;  $PbSO_4 - PbWO_4$  изучена Егером и Гермсом (6). Система характеризуется ограниченной растворимостью с эвтектикой при  $996^\circ$  и  $50\%$   $PbSO_4$ . Система  $K_2WO_4 - PbWO_4$  нами изучена впервые. В системе обнаружено одно конгруентно плавящееся соединение состава  $K_2WO_4 \cdot PbWO_4$ , т. пл.  $840^\circ$ , эвтектики с компонентами, соответственно, при  $792$ ,  $826$  и  $33$ , и  $59\%$   $PbWO_4$ .

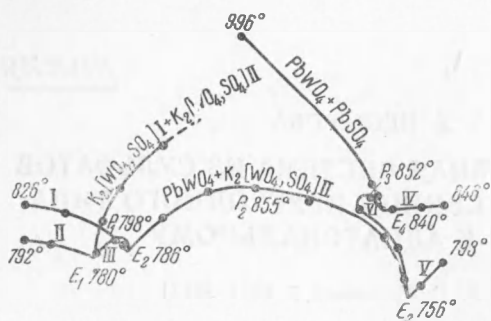


Рис. 3. I —  $K_2WO_4 \cdot PbWO_4 + PbWO_4$ , II —  $K_2[SO_4, WO_4] I + K_2WO_4 \cdot PbWO_4$ , III —  $K_2[WO_4, PbWO_4] + K_2[WO_4, SO_4] II$ , IV —  $K_2SO_4 \cdot 2PbSO_4 + PbSO_4$ , V —  $K_2SO_4 \cdot 2PbSO_4 + K_2[SO_4, WO_4] II$ , VI —  $K_2SO_4 \cdot 2PbSO_4 + PbWO_4$

Диагональные сечения. Сечение  $K_2WO_4 - PbSO_4$  дает пять полей кристаллизации:  $\alpha$ -,  $\beta$ - $K_2WO_4$ , твердые растворы  $K_2(SO_4, WO_4) II$ ,  $PbWO_4$  и  $PbSO_4$ . Сечение  $K_2SO_4 - PbWO_4$  имеет характер двойной системы с эвтектикой при  $44\%$   $PbWO_4$  и  $855^\circ$ .

Сечения из полюсов соединений  $K_2SO_4 \cdot 2PbSO_4 - PbWO_4$  и  $K_2WO_4 \cdot PbWO_4 - K_2SO_4$  имеют также характер двойных систем с эвтектиками, соответственно, при  $852$  и  $798^\circ$  (см. табл. 2).

Сечения  $K_2SO_4 \cdot 2PbSO_4 - K_2WO_4$ ,  $K_2SO_4 \cdot 2PbSO_4 - K_2WO_4 \cdot PbWO_4$  и  $K_2WO_4 \cdot PbWO_4 - PbSO_4$  пересекают поля продуктов обмена и не имеют характера двойных систем. На основании данных по плавкости боковых сторон, диагональных сечений, сечений из полюсов соединений и 12 внутренних сечений построена проекция пространственной диаграммы на квадрат состава (см. рис. 2). Для уточнения очертаний полей кристаллизации и невариантных точек построена ортогональная проекция на сторону  $PbWO_4 - PbSO_4$  (см. рис. 3). Как видно из рисунков, на квадрате составов очерчиваются 7 полей кристаллизации, их площади приведены в табл. 1.

Таблица 1

№ полей		Площадь в % от общ. площади квадрата	№ полей		Площадь в % от общ. площади квадрата
1	$\beta - K_2WO_4$ . . . . .	41,5	5	$PbWO_4$ . . . . .	41,36
2	$K_2(WO_3, SO_3) I$ . . . . .		6	$K_2SO_4 \cdot 2PbSO_4$ . . . . .	4,94
3	$K_2(WO_4, SO_4) II$ . . . . .		7	$PbSO_4$ . . . . .	7,34
4	$K_2WO_4 \cdot PbWO_4$ . . . . .				
					100,00

В системе имеется 4 тройных эвтектических точки (E) и три переходных точки (P), их характеристики приведены в табл. 2.

Разница в температурах плавления составов перевальной точки  $P_2$  и  $P_3$  лежит в пределах ошибки эксперимента, следовательно, сечения  $K_2SO_4 - PbWO_4$  и  $K_2SO_4 \cdot 2PbSO_4 - PbWO_4$  совершенно равноправны, на это же указывает и тот факт, что хребет в поле  $PbWO_4$  размещается точно между упомянутыми секущими. Смещение перевальной точки  $P_1$

имеет т. пл.  $798^\circ$ , значительно ниже  $P_2$  и  $P_3$ . Это указывает на подчиненность сечения  $K_2WO_4 \cdot PbWO_4 - K_2SO_4$ . Таким образом, система имеет три сечения, имеющих характер двойных систем, две из которых совершенно равноценны, что позволяет отнести систему к переходным от диагональных к адиагональным, и третье сечение имеет подчиненное значение.

Как видно из рис. 2, только  $\alpha-K_2WO_4$  образует непрерывный ряд твердых растворов с  $K_2SO_4$ . Ниже температуры перехода  $\alpha-K_2WO_4$  в  $\beta-K_2WO_4$  непрерывный ряд твердых растворов разрывается. Разрыв сплошности при температуре перехода  $\alpha$ - в  $\beta-K_2WO_4$  дает возможность полагать, что  $\beta-K_2WO_4$  непрерывного ряда твердых растворов с  $K_2SO_4$  не образует, возможно, имеет место только ограниченная растворимость.

Следует отметить значительное различие в характере комплексных соединений, образуемых, с одной стороны, между сульфатами калия и свинца, с другой, — вольфраматов и молибдатов калия и свинца. Для сульфатов свинца и калия известно два соединения:  $K_2SO_4 \cdot 2PbSO_4$ , плавящегося без разложения при  $948^\circ$ , причем, равноценность сечений взаимной системы  $K_2SO_4 \cdot 2PbSO_4 - PbWO_4$  и  $K_2SO_4 - PbWO_4$  указывает на незначительный тепловой эффект комплексообразования. Совершенно аналогично это соединение ведет себя и во взаимной системе  $K, Pb || SO_4, MoO_4$  (?). Другое соединение  $K_2SO_4 \cdot PbSO_4$  известно только в твердом состоянии, разлагается при  $619^\circ$ , не достигая температуры плавления. Для воль-

Таблица 2

Точки	Характ. точек	Т-ра в $^\circ$	Состав в мол. %	Равновесие фаз
$E_1$	Эвтект.	780	32,5 $PbWO_4$ , 19,0 $K_2SO_4$ , 48,5 $K_2WO_4$	$K_2(SO_4, WO_4) I + K_2(SO_4, WO_4) II + K_2WO_4 \cdot PbWO_4$
$E_2$	"	786	43,0 $PbWO_4$ , 25,0 $K_2SO_4$ , 32,0 $K_2WO_4$	$K_2(SO_4, WO_4) II + K_2WO_4 \cdot PbWO_4 + PbWO_4$
$E_3$	"	756	51,5 $K_2SO_4$ , 7,5 $PbWO_4$ , 41,0 $PbSO_4$	$K_2(SO_4, WO_4) II + K_2SO_4 \cdot 2PbSO_4 + PbWO_4$
$E_4$	"	840	22,5 $K_2SO_4$ , 14,5 $PbWO_4$ , 63,0 $PbSO_4$	$K_2SO_4 \cdot 2PbSO_4 + PbSO_4 + PbWO_4$
$P_1$	Перевальн.	798	39,0 $PbWO_4$ , 22,0 $K_2SO_4$ , 39,0 $K_2WO_4$	$K_2(SO_4, WO_4) II + K_2WO_4 \cdot PbWO_4$
$P_2$	"	855	44,0 $PbWO_4$ , 56,0 $K_2SO_4$	$K_2(SO_4, WO_4) II + PbWO_4$
$P_3$	"	852	17,0 $PbWO_4$ , 27,5 $K_2SO_4$ , 55,5 $PbSO_4$	$K_2SO_4 \cdot 2PbSO_4 + PbWO_4$

фраматов и молибдатов калия и свинца нами установлено только по одному соединению  $K_2WO_4 \cdot PbWO_4$  и  $K_2MoO_4 \cdot PbMoO_4$  (<sup>7</sup>), плавящихся без разложения, соответственно, при 840 и 818°. Эти соединения, хотя в сочетании с  $K_2SO_4$  и не дают стабильных сечений во взаимных системах (эти сечения носят подчиненный характер) и являются термически менее устойчивыми, чем  $K_2SO_4 \cdot 2PbS_4$ , все же значительно более устойчивы, чем соединение  $K_2SO_4 \cdot PbSO_4$ .

Ростовский на Дону  
государственный университет  
им. В. М. Молотова

Поступило  
19 V 1952

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. Г. Берман, Г. А. Бухалова, ЖОХ, 20 (2), 235 (1950). <sup>2</sup> М. Амалори, Техническая энциклопедия, 6, справочн. физ., физ.-хим. и технологич. величин, 1931.  
<sup>3</sup> G. Calcagni, D. Marotta, Gazz. Chim. Ital., 42, 2, 674 (1912). <sup>4</sup> W. Грахманн, Zs. anorg. Chem., 71, 257 (1911). <sup>5</sup> W. Грахманн, *ibid.*, 81, 257 (1913).  
<sup>6</sup> F. M. Jaeger, H. S. van Kloster, *ibid.*, 78, 245 (1912). <sup>7</sup> И. Н. Беляев, А. К. Нестерова, Уч. зап. Ростовск., гос. ун-та, Тр. химфака, 17, в. 6 (1952).