

УДК 41.123+46.33.13+669.436

В. З. ГРИГОРЯН

Поступило 26 VII 1974

Рис. 1, табл. 3, библи. ссылок 3.

Система выдерживалась при температуре кипения 6 час., при 25 и 50° — по 25 суток.

Для определения равновесного состава раствора из прозрачного раствора отбиралось 10 мл, взвешивалось, выпаривалось и сухой остаток взвешивался. Последний анализировался на Pb и SO_4 , по которым рассчитывалось содержание PbCl_2 и Na_2SO_4 . Содержание NaCl определялось по разности. После отбора 10 мл аликвота растворы с осадком фильтровались через взвешенный фильтр. При определении состава осадка вводилась поправка на количество компонентов жидкой фазы в соответствии с влажностью фильтра и составом раствора.

Образующиеся в системе твердые фазы изучались также кристаллооптически и рентгенографически. Результаты этих исследований хорошо совпали с описанными в литературе свойствами NaCl, PbCl_2 , PbSO_4 , Na_2SO_4 и показали отсутствие других фаз в осадках. Полученные данные, приведенные в табл. 1—3, пересчитаны на солевой состав.

Таблица 1

Данные по растворимости во взаимно-четверной системе
 $\text{PbSO}_4\text{—NaCl—PbCl}_2\text{—Na}_2\text{SO}_4\text{—H}_2\text{O}$ при 25°C

Состав фильтрага, %				Солевой состав, %			Состав осадка
Na	Pb	Cl	SO_4	NaCl	PbCl_2	Na_2SO_4	
—	0,76	0,26	—	—	1,02	—	$\text{PbCl}_2 + \text{PbSO}_4$
0,29	0,67	0,68	0,003	0,74	0,90	0,004	То же
0,36	0,60	0,77	0,007	0,92	0,81	0,010	"
0,46	0,56	0,92	0,009	1,18	0,76	0,013	"
0,95	0,30	1,56	0,010	2,41	0,40	0,015	"
1,70	0,17	2,67	0,020	4,30	0,23	0,03	"
3,21	0,15	5,00	—	8,16	0,20	0,15	"
5,85	0,32	8,86	0,29	14,42	0,43	0,43	"
6,99	0,38	10,53	0,51	17,14	0,51	0,76	"
8,40	0,70	12,57	0,86	20,32	0,94	1,27	"
9,83	1,03	14,39	1,49	23,15	1,38	2,21	"
11,63	1,42	15,17	2,31	24,21	1,90	3,42	$\text{PbCl}_2 + \text{PbSO}_4 + \text{NaCl}$
10,09	1,89	16,22	—	25,66	2,54	—	$\text{PbCl}_2 + \text{NaCl}$
10,08	1,86	16,05	0,18	25,40	2,50	0,27	То же
10,12	1,74	15,89	0,43	25,22	2,33	0,63	"
10,87	1,06	15,29	2,51	24,59	1,43	3,71	$\text{PbSO}_4 + \text{NaCl}$
11,10	0,76	15,18	3,00	24,59	1,02	4,43	То же
11,09	0,58	14,87	3,29	24,18	0,78	4,87	"
11,28	0,58	15,12	3,36	24,59	0,78	4,97	"
11,40	0,47	14,18	4,81	23,12	0,63	7,11	$\text{PbSO}_4 + \text{NaCl} + \text{Na}_2\text{SO}_4$
10,01	0,16	12,23	6,37	20,24	0,21	9,42	$\text{PbSO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4$
10,72	0,07	11,57	6,76	19,02	0,10	10,00	То же
10,48	—	8,62	10,21	14,21	—	15,10	$\{\text{PbSO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{SO}_4\}$
9,26	—	5,96	11,26	9,82	—	16,66	$\text{PbSO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
7,79	—	1,96	13,59	3,23	—	20,11	То же
7,13	—	—	14,88	—	—	22,01	"
11,34	—	11,89	4,85	22,90	—	7,18	"

Диаграммы растворимости строились по методу Йенеке (проекция плоскостей кристаллизации на квадрате). Вершины квадрата являются изобразительными точками чистых NaCl, PbCl_2 , PbSO_4 и Na_2SO_4 , однако при этом 99,4—99,7% площади занимает поле кристаллизации PbSO_4 . Поля кристаллизации остальных фаз становятся заметными только при

очень больших масштабах. Диаграмма нагляднее в пространственной форме построения, представленной в виде проекции тетраэдра на плоскости лучами, выходящими из вершины, обозначающей воду.

Таблица 2

Данные по растворимости во взаимно-четверной системе
 $\text{PbSO}_4\text{—NaCl—PbCl}_2\text{—Na}_2\text{SO}_4\text{—H}_2\text{O}$ при 50°

Состав фильтрага, %				Солевой состав, %			Состав осадка
Na	Pb	Cl	SO ₄	NaCl	PbCl ₂	Na ₂ SO ₄	
—	1,30	0,45	—	—	1,75	—	PbCl ₂ + PbSO ₄
0,16	1,09	0,61	0,001	0,40	1,46	0,02	То же
0,52	0,69	1,02	0,007	1,30	0,92	0,01	.
0,95	0,37	1,59	0,02	2,40	0,50	0,03	.
2,50	0,37	3,88	0,13	6,18	0,50	0,20	.
4,94	0,61	7,61	0,28	12,20	0,82	0,42	.
7,97	1,21	12,31	0,54	19,60	1,63	0,80	.
10,59	3,28	16,39	1,42	25,18	4,40	2,10	PbCl ₂ + PbSO ₄ + NaCl
10,27	3,65	17,07	—	26,11	4,90	—	PbCl ₂ + NaCl
10,26	3,62	16,89	0,22	25,80	4,86	0,33	То же
10,20	3,62	16,55	0,55	25,24	4,86	0,82	.
10,76	2,88	16,91	0,94	25,23	4,52	1,39	.
11,00	2,69	17,09	1,12	25,64	4,26	1,65	PbSO ₄ + NaCl
11,07	2,63	17,07	1,26	25,64	4,18	1,86	То же
11,10	2,30	16,71	1,66	25,23	3,74	2,45	.
11,04	2,11	16,39	1,85	25,82	2,83	2,74	.
10,72	1,57	15,58	2,00	24,80	2,11	2,96	.
11,19	1,38	16,14	2,16	25,82	1,85	3,20	.
11,18	1,05	15,78	2,48	25,41	1,41	3,67	.
11,28	0,83	15,45	3,02	25,00	1,11	4,47	.
11,40	0,65	15,39	3,28	25,00	0,87	4,85	.
11,40	0,69	15,40	3,27	25,00	0,92	4,84	.
11,19	0,38	14,73	3,65	24,03	0,60	5,40	PbSO ₄ + NaCl + Na ₂ SO ₄
10,40	—	—	21,70	—	—	32,10	PbSO ₄ + Na ₂ SO ₄
10,58	—	2,18	19,12	3,60	—	28,28	То же
10,23	0,09	11,20	6,23	18,42	0,12	9,21	.
10,68	0,31	13,56	4,07	22,18	0,42	6,02	.
11,12	—	14,56	3,52	24,00	—	5,20	NaCl + Na ₂ SO ₄

По данному методу на чертеже откладываются весовые проценты трех компонентов раствора NaCl, Na₂SO₄ и PbCl₂ по трем направлениям, параллельным соответствующим осям. Такое построение диаграммы позволяет произвольно выбрать масштаб осей, делая чертеж более наглядным. С целью сохранения одинакового размера чертежей ось PbCl₂ увеличивали по сравнению с осью NaCl в четыре раза при 106° , в десять раз при 50° , и в двадцать раз при 25° . Масштаб оси Na₂SO₄ в два раза меньше масштаба оси NaCl (рис.).

Даже при таком увеличении оси PbCl₂ не удалось на диаграмме разграничить область его кристаллизации. Линия кристаллизации PbCl₂ проходит очень близко к линии совместной кристаллизации PbCl₂ и PbSO₄.

Как видно из рисунка, изотермы при различных температурах одинаковы как по количеству фаз, так и по форме областей кристаллизации. Поверхность насыщения на диаграмме растворимости распадается на четыре области кристаллизации, отвечающие PbSO₄,

Таблица 3

Данные по растворимости во взаимно-четверной системе
 $\text{PbSO}_4\text{—NaCl—PbCl}_2\text{—Na}_2\text{SO}_4\text{—H}_2\text{O}$ при 106°

Состав фильтрата, %				Солевой состав, %			Состав осадка
Na	Pb	Cl	SO ₄	NaCl	PbCl ₂	Na ₂ SO ₄	
—	2,46	0,84	—	—	3,30	—	$\text{PbCl}_2 + \text{PbSO}_4$
0,90	1,36	1,87	0,01	2,30	1,83	0,01	То же
2,97	1,36	4,41	0,16	7,33	1,83	0,24	—
6,55	2,58	10,48	0,68	15,80	3,46	1,01	—
8,80	4,99	14,59	0,93	21,23	6,70	1,38	—
10,77	9,54	19,28	0,77	26,42	12,80	1,14	$\text{PbCl}_2 + \text{NaCl} + \text{PbSO}_4$
10,67	10,03	19,89	—	27,13	19,46	—	$\text{PbCl}_2 + \text{NaCl}$
10,78	9,91	19,69	0,30	27,04	13,30	0,44	То же
11,08	6,05	18,39	1,01	26,91	8,12	1,50	$\text{PbSO}_4 + \text{NaCl}$
11,19	4,96	17,95	1,32	26,80	6,66	1,96	То же
11,31	4,56	17,93	1,42	27,00	6,12	2,10	—
11,46	2,55	17,27	1,73	27,03	3,42	2,56	—
11,41	2,14	16,89	1,94	26,64	2,87	2,87	$\text{PbSO}_4 + \text{NaCl}$
11,55	1,83	16,69	2,35	26,48	2,46	3,48	—
11,70	1,43	16,46	2,81	26,32	1,92	4,16	—
11,94	1,09	16,34	3,18	26,32	1,46	4,70	$\text{PbSO}_4 + \text{NaCl} + \text{Na}_2\text{SO}_4$
9,40	—	—	19,61	—	—	29,01	$\text{PbSO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4$
9,52	—	5,64	12,19	9,30	—	18,05	—
10,54	0,15	12,24	4,85	20,10	0,20	7,22	—
11,64	0,76	15,68	3,42	25,43	1,02	5,06	—
11,65	—	15,71	3,06	25,90	—	4,52	$\text{NaCl} + \text{Na}_2\text{SO}_4$

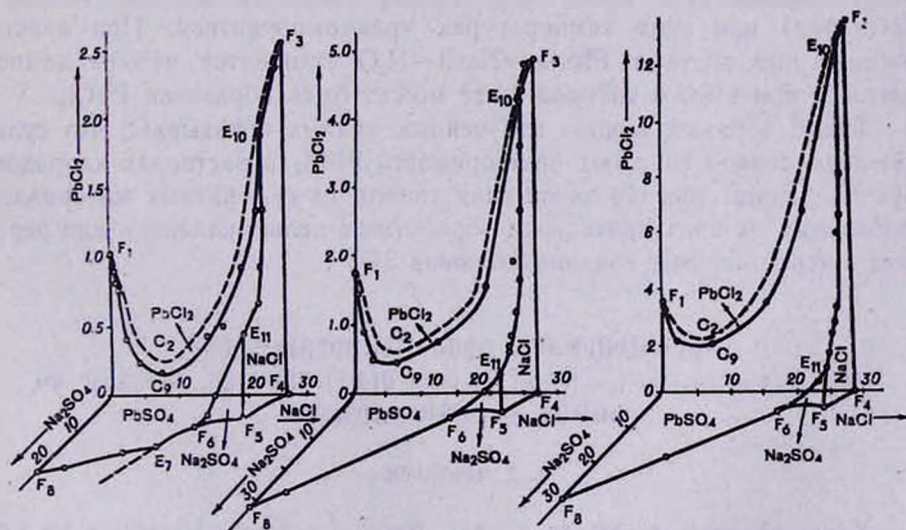


Рис. Диаграммы растворимости системы $\text{PbSO}_4\text{—NaCl—PbCl}_2\text{—Na}_2\text{SO}_4\text{—H}_2\text{O}$ при 25, 50 и 106°C .

PbCl_2 , NaCl и Na_2SO_4 . Эти области ограничены линиями моновариантного равновесия, отвечающими кристаллизации следующих фаз: $F_1\text{—}C_2\text{—}F_3\text{—PbCl}_2$; $F_3\text{—}F_4\text{—}F_5\text{—NaCl}$; $F_5\text{—}F_6\text{—Na}_2\text{SO}_4$; $E_7\text{—}F_8$ (при 25°C) — $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и PbSO_4 ; $F_1\text{—}O\text{—}F_8\text{—PbSO}_4$; $F_3\text{—}E_{10}\text{—PbCl}_2$ и NaCl ; $E_{10}\text{—}E_{11}\text{—NaCl}$ и PbSO_4 ; $F_5\text{—}E_{11}\text{—NaCl}$ и Na_2SO_4 ; $F_1\text{—}C_2\text{—}$

E_{10} — PbCl_2 и PbSO_4 ; E_{11} — F_8 — F_8 — PbSO_4 и Na_2SO_4 . При 25° участок E_7 — F_8 этой линии отвечает совместной кристаллизации PbSO_4 и $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

На диаграмме имеются следующие неинвариантные точки, отвечающие кристаллизации: E_{10} — PbCl_2 , PbSO_4 и NaCl ; E_{11} — PbSO_4 , NaCl и Na_2SO_4 ; E_7 (при 25°C) — Na_2SO_4 , $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и PbSO_4 . Из изотерм при 25 , 50 , 106° видно, что NaCl и PbSO_4 являются устойчивой парой, а PbCl_2 и Na_2SO_4 не имеют общих точек совместной кристаллизации и представляют собой нестабильную пару. Точки тройного насыщения $\text{NaCl} + \text{PbSO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4$ и $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O} + \text{PbSO}_4$ являются конгруэнтно насыщенными, а тройная точка $\text{NaCl} + \text{PbCl}_2 + \text{PbSO}_4$ — неконгруэнтно насыщенной.

В концентрированных растворах NaCl ($>24\%$) выделение PbSO_4 начинается лишь после достижения мольного соотношения SO_4/Pb около $0,2$ при 106 , $1,0$ при 50 и $5,0$ при 25° . При более низком соотношении SO_4/Pb из насыщенного раствора выделяется PbCl_2 . Если исходить из PbSO_4 , NaCl и H_2O , то выше 50° в растворе получают эквивалентные количества Pb и SO_4 . Это соотношение можно изменить лишь снижением температуры системы ниже 50° с выделением части свинца в виде PbCl_2 .

В системе PbSO_4 — NaCl — H_2O при температурах выше 50° не могут образоваться PbCl_2 или Na_2SO_4 . Поэтому система PbSO_4 — NaCl — H_2O при этих температурах трехкомпонентная. При низких температурах система PbSO_4 — NaCl — H_2O становится четырехкомпонентной, при этом в твердой фазе может быть образован PbCl_2 .

Таким образом, анализ полученных данных показывает, что сульфат-ионы сильно снижают растворимость PbCl_2 в растворах хлоридов. При хлоридном опосебде извлечения свинца из сульфатных материалов необходима их предварительная обработка с целью удаления или перевода в нерастворимое соединение ионов SO_4^{2-} .

ԱՌԻՄԵԼԻՈՒԹՅԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

PbSO_4 — NaCl — PbCl_2 — Na_2SO_4 — H_2O ՍԻՍՏԵՄՈՒՄ 25 , 50° -ՈՒՄ ԵՎ ԱՌԻՄԱՆ ԶԵՐՄԱՍՏԻՃԱՆՈՒՄ

Վ. Զ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ

Տվյալ սխեմանում ընթանում է $\text{PbSO}_4 + 2\text{NaCl} \rightleftharpoons \text{PbCl}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4$ դարձելի ռեակցիան և այն դառնում է փոխադարձ քառակոմպոնենտ սխեմա: Այն ռառմնասիրվել է 25 , 50° -ում և եռման ջերմաստիճանում:

Ստացված տվյալներով կառուցվել են իզոթերմիկ լուծելիության դիագրամները:

Ապացուցված է, որ PbSO_4 և NaCl աղերը կայուն զույգ են, իսկ PbCl_2 և Na_2SO_4 աղերը՝ անկայուն: Ֆիզիկա-քիմիական անալիզի մեթոդներով կատարված հետազոտությունները ցույց են տվել, որ սխեմանում, բացի $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ բյուրեղահիդրատից, նոր ալլ միացություններ չեն գոյանում:

SOLUBILITY INVESTIGATION OF THE SYSTEM
 $\text{PbSO}_4\text{--NaCl--PbCl}_2\text{--Na}_2\text{SO}_4\text{--H}_2\text{O}$ AT 25, 50° AND
AT THE BOILING POINT

V. Z. GRIGORIAN

It has been found that in the above system the following equilibrium takes place: $\text{PbSO}_4 + 2\text{NaCl} \rightleftharpoons \text{PbCl}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4$, where the salts on the left side represent the stable pair, while these on the right the unstable one.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. Д. Пономарев, Е. А. Букетов, Т. А. Кононенко, Изв. вузов, Цветная металлургия, № 6, 51 (1959).
2. D. D. Marsden, Экспресс-информация, серия Цветная металлургия, № 37, 35 (1961).
3. В. З. Григорян, Промышленность Армении, № 3, 51 (1966).