

УДК 546.31.549.76

**СИНТЕЗ ВОЛЬФРАМАТА СВИНЦА В РАСПЛАВАХ  
СИСТЕМЫ  $(\text{Li}_2\text{WO}_4\text{--Na}_2\text{WO}_4)_{\text{ЭВТ}}\text{--PbSO}_4$** © 2023 г. З. А. Черкесов<sup>а</sup>, \*, Х. Б. Кушхов<sup>а</sup>, А. А. Кяров<sup>а</sup><sup>а</sup>Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова,  
Нальчик, Россия

\*e-mail: cherkesovz@mail.ru

Поступила в редакцию 14.05.2022 г.

После доработки 27.04.2023 г.

Принята к публикации 30.05.2023 г.

В широком концентрационном и температурном интервале исследована структура поверхности кристаллизации системы  $(\text{Li}, \text{Na}), \text{Pb} // \text{SO}_4, \text{WO}_4$  с целью выявления составов с оптимальными физико-химическими параметрами которые могут быть положены в основу синтеза высокодисперсного вольфрамата свинца с высоким выходом и чистотой. В качестве рабочей системы для решения поставленной в работе задачи выбрана система  $(\text{Li}_2\text{WO}_4\text{--Na}_2\text{WO}_4)_{\text{ЭВТ}}\text{--PbSO}_4$ , которая является диагональным сечением системы  $(\text{Li}, \text{Na}), \text{Pb} // \text{SO}_4, \text{WO}_4$ . В работе впервые использовано понятие “сложного компонента”, имеется ввиду смесь вольфрамов лития и натрия, а также сульфатов лития и натрия на вершинах квадрата составов. Сложные компоненты представляют собой эвтектические составы соответствующих вольфрамов лития, натрия и их сульфатов. Такой подход к изучению “результатирующей” тройной взаимной системы  $(\text{Li}, \text{Na}), \text{Pb} // \text{SO}_4, \text{WO}_4$ , на вершинах которой расположены сложные компоненты, позволило воспользоваться заметными отличиями исследованной системы от исходных тройных взаимных систем  $\text{Li}, \text{Pb} // \text{SO}_4, \text{WO}_4$  и  $\text{Na}, \text{Pb} // \text{SO}_4, \text{WO}_4$ . Показано, что изученная система  $(\text{Li}, \text{Na}), \text{Pb} // \text{SO}_4, \text{WO}_4$  обладает рядом преимуществ как по температурам плавления эвтектической смеси на стороне  $\text{Li}_2, \text{Na}_2(\text{WO}_4)_2\text{--Li}_2, \text{Na}_2(\text{SO}_4)_2$ , так и по сдвигу линии совместной кристаллизации фаз, что приводит к заметному увеличению поверхности кристаллизации вольфрамата свинца. В этой связи, прежде чем приступить к получению вольфрамата свинца, нами, на основе метода Темкина-Шварцмана и уравнения изотермы химических реакций Вант-Гоффа, была оценена термодинамическая вероятность протекания реакций, лежащих в основе синтеза вольфрамата свинца. Расчёты показали, что все обменные процессы протекают с высокими отрицательными энергиями Гиббса. Полученные образцы вольфрамата свинца анализировались рентгенофазовым методом анализа на рентгеновском дифрактометре Дрон-6, а на лазерном анализаторе частиц Fritsch Analysette 22 Nanotek Plus определена их дисперсность. Представленные результаты теоретического анализа возможности реализации способа синтеза вольфрамата свинца в расплавах системы  $(\text{Li}_2\text{WO}_4\text{--Na}_2\text{WO}_4)_{\text{ЭВТ}}\text{--PbSO}_4$  и экспериментальный материал по его реализации могут стать основой для разработки технологии получения высокодисперсных порошков вольфрамата свинца.

**Ключевые слова:** термодинамика, расплав, термический анализ, эвтектика, вольфра-  
мат свинца, синтез, идентификация

**DOI:** 10.31857/S023501062305002X, **EDN:** VSPVWN**ВВЕДЕНИЕ**

Вольфракат свинца  $\text{PbWO}_4$  (PWO) — один из важнейших вольфрамов среди *p*-элементов. PWO используется для изготовления электромагнитного калориметра

(ECAL), компактного мюонного солениода (CMS) и фотонного детектора в эксперименте ALICE в CERN [1–4]. Однако, как показывает критический анализ разработанных и предложенных к настоящему времени способов его получения [3–17], основанные в большей своей части на реакциях в растворах и твердых фазах, имеют ряд недостатков. Они связаны с гидролитическими процессами  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  и  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  в водных растворах, влиянием pH среды на состав образующегося вольфрамата свинца [3, 4], высокими температурами (750–900°C, особые условия эксперимента) и продолжительностью (от 2 до 96 ч) процессов синтеза  $\text{PbWO}_4$  твердофазным методом [4, 6, 7] и др. Кроме того, при твердофазном синтезе  $\text{PbWO}_4$  в качестве примеси образуется дисвинцовый вольфрамат  $\text{Pb}_2\text{WO}_5$ , возникающий как при его получении из смеси  $\text{PbO}$  и  $\text{WO}_3$ , так и при выращивании монокристаллов вольфрамата свинца из расплавов, частицы которого играют роль центра (дефекта) рассеяния лазерного излучения [16].

К другим недостаткам методов, особенно твердофазных, можно отнести также малую производительность, низкий выход основного вещества и его невысокую чистоту. Таким образом, поиск оптимальных путей получения вольфрамата свинца, и разработка эффективного способа его синтеза в нанокристаллическом состоянии – задача актуальная.

Цель настоящей работы – разработка эффективного метода синтеза вольфрамата свинца в расплавах солевых систем на основе эвтектики  $\text{Li}_2\text{WO}_4$ – $\text{Na}_2\text{WO}_4$  (эвтектический состав – 48 и 52 мол. %  $\text{Li}_2\text{WO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  соответственно,  $t_{\text{пл}} = 485^\circ\text{C}$ ) с добавлением рассчитанного количества  $\text{PbSO}_4$ .

#### ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВОЗМОЖНОСТИ РЕАЛИЗАЦИИ СИНТЕЗА ВОЛЬФРАМАТА СВИНЦА В РАСПЛАВАХ СИСТЕМЫ $(\text{Li}_2\text{WO}_4\text{--Na}_2\text{WO}_4)_{\text{эвт}}\text{--PbSO}_4$ ((Li, Na), Pb // $\text{SO}_4$ , $\text{WO}_4$ )

В рамках теоретических представлений классического физико-химического анализа ту часть пространства, в которой реализуются обменные процессы в четверной взаимной системе (Li, Na), Pb //  $\text{SO}_4$ ,  $\text{WO}_4$  можно представить как правильную трехгранную призму, основания которой образуют две тройные системы с общими анионами Li, Na, Pb //  $\text{WO}_4$  и Li, Na, Pb //  $\text{SO}_4$ , а грани – три тройные взаимные системы Li, Pb //  $\text{SO}_4$ ,  $\text{WO}_4$ , Na, Pb //  $\text{SO}_4$ ,  $\text{WO}_4$  и Li, Na //  $\text{SO}_4$ ,  $\text{WO}_4$  с шестью обменными процессами, из которых для целей синтеза вольфрамата свинца имеют значение реакции:



Поэтому перед синтезом вольфрамата свинца с использованием значений термодинамических параметров реагентов и продуктов реакций, взятых из [18] на основе метода Темкина–Шварцмана во втором его приближении и уравнения изотермы химических реакций Вант-Гоффа [18], нами была произведена термодинамическая оценка возможности протекания реакции (1)–(2) (табл. 1).

Как следует, из данных табл. 1,  $\Delta_r G_T^\circ$  для реакции (1) и (2) меньше нуля, и они могут быть положены в основу синтеза вольфрамата свинца.

Для выяснения смысла и границ применимости этих данных, важно знание генезиса диаграммы состояния четверной взаимной системы (Li, Na), Pb //  $\text{SO}_4$ ,  $\text{WO}_4$  и возможных направлений ее преобразования в заданных термических условиях. С этой целью обратимся к такому важному понятию теории фазовых равновесий и физико-химического анализа многокомпонентных систем как плоскостное диагональное сечение – “композит веществ”, что является основой многокомпонентных систем. Заметим, что в случае четверной взаимной системы (Li, Na), Pb //  $\text{SO}_4$ ,  $\text{WO}_4$  имеем три

**Таблица 1.** Изобарно-изотермические потенциалы  $\Delta rG_T^\circ$  и константы равновесия  $K_p^\circ$  обменных реакций (1)–(2) в расплавах системы  $\text{Li}_2\text{WO}_4\text{--Na}_2\text{WO}_4\text{--PbSO}_4$  – сечения четверной взаимной системы (Li, Na), Pb //  $\text{SO}_4$ ,  $\text{WO}_4$

| Реакции                                                                              | Уравнения<br>$\Delta rG_T^\circ = \varphi(T)$                    | $\Delta rG_T^\circ$ , кДж/моль и $K_p^\circ$ при температурах, К |                                 |                                 |
|--------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
|                                                                                      |                                                                  | 873                                                              | 973                             | 1073                            |
| 1. $\text{Li}_2\text{WO}_4 + \text{PbSO}_4 = \text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{PbWO}_4$ | $\Delta rG_T^\circ = -33.72 - 0.01979T + M_0\Delta rC_p^\circ T$ | –50.99<br>$99.30 \cdot 10^{-2}$                                  | –52.98<br>$99.35 \cdot 10^{-2}$ | –54.95<br>$99.39 \cdot 10^{-2}$ |
| 2. $\text{Na}_2\text{WO}_4 + \text{PbSO}_4 = \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{PbWO}_4$ | $\Delta rG_T^\circ = -40.77 - 0.00833T + M_0\Delta rC_p^\circ T$ | –48.04<br>$99.34 \cdot 10^{-2}$                                  | –48.88<br>$99.39 \cdot 10^{-2}$ | –49.71<br>$99.44 \cdot 10^{-2}$ |

таких сечений:  $\text{Li}_2\text{WO}_4\text{--Na}_2\text{WO}_4\text{--PbSO}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{WO}_4\text{--PbWO}_4\text{--Li}_2\text{SO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{--PbWO}_4\text{--Na}_2\text{SO}_4$ , из которых только в первой возможны обменные реакции приводящие к образованию  $\text{PbWO}_4$ . Действительно, как нетрудно заметить из их вещественного состава и возможных между ними реакций (см. выше реакции (1)–(2)), трех составляющих сечения реагентов достаточно для построения пространственной диаграммы системы (Li, Na), Pb //  $\text{SO}_4$ ,  $\text{WO}_4$ . Таким образом, представленный в табл. 1 материал по термодинамическим расчетам представляет собой количественное описание энергии процессов преобразования плоскостного диагонального сечения  $\text{Li}_2\text{WO}_4\text{--Na}_2\text{WO}_4\text{--PbSO}_4$  в четверную систему (Li, Na), Pb //  $\text{SO}_4$ ,  $\text{WO}_4$ . Совершенно очевидно, что плоскостное диагональное сечение  $\text{Li}_2\text{WO}_4\text{--Na}_2\text{WO}_4\text{--PbSO}_4$  первично, т.е. четверная взаимная система является производной от него. В то же время из анализа данных базовой ( $\text{Li}_2\text{WO}_4\text{--Na}_2\text{WO}_4$ )<sub>эвт</sub> и рабочей ( $\text{Li}_2\text{WO}_4\text{--Na}_2\text{WO}_4$ )<sub>эвт</sub>– $\text{PbSO}_4$  систем следует, что описанные выше реакции (1)–(2) могут быть осуществлены не только на уровне взаимодействий компонентов, но и на уровне систем. В этой связи обратимся к внутренним разрезам плоскостного диагонального сечения  $x\text{Li}_2\text{WO}_4\text{--}(1-x)\text{Na}_2\text{WO}_4\text{--PbSO}_4$  (где  $x$  и  $(1-x)$  мольные доли  $\text{Li}_2\text{WO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  в базовой системе) и, в первую очередь, к псевдобинарной системе  $(48\text{Li}_2\text{WO}_4\text{--}52\text{Na}_2\text{WO}_4)$ <sub>эвт</sub>– $\text{PbSO}_4$  (мол. %). По своему смыслу эти разрезы представляют собой нестабильные диагональные сечения новой тройной взаимной системы (Li, Na), Pb //  $\text{SO}_4$ ,  $\text{WO}_4$ , в которых в качестве одного из компонентов выступает эвтектическая смесь  $(48\text{Li}_2\text{WO}_4\text{--}52\text{Na}_2\text{WO}_4)$ <sub>эвт</sub> (мол. %). Таких новых тройных взаимных систем, назовем их “результатирующими”, в плоскостном диагональном сечении, естественно, возможно столько, сколько в нем может быть проведено внутренних разрезов. Ниже на рис. 1 представлены диаграммы плавкости систем Li, Pb //  $\text{SO}_4$ ,  $\text{WO}_4$ , Na, Pb //  $\text{SO}_4$ ,  $\text{WO}_4$  и (Li, Na), Pb //  $\text{SO}_4$ ,  $\text{WO}_4$ , причем данные по рис. 1а и 1б взяты из работ [19, 20], а 1в построена по приводимым в табл. 2 нашим экспериментальным данным.

Как следует из этих данных, результирующая система по своим параметрам принципиально отличается от исходных тройных взаимных систем Li, Pb //  $\text{SO}_4$ ,  $\text{WO}_4$  и Na, Pb //  $\text{SO}_4$ ,  $\text{WO}_4$ . В частности, у нее значительно ниже температуры плавления эвтектик на сторонах квадрата составов, а линия совместной кристаллизации фаз сильно прижата к ним. Как следствие этого, поверхность кристаллизации  $\text{PbWO}_4$  заметно увеличивается (в среднем на 22%), по сравнению с таковой в системах Li, Pb //  $\text{SO}_4$ ,  $\text{WO}_4$  и Na, Pb //  $\text{SO}_4$ ,  $\text{WO}_4$ , порознь взятых. Кроме того, как видно из рис. 1а и 1б, на

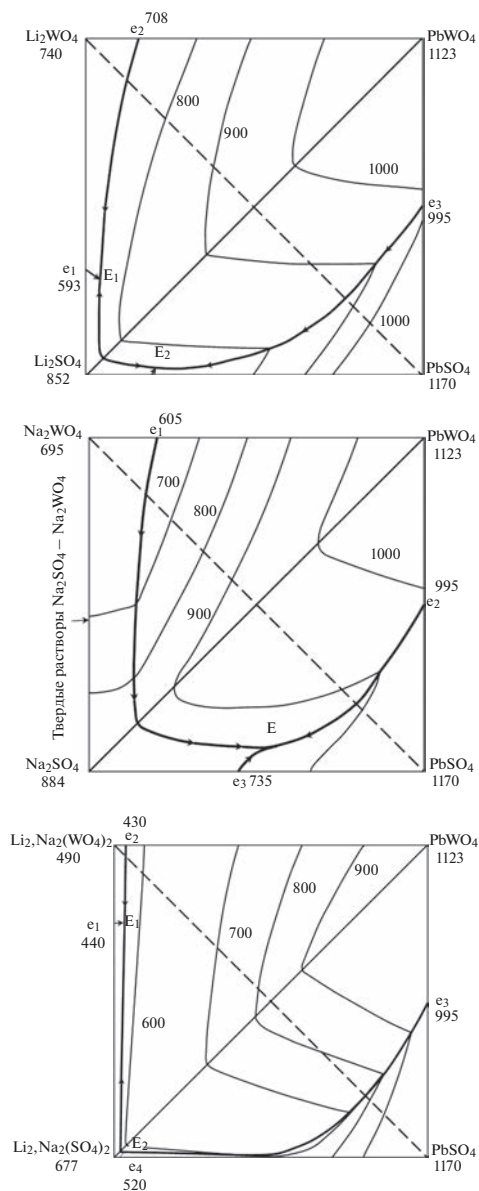


Рис. 1. Диаграммы плавкости систем: а) Li, Pb //  $\text{SO}_4$ ,  $\text{WO}_4$ ; б) Na, Pb //  $\text{SO}_4$ ,  $\text{WO}_4$ ; в) (Li, Na), Pb //  $\text{SO}_4$ ,  $\text{WO}_4$ .

стороне  $\text{Li}_2\text{WO}_4$ – $\text{Li}_2\text{SO}_4$  квадрата состава компоненты дают эвтектику, тогда как в системе Na, Pb //  $\text{SO}_4$ ,  $\text{WO}_4$   $\text{Na}_2\text{WO}_4$  образует с  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  твердые растворы. В отличие от них в результирующей системе (Li, Na), Pb //  $\text{SO}_4$ ,  $\text{WO}_4$ , взаимодействие “сложного” компонента –  $(48\text{Li}_2\text{WO}_4-52\text{Na}_2\text{WO}_4)_{\text{эвт}}$  (мол. %) со смесью сульфатов лития и натрия того же молярного состава приводит к эвтектике. Очевидно в расплаве системы  $(\text{Li, Na})_2\text{WO}_4$ – $(\text{Li, Na})_2\text{SO}_4$  со статистическим распределением ионов, мощный поляризующий потенциал иона лития подавляет стремление ионов  $\text{Na}^+$ ,  $\text{WO}_4^{2-}$  и  $\text{SO}_4^{2-}$

**Таблица 2.** Данные термического анализа системы (Li, Na), Pb // SO<sub>4</sub>, WO<sub>4</sub>

| Система. Добавляемый компонент-вещество в формуле системы, мол. %                                                                                 | Мол. % добавляемого компонента | $t_{кр}$ , °C | Мол. % добавляемого компонента | $t_{кр}$ , °C | Характер точек                                                                                                 |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------|---------------|--------------------------------|---------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| (48Li <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> + 52Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> )–(48Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 52Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) | 0                              | 490           | 40                             | 470           | Эвтектика<br>$E = 440^{\circ}\text{C}$                                                                         |
|                                                                                                                                                   | 10                             | 470           | 50                             | 480           |                                                                                                                |
|                                                                                                                                                   | 20                             | 460           | 60                             | 490           |                                                                                                                |
|                                                                                                                                                   | 25                             | 440           | 70                             | 500           |                                                                                                                |
|                                                                                                                                                   | 30                             | 460           | —                              | —             |                                                                                                                |
| (48Li <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> –52Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> )–PbWO <sub>4</sub>                                                         | 0                              | 490           | —                              | —             | Эвтектика<br>$E = 430^{\circ}\text{C}$                                                                         |
|                                                                                                                                                   | 5                              | 440           | 10                             | 600           |                                                                                                                |
|                                                                                                                                                   | 6                              | 430           | 40                             | 700           |                                                                                                                |
|                                                                                                                                                   | 7                              | 450           | 60                             | 800           |                                                                                                                |
|                                                                                                                                                   | 8                              | 460           | 80                             | 900           |                                                                                                                |
| PbWO <sub>4</sub> –PbSO <sub>4</sub>                                                                                                              | 0                              | 1170          | 40                             | 1020          | Эвтектика<br>$E_1 = 995^{\circ}\text{C}$                                                                       |
|                                                                                                                                                   | 10                             | 1100          | 50                             | 995           |                                                                                                                |
|                                                                                                                                                   | 20                             | 1080          | 60                             | 1040          |                                                                                                                |
|                                                                                                                                                   | 30                             | 1050          | 70                             | 1080          |                                                                                                                |
| (48Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> –52Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )–PbSO <sub>4</sub>                                                         | 0                              | 677           | 4                              | 570           | Эвтектика<br>$E = 520^{\circ}\text{C}$                                                                         |
|                                                                                                                                                   | 1                              | 600           | 10                             | 625           |                                                                                                                |
|                                                                                                                                                   | 2                              | 520           | 20                             | 650           |                                                                                                                |
|                                                                                                                                                   | 3                              | 550           | —                              | —             |                                                                                                                |
| (48Li <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> –52Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> )–PbSO <sub>4</sub>                                                         | 0                              | 490           | 30                             | 725           | Эвтектика<br>$E_1 = 420^{\circ}\text{C}$<br>$E_2 = 750^{\circ}\text{C}$<br>Дистектика<br>$820^{\circ}\text{C}$ |
|                                                                                                                                                   | 1                              | 450           | 40                             | 790           |                                                                                                                |
|                                                                                                                                                   | 2                              | 440           | 50                             | 820           |                                                                                                                |
|                                                                                                                                                   | 3                              | 430           | 60                             | 800           |                                                                                                                |
|                                                                                                                                                   | 4                              | 420           | 70                             | 775           |                                                                                                                |
|                                                                                                                                                   | 7                              | 450           | 80                             | 750           |                                                                                                                |
|                                                                                                                                                   | 10                             | 520           | 85                             | 850           |                                                                                                                |
|                                                                                                                                                   | 20                             | 650           | —                              | —             |                                                                                                                |
| (48Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> –52Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )–PbWO <sub>4</sub>                                                         | 0                              | 677           | 30                             | 700           | Эвтектика<br>$E = 560^{\circ}\text{C}$                                                                         |
|                                                                                                                                                   | 1                              | 650           | 40                             | 775           |                                                                                                                |
|                                                                                                                                                   | 2                              | 560           | 50                             | 825           |                                                                                                                |
|                                                                                                                                                   | 3                              | 610           | 60                             | 900           |                                                                                                                |
|                                                                                                                                                   | 10                             | 660           | —                              | —             |                                                                                                                |

к формированию непрерывных твердых растворов и последние вырождаются в эвтектику. И еще одна особенность результирующей системы: в ней, в отличие от исходных систем Li, Pb // SO<sub>4</sub>, WO<sub>4</sub> и Na, Pb // SO<sub>4</sub>, WO<sub>4</sub>, эвтектики которых на сторонах квадратов составов двухкомпонентны и трехфазны, последние, кроме системы PbWO<sub>4</sub>–PbSO<sub>4</sub>, трехкомпонентны и четырехфазны. Наряду с этим в результирующей системе, в отличие от тройных взаимных систем Li, Pb // SO<sub>4</sub>, WO<sub>4</sub> и Na, Pb // SO<sub>4</sub>, WO<sub>4</sub> один из компонентов, а именно: Li<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> или Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>, как указано выше, заменен на “сложный” компонент состава  $[x\text{Li}_2\text{WO}_4 + (1 - x)\text{Na}_2\text{WO}_4]$ .

**Таблица 3.** Изобарно-изотермические потенциалы  $\Delta rG_T^\circ$  и константы равновесия  $K_p^\circ$  обменных реакций в расплавах внутренних разрезов плоскостного диагонального сечения  $\text{Li}_2\text{WO}_4$ – $\text{Na}_2\text{WO}_4$ – $\text{PbSO}_4$  четверной взаимной системы (Li, Na), Pb //  $\text{SO}_4$ ,  $\text{WO}_4$  при различных мольных отношениях вольфраматов лития и натрия

| Реакции                                                                                                                                                | Уравнения<br>$\Delta rG_T^\circ = \varphi(T)$                     | $\Delta rG_T^\circ$ , кДж/моль и $K_p^\circ$ при температурах, К |                                   |                                   |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
|                                                                                                                                                        |                                                                   | 873                                                              | 973                               | 1073                              |
| 3. $0.74\text{Li}_2\text{WO}_4 + 0.26\text{Na}_2\text{WO}_4 + \text{PbSO}_4 = \text{PbWO}_4 + 0.74\text{Li}_2\text{SO}_4 + 0.26\text{Na}_2\text{SO}_4$ | $\Delta rG_T^\circ = -35.98 - 0.016648T - M_o\Delta rC_p^\circ T$ | $-50.51$<br>$99.31 \cdot 10^{-2}$                                | $-52.18$<br>$99.36 \cdot 10^{-2}$ | $-53.84$<br>$99.40 \cdot 10^{-2}$ |
| 4. $0.50\text{Li}_2\text{WO}_4 + 0.50\text{Na}_2\text{WO}_4 + \text{PbSO}_4 = \text{PbWO}_4 + 0.50\text{Li}_2\text{SO}_4 + 0.50\text{Na}_2\text{SO}_4$ | $\Delta rG_T^\circ = -35.98 - 0.016648T - M_o\Delta rC_p^\circ T$ | $-50.51$<br>$99.31 \cdot 10^{-2}$                                | $-52.18$<br>$99.36 \cdot 10^{-2}$ | $-53.84$<br>$99.40 \cdot 10^{-2}$ |
| 5. $0.48\text{Li}_2\text{WO}_4 + 0.52\text{Na}_2\text{WO}_4 + \text{PbSO}_4 = \text{PbWO}_4 + 0.48\text{Li}_2\text{SO}_4 + 0.52\text{Na}_2\text{SO}_4$ | $\Delta rG_T^\circ = -37.21 - 0.01373T + M_o\Delta rC_p^\circ T$  | $-49.20$<br>$99.32 \cdot 10^{-2}$                                | $-50.57$<br>$99.38 \cdot 10^{-2}$ | $-51.94$<br>$99.42 \cdot 10^{-2}$ |
| 6. $0.24\text{Li}_2\text{WO}_4 + 0.76\text{Na}_2\text{WO}_4 + \text{PbSO}_4 = \text{PbWO}_4 + 0.24\text{Li}_2\text{SO}_4 + 0.76\text{Na}_2\text{SO}_4$ | $\Delta rG_T^\circ = -38.99 - 0.011028T - M_o\Delta rC_p^\circ T$ | $-48.62$<br>$99.33 \cdot 10^{-2}$                                | $-49.72$<br>$99.39 \cdot 10^{-2}$ | $-50.81$<br>$99.43 \cdot 10^{-2}$ |

Исходя из изложенного, нетрудно прийти к выводу о том, что тройные взаимные системы Li(Na), Pb //  $\text{SO}_4$ ,  $\text{WO}_4$  и результирующая система (Li, Na), Pb //  $\text{SO}_4$ ,  $\text{WO}_4$  имеют общее происхождение – композит веществ  $\text{Li}_2\text{WO}_4$ – $\text{Na}_2\text{WO}_4$ – $\text{PbSO}_4$ , называемый, как указано выше в теории многокомпонентных систем, “плоскостное диагональное сечение”. Его важное свойство – способность, в зависимости от условий и природы взаимодействующих объектов, преобразоваться в совершенно разные физико-химические системы. О первом из них сказано выше: при независимом взаимодействии  $\text{PbSO}_4$  с  $\text{Li}_2\text{WO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  на уровне компонентов оно порождает равновесную четверную взаимную систему (Li, Na), Pb //  $\text{SO}_4$ ,  $\text{WO}_4$ . Второй вариант ее преобразования – процесс взаимодействия тройных взаимных систем Li, Pb //  $\text{SO}_4$ ,  $\text{WO}_4$  и Na, Pb //  $\text{SO}_4$ ,  $\text{WO}_4$  с  $\text{PbSO}_4$  на его внутренних разрезах, с последующей их трансформацией в результирующую тройную взаимную систему (Li, Na), Pb //  $\text{SO}_4$ ,  $\text{WO}_4$ . Ее нестабильная диагональ это и есть рабочая система  $(\text{Li}_2\text{WO}_4$ – $\text{Na}_2\text{WO}_4)_{\text{эвт}}$ – $\text{PbSO}_4$  – вещественная основа для разработки в настоящей работе эффективного способа синтеза вольфрамата свинца по расплавной технологии.

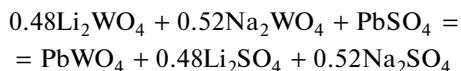
Интерес здесь, на наш взгляд, представляет и вопрос о соответствии термодинамических параметров процессов в исходных и результирующей тройных взаимных системах. Выше в табл. 1 приведены значения  $\Delta rG_T^\circ$  и  $K_p^\circ$  для процессов в исходных тройных взаимных системах. Ниже в табл. 3 даются значения указанных функций для реакции по ряду разрезов плоскостного диагонального сечения четверной взаимной системы (Li, Na), Pb //  $\text{SO}_4$ ,  $\text{WO}_4$  при различных мольных соотношениях  $\text{Li}_2\text{WO}_4$ – $\text{Na}_2\text{WO}_4$ .

Как следует из этих данных, энергия Гиббса реакции, как и следовало ожидать, есть функция качественного и количественного состава базовой системы  $\text{Li}_2\text{WO}_4\text{--Na}_2\text{WO}_4$ . Другая их особенность состоит в том, что значения  $\Delta_r G_T^\circ$  реакций (1)–(2) и (3)–(6) из табл. 1 и 3 отличаются в среднем на  $\pm 1.5\%$  – следствие влияния мольных отношений  $\text{Li}_2\text{WO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  в базовой системе  $\text{Li}_2\text{WO}_4\text{--Na}_2\text{WO}_4$  на  $\Delta_r G_T^\circ$ ; малость же самой величины обусловлена близостью  $\Delta_f H_{298}^\circ$  и  $\Delta_f G_{298}^\circ$  вольфраматов лития и натрия. Здесь имеет смысл обратить внимание на возможность численного совпадения данных табл. 1 и 3 по реакциям (1)–(2) и (3)–(6), например, при равенстве в базовой системе  $\text{Li}_2\text{WO}_4\text{--Na}_2\text{WO}_4$  мольных отношений вольфраматов лития и натрия 1 : 1. Однако, при этом надо иметь в виду, что это невозвращение к тройным взаимным системам  $\text{Li}$ ,  $\text{Pb} // \text{SO}_4$ ,  $\text{WO}_4$  и  $\text{Na}$ ,  $\text{Pb} // \text{SO}_4$ ,  $\text{WO}_4$ . В приведенном случае, как и при других мольных отношениях  $\text{Li}_2\text{WO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ , обменные процессы протекают на внутреннем разрезе ( $50\text{Li}_2\text{WO}_4\text{--}50\text{Na}_2\text{WO}_4\text{--PbSO}_4$  (мол. %)) плоскостного диагонального сечения  $\text{Li}_2\text{WO}_4\text{--Na}_2\text{WO}_4\text{--PbSO}_4$ , являющегося нестабильным диагональным сечением результирующей тройной взаимной системы  $(\text{Li}, \text{Na}), \text{Pb} // \text{SO}_4, \text{WO}_4$ . Отсюда следует, формально, термодинамическая причина данного совпадения.

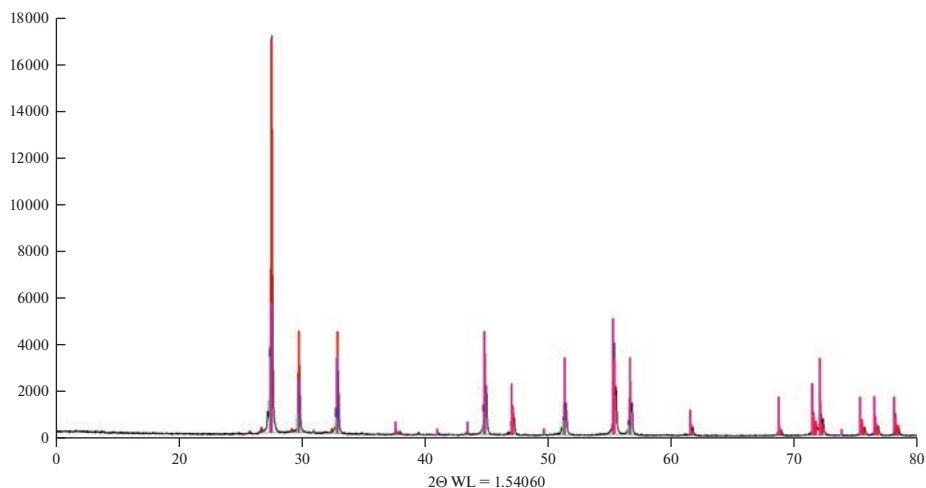
Таким образом, изложенный материал по энергетике обменных реакций в тройных взаимных системах  $\text{Li}$ ,  $\text{Pb} // \text{SO}_4, \text{WO}_4$  и  $\text{Na}$ ,  $\text{Pb} // \text{SO}_4, \text{WO}_4$  и результирующей тройной взаимной системе  $(\text{Li}, \text{Na}), \text{Pb} // \text{SO}_4, \text{WO}_4$  дает основание при расчетах термодинамики процессов в расплавах для синтетических целей отдать предпочтение схеме процессов в табл. 3. Это тем более справедливо, что одной из важнейших задач при разработке нового способа синтеза в солевых расплавах является минимизация температурного режима получения искомого вещества, важнейшим условием которой является использование системы эвтектического типа в качестве базовой.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для достижения поставленной в работе цели использовались термодинамический, РФА, дисперсионный и визуальный политермический [21] методы анализа. В качестве исходных веществ использовались обезвоженные вольфраматы лития и натрия квалификации “ч.” и “ч. д. а.” соответственно, сульфат свинца синтезировали взаимодействием уксуснокислого свинца марки “о. с. ч.” с сульфатом натрия “х. ч.” в растворе. Для синтеза  $\text{PbWO}_4$  исходные реагенты тщательно растирают и просеивают через сито (0.25 мкм). Далее из полученных отсеков в соответствии с уравнением реакции



составляют стехиометрическую смесь на 10 г  $\text{PbWO}_4$ , которая вносилась в тигель. На синтез такого количества вольфрамата свинца необходимо: 2.76329 г  $\text{Li}_2\text{WO}_4$ , 3.35939 г  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  и 6.66154 г  $\text{PbSO}_4$ . Для гомогенизации туда же добавляется ацетон, который затем полностью удаляется до начала реакции. Тигель с реагентами нагревают в печи при температуре  $650^\circ\text{C}$  (точность  $\pm 10^\circ\text{C}$ ) и выдерживают в ней в течение 40 мин. Полученный при этом продукт охлаждают до комнатной температуры, выщелачивают горячей ( $70\text{--}80^\circ\text{C}$ ) дистиллированной водой, осадок  $\text{PbWO}_4$  отфильтровывают, промывают на фильтре до отрицательной реакции на сульфат-ион. Полученный вольфрамат свинца сушат при  $150\text{--}200^\circ\text{C}$  в течение 1 ч, а затем прокаливают при температуре  $300\text{--}350^\circ\text{C}$  до постоянной массы. Выход свинца вольфраматового составляет 98.0% от теоретического. На рис. 2 и табл. 4 приводятся рентгеновские дифрактограммы и значения межплоскостного расстояния, двойного угла, интенсивно-



**Рис. 2.** Рентгенограмма образца  $\text{PbWO}_4$ , синтезированного в расплавах системы  $(\text{Li}_2\text{WO}_4\text{--Na}_2\text{WO}_4)_{\text{эвт}}\text{--PbSO}_4$ .

сти и параметров кристаллической решетки синтезированного в расплавах системы  $(\text{Li}_2\text{WO}_4\text{--Na}_2\text{WO}_4)_{\text{эвт}}\text{--PbSO}_4$  вольфрамата свинца.

Как следует из этих данных, а также данных по термодинамике реакций и экспериментальной оценки выхода  $\text{PbWO}_4$  на основе системы  $(\text{Li}_2\text{WO}_4\text{--Na}_2\text{WO}_4)_{\text{эвт}}\text{--PbSO}_4$ , может быть разработан рациональный метод синтеза вольфрамата свинца, который характеризуется высокой производительностью процесса и высоким выходом основного вещества, при оптимальном температурном режиме ( $600\text{--}650^\circ\text{C}$ ).

С учетом известных и возможных областей применения  $\text{PbWO}_4$  представляет интерес получение информации о размерах его частиц. Из данных рис. 3 видно, что размеры частиц синтезированного вольфрамата свинца лежат в пределах: первая фракция —  $50\text{--}800$  мкм (60%); вторая фракция —  $5\text{--}14$  мкм (40%).

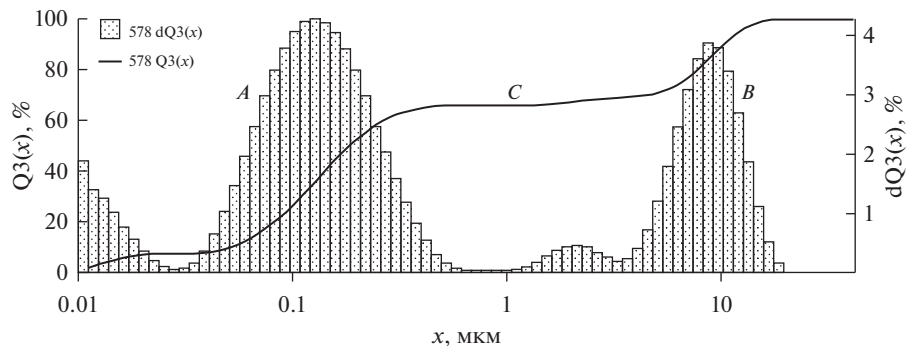
Для дополнительной иллюстрации данных по дисперсности вольфрамата свинца на рис. 4 приводятся его микрофотографии с различными степенями увеличения, выводы из которых коррелируют с результатами дисперсионного анализа.

Таким образом, в настоящей работе впервые дан термодинамический анализ возможности синтеза вольфрамата свинца в расплавах системы  $(\text{Li}_2\text{WO}_4\text{--Na}_2\text{WO}_4)_{\text{эвт}}\text{--}$

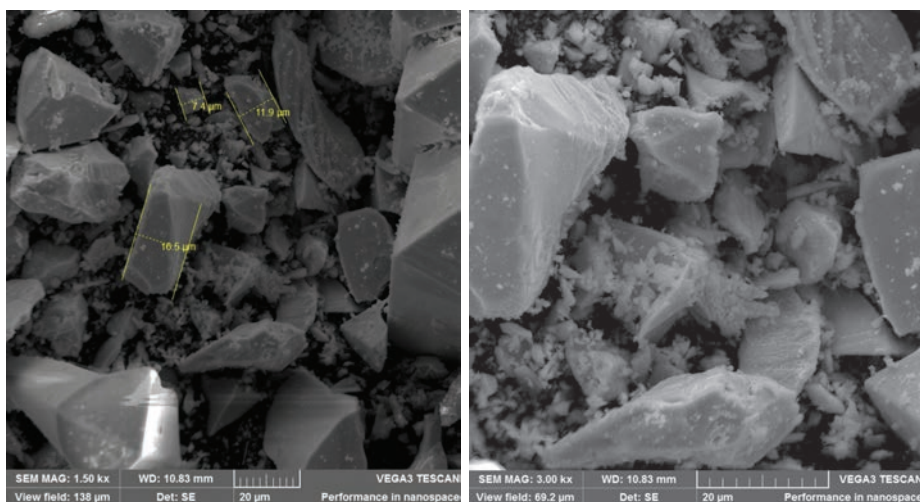
**Таблица 4.** Значения параметров кристаллической решетки и плотности  $\text{PbWO}_4$ , синтезированного в расплавах системы  $(\text{Li}_2\text{WO}_4\text{--Na}_2\text{WO}_4)_{\text{эвт}}\text{--PbSO}_4$

| Формула         | У-обзорная шкала | Сканирование WL | Система        | <i>a</i> | <i>c</i> | Плотность |
|-----------------|------------------|-----------------|----------------|----------|----------|-----------|
| $\text{PbWO}_4$ | 21.0457%         | Да              | Тетрагональная | 5.46160  | 12.04600 | 8.412     |
| $\text{PbWO}_4$ | 19.1007%         | Да              | Тетрагональная | 5.46160  | 12.04930 | 8.407     |
| $\text{PbWO}_4$ | 32.3684%         | Да              | Тетрагональная | 5.46000  | 12.05000 | 8.414     |





**Рис. 3.** Гистограмма (A, B) и интегральная кривая (C) распределения частиц вольфрамата свинца, синтезированного в расплавах системы  $(\text{Li}_2\text{WO}_4\text{--Na}_2\text{WO}_4)_{\text{ЭВТ}}\text{--PbSO}_4$ .



**Рис. 4.** Микрофотографии вольфрамата свинца, синтезированного в расплавах системы  $(\text{Li}_2\text{WO}_4\text{--Na}_2\text{WO}_4)_{\text{ЭВТ}}\text{--PbSO}_4$ .

$\text{PbSO}_4$  ((Li, Na), Pb //  $\text{SO}_4$ ,  $\text{WO}_4$ ) и осуществлена экспериментальная реализация метода синтеза. Разработанный метод выгодно отличается от существующих способов как по температуре (600–650°C), так и по производительности и выходу основного вещества.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. ECAL CMS Technical Design Report “Electromagnetic calorimeter”, 1997.
2. ALICE Technical Proposal, CERN/LHC 95–71. 1995.
3. Бурачис С.Ф., Белоголовский С.Я., Елизаров С.В. и др. Особенности получения кристаллов вольфрамата свинца для проекта ЦЕРН ALICE // Поверхность. Рентгеновские синхронные и нейтронные исследования. 2002. № 2. С. 5–9.

4. Каменников В.Т., Громов О.Г., Кузьмина А.П., Локшин Э.П., Савельев Ю.А., Бурачис С.Ф. Синтез вольфрамата свинца, и его регенерация из отходов производства монокристаллов // Неорган. материалы. 2006. **42**. № 5. С. 603–610.
5. Шурдумов Г.К., Шурдумов Б.К., Барагунова Л.Х. Свинец(II) вольфрамовокислый, химически чистый. ТУ 6-09-40-393-84.
6. Мохосоев М.В., Алексеев Ф.П., Луцык В.И. Диаграммы состояния молибдатных и вольфраматных систем. Новосибирск: Наука, 1978.
7. Григорьева Л.Ф. Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов. Вып. 5. Двойные системы. Л.: Наука, 1988.
8. Шурдумов Г.К., Шурдумов Б.К., Хоконова Т.Н. Сб: Физика и химия перспективных материалов. Нальчик: Каб.-Балк. ун-т. 1998. С. 45–53.
9. Герасименко Ю.В., Логачева В.А., Хавин А.М. Синтез и оптические свойства пленок  $\text{PbWO}_4$  // Конденсированные среды и межфазные границы. 2011. **13**. № 2. С. 150–154.
10. Schen Y., Zhang Y., Chen Y., Li Sh., Zhang Q., Xi A. A novel biological strategy for morphology control of  $\text{PbWO}_4$  crystals in tomato extract // Colloids Surfaces. B. 2011. **83**. № 2. P. 284–290.
11. Герасименко Ю.В., Логачева В.А., Зайцев С.В., Хавин А.М. Синтез и структура пленок  $\text{PbWO}_4$  // Неорган. материалы. 2012. **48**. № 3. С. 355–360.
12. Tang H., Wu Q., Yang X., Yang B., Li Ch. // Cryst. Res Technol. 2010. <https://doi.org/10.1002/crat.201000307>
13. Xu J., Zhang J., Qian J. Fabrication lead tungstate microcrystals on a lead surface at room temperature // J. Alloys Compounds. 2010. **503**. № 1. P. 248–252.
14. Wang G., Hao Ch., Zhang Y. Microwave – assisted synthesis and characterization of luminescent lead tungstate microcrystals // Matter Lett. 2008. **62**. № 17–18. P. 3163–3166.
15. Розанцев А.В., Радио С.В., Белоусова Е.Е., Величко В.П. Взаимодействие нитрата свинца с подкисленным водным раствором вольфрамата натрия // Вопросы химии и химической технологии. 2008. № 6. с. 111–116.
16. Денисов А.В., Пунин Ю.О., Габрилян В.Т., Грунский О.С. Физические и физико-химические процессы, сопровождающие синтез шихты, выращивание и отжиг  $\text{PbMoO}_4$  в различных средах. Морфологическое “скручивание” кристаллов  $\text{PbMoO}_4$  и  $\text{PbWO}_4$  при выращивании методом Чохральского // Кристаллография. 2006. **51**. № 4. С. 745–747.
17. Шурдумов Г.К. Разработка рационального способа синтеза нанокристаллического вольфрамата свинца в расплавах системы  $[\text{KNO}_3\text{--NaNO}_3\text{--Pb(NO}_3)_2]_{\text{эвт}}\text{--Na}_2\text{WO}_4$  (K, Na, Pb //  $\text{NO}_3$ ,  $\text{WO}_4$ ) // Неорган. материалы. 2015. **51**. № 9. С. 1–6.
18. Карякин Н.В. Основы химической термодинамики. М.: Изд-й центр “Академия”. 2003.
19. Беляев И.Н. Обменное разложение во взаимной системе из сульфатов и вольфраматов натрия и свинца // Журн. общей химии. 1952. **22**. С. 1746–1749.
20. Беляев И.Н. Обменное разложение во взаимной системе из сульфатов и вольфраматов лития и свинца // Журн. общей химии. 1955. **25**. С. 230–234.
21. Буздов К.А., Шурдумов Г.К., Кузамышев В.М., Шустов Г.Б. Термический (термографический) анализ. Нальчик: Каб.-Балк. ун-т, 2013.

## SYNTHESIS OF LEAD TUNGSTATE IN MELTS OF THE SYSTEM $(\text{Li}_2\text{WO}_4\text{--Na}_2\text{WO}_4)_{\text{эвт}}\text{--PbSO}_4$

Z. A. Cherkesov<sup>1</sup>, Kh. B. Kushkhov<sup>1</sup>, A. A. Kyarov<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Kabardino-Balkarian State University named after Kh.M. Berbekova, Nalchik, Russia*

The structure of the crystallization surface of the system (Li, Na), Pb //  $\text{SO}_4$ ,  $\text{WO}_4$  has been studied in a wide concentration and temperature range in order to identify compositions with optimal physicochemical parameters that can be used as the basis for the synthesis of highly dispersed lead tungstate with high yield and purity. The system  $(\text{Li}_2\text{WO}_4\text{--Na}_2\text{WO}_4)_{\text{эвт}}\text{--PbSO}_4$ , which is a diagonal section of the system (Li, Na), Pb //  $\text{SO}_4$ ,  $\text{WO}_4$ , was chosen as a working system for solving the task set in the work. For the first time, the concept of a “complex component” is used in the work, which is a mixture of lithium and sodium tungstates, as well as lithium and sodium sulfates at the vertices of the square of compositions. The complex components are eutectic compositions of the corresponding lithium tungstates, sodium and their sulfates. This approach to the study of the “resulting” triple mutual system (Li, Na), Pb //  $\text{SO}_4$ ,  $\text{WO}_4$  on the vertices of which complex components are located allowed us to take advantage of the noticeable differences between the studied system and the original triple mutual systems Li, Pb //  $\text{SO}_4$ ,  $\text{WO}_4$  and Na, Pb //  $\text{SO}_4$ ,  $\text{WO}_4$ . It is shown that the studied system (Li, Na), Pb //  $\text{SO}_4$ ,  $\text{WO}_4$  has a number of

advantages both in terms of melting temperatures of the eutectic mixture on the side of  $\text{Li}_2\text{Na}_2(\text{WO}_4)_2\text{--Li}_2\text{Na}_2(\text{SO}_4)_2$ , and in terms of the shift of the line of joint crystallization of phases, which leads to a noticeable increase in the crystallization surface lead tungstate. In this regard, before proceeding to the production of lead tungstate, we estimated the thermodynamic probability of the reaction underlying the synthesis of lead tungstate on the basis of the Temkin-Schwarzman method and the Van't-Hoff isotherm equation of chemical reactions. Calculations have shown that all metabolic processes proceed with high negative Gibbs energies. The obtained samples of lead tungstate were analyzed by the X-ray phase analysis method on the X-ray diffractometer Dron-6, and their dispersion was determined on the Fritsch Analysette 22 Nanotek Plus laser particle analyzer. The presented results of a theoretical analysis of the possibility of implementing a method for synthesizing lead tungstate in melts of the  $(\text{Li}_2\text{WO}_4\text{--Na}_2\text{WO}_4)_{\text{evt}}\text{--PbSO}_4$  system and experimental material for its implementation can become the basis for the development of technology for obtaining highly dispersed lead tungstate powders.

**Keywords:** thermodynamics, melt, thermal analysis, eutectic, lead tungstate, synthesis, identification

## REFERENCES

1. ECAL CMS Technical Design Report “Electromagnetic calorimeter”, 1997.
2. ALICE Technical Proposal, CERN/LHC 95–71. 1995.
3. Burachis S.F., Belogolovskij S.Ya., Elizarov S.V. Osobennosti polucheniya kristallov vol'framata svinca dlya proekta CERN ALICE [Peculiarities of production of lead tungstate crystals for the CERN ALICE project] // *Poverhnost'. Rentgenovskie sinhrotronnye i nejtronnye issledovaniya*. 2002. № 2. P. 5–9. [In Russian].
4. Kamennikov V.T., Gromov O.G., Kuz'mina A.P., Lokshin E.P., Savel'ev Yu.A., Burachis S.F. Sintez vol'framata svinca, i ego regeneraciya iz othodov proizvodstva monokristallov [Synthesis of lead tungstate and its regeneration from monocrystal production wastes] // *Neorgan. materialy*. 2006. 42. № 5. P. 603–610. [In Russian].
5. Shurdumov G.K., Shurdumov B.K., Baragunova L.H. Svinec (II) vol'framovokislj, himicheski chistyj [Lead(II) tungsten, chemically pure]. TU 6-09-40-393-84. [In Russian].
6. Mohosoev M.V., Alekseev F.P., Lucyk V.I. Diagrammy sostoyaniya molibdatnyh i vol'framatnyh sistem [State diagrams of molybdate and tungstate systems]. Novosibirsk: Nauka, 1978. [In Russian].
7. Grigor'eva L.F. Diagrammy sostoyaniya sistem tugoplavkih oksidov. № 5. Dvojnye sistemy. [Diagrams of the state of systems of refractory oxides. № 5. Double systems]. L.: Nauka, 1988. [In Russian].
8. Shurdumov G.K., Shurdumov B.K., Hokonova T.N. Fizika i himiya perspektivnyh materialov [Physics and chemistry of advanced materials]. Nal'chik: Kab.-Balk. un-t. 1998. P. 45–53. [In Russian].
9. Gerasimenko Yu.V., Logacheva V.A., Khavin A.M. Sintez i opticheskie svoystva plenok  $\text{PbWO}_4$  [Synthesis and optical properties of  $\text{PbWO}_4$  films] // *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granicy*. 2011. 13. № 2. P. 150–154. [In Russian].
10. Schen Y., Zhanq Y., Chen Y., Li Sh., Zhanq Q., Xi A. A novel biological strategy for morphology control of  $\text{PbWO}_4$  crystals in tomato extract // *Colloids Surfaces. B*. 2011. 83. № 2. P. 284–290.
11. Gerasimenko Yu.V., Logacheva V.A., Zaitsev S.V., Khavin A.M. Sintez i struktura plenok  $\text{PbWO}_4$  [Synthesis and structure of  $\text{PbWO}_4$  films] // *Neorgan. materialy*. 2012. 48. №3. P. 355–360. [In Russian].
12. Tang H., Wu Q., Yang X., Yang B., Li Ch. // *Crist. Res Technol*. 2010. <https://doi.org/10.1002/crat.201000307>
13. Xu J., Zhang J., Qian J. Fabrication lead tungstate microcrystals on a lead surface at room temperature // *J. Alloys Compounds*. 2010. 503. № 1. P. 248–252.
14. Wang G., Hao Ch., Zhang Y. Microwave – assisted synthesis and characterization of luminescent lead tungstate microcrystals // *Matter Lett*. 2008. 62. № 17–18. P. 3163–3166.
15. Rozancev A.V., Radio S.V., Belousova E.E., Velichko V.P. Vzaimodejstvie nitrata svinca s podkislennym vodnym rastvorom vol'framata natriya [Interaction of lead nitrate with an acidified aqueous solution of sodium tungstate] // *Voprosy himii i himicheskoy tekhnologii*. 2008. № 6. P. 111–116. [In Russian].
16. Denisov A.V., Punin Yu.O., Gabrilyan V.T., Grunskij O.S. Fizicheskie i fiziko-himicheskie processy, soprovozhdayushchie sintez shihty, vyrashchivanie i otzhig  $\text{PbMoO}_4$  v razlichnyh sredah. Morfologicheskoe “skruchivanie” kristallov  $\text{PbMoO}_4$  i  $\text{PbWO}_4$  pri vyrashchivanii metodom

- Chohral'skogo [Physical and physico-chemical processes accompanying charge synthesis, growth and annealing of  $\text{PbMoO}_4$  in various media. Morphological "twisting" of  $\text{PbMoO}_4$  and  $\text{PbWO}_4$  crystals during growth by the Czochralski method] // *Kristallografiya*. 2006. **51**. № 4. P. 745–747. [In Russian].
17. Shurdumov G.K. Razrabotka racional'nogo sposoba sinteza nanokristallicheskogo vol'framata svinca v rasplavah sistemy  $[\text{KNO}_3\text{--NaNO}_3\text{--Pb}(\text{NO}_3)_2]_{\text{eut}}\text{--Na}_2\text{WO}_4$  (K, Na, Pb //  $\text{NO}_3$ ,  $\text{WO}_4$ ) [Development of a rational method for the synthesis of nanocrystalline lead tungstate in melts of the  $[\text{KNO}_3\text{--NaNO}_3\text{--Pb}(\text{NO}_3)_2]_{\text{eut}}$  system –  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  (K, Na, Pb //  $\text{NO}_3$ ,  $\text{WO}_4$ )] // *Neorgan. materialy*. 2015. **51**. № 9. P. 1–6. [In Russian].
  18. Karyakin N.V., Osnovy himicheskoy termodinamiki [Fundamentals of chemical thermodynamics]. M.: Publishing Center "Akademiya". 2003. [In Russian].
  19. Belyaev I.N. Obmennoe razlozhenie vo vzaimnoj sisteme iz sul'fatov i vol'framatov natriya i svinca [Exchange decomposition in a mutual system of sulfates and tungstates of sodium and lead] // *Zhurn. obshchej himii*. 1952. **22**. P. 1746–1749. [In Russian].
  20. Belyaev I.N. Obmennoe razlozhenie vo vzaimnoj sisteme iz sul'fatov i vol'framatov litiya i svinca [Exchange decomposition in a mutual system of sulfates and tungstates of lithium and lead] // *Zhurn. obshchej himii*. 1955. **25**. P. 230–234. [In Russian].
  21. Buzdov K.A., Shurdumov G.K., Kuzamyshev V.M., Shustov G.B. Termicheskij (termograficheskij) analiz [Thermal (thermographic) analysis]. Nal'chik: Kab.-Balk. un-t, 2013. [In Russian].