

Г. Г. ДИОГЕНОВ

ТРОЙНАЯ ВЗАИМНАЯ СИСТЕМА ИЗ ЩЕЛОЧЕЙ И НИТРАТОВ ЛИТИЯ И КАЛИЯ

(Представлено академиком Г. Г. Уразовым 26 III 1951)

Хромат- и нитратгидроксидный обмен изучен только для калия и натрия. Для систематического изучения этой проблемы представляет интерес исследование взаимных систем с участием солей и гидроокисей других щелочных металлов, в первую очередь, взаимных систем с соединениями лития, который в последние десятилетия стал приобретать весьма важное практическое значение. С этой целью мы исследовали взаимные системы: Na, Li||OH, NO₃, K, Li||OH, NO₃, K, Li||OH, CrO₄ и Na, Li||OH, CrO₄. Предлагаемая работа является одной из этой серии.

Большой термохимический эффект реакции обмена



расслоение на стабильной диагонали, а также общий вид системы (см. рис. 1) указывают на сильный, резко выраженный сдвиг равновесия в сторону щелочи лития и нитрата калия, поэтому данная взаимная система должна быть отнесена к сингулярному типу.

Интересно отметить, что во всех изученных нами взаимных системах равновесие сдвинуто в сторону щелочи с меньшим молекулярным весом, т. е. в сторону щелочи лития. Равновесие смещается тем сильнее, чем дальше отстоят друг от друга (в пределах группы периодической системы) щелочные металлы, принимающие участие в данной взаимной системе. Например, системы K, Li||OH, NO₃ и K, Li||OH, CrO₄ относятся к сингулярному типу, тогда как системы Na, Li||OH, NO₃ и Na, Li||OH, CrO₄ являются только необратимо-взаимными системами. Если взять предельный случай для щелочных металлов, т. е. системы Cs, Li||OH, Cl (тепловой эффект реакции равен 27,6 ккал) и Cs, Rb||OH, Cl (тепловой эффект 2,4 ккал), то этот вывод подтверждается особенно наглядно.

Тройная взаимная система из щелочей и нитратов лития и калия исследована визуально-политермическим методом. Для предупреждения карбонатации щелочей углекислым газом, содержащимся в воздухе, исследуемые сплавы нагревались в серебряном тигле, помещенном в специальную стеклянную муфту с двумя патрубками, закрываемыми стеклянными пластинками. Сверху муфта закрывалась корковой пробкой, через которую проходили: термопара (нихром — константан), мешалка и стеклянная трубка с током воздуха, лишенного углекислого газа и водяного пара.

Двойная система $\text{LiOH} - \text{LiNO}_3$ нами изучена впервые. В ней образуется инконгруэнтное соединение $\text{LiOH} \cdot \text{LiNO}_3$. Эвтектика отвечает 183° и 40,5% LiOH , переходная точка 195° и 48% LiOH . Остальные двойные системы ранее исследовались другими авторами. Система $\text{LiNO}_3 - \text{KNO}_3$ (1, 2, 5) отвечает 125° и 44% LiNO_3 . В системе $\text{KOH} - \text{KNO}_3$ (3, 4) образуется конгруэнтно плавящееся соединение $\text{KOH} \cdot \text{KNO}_3$ с т. пл. $236,5^\circ$. Эвтектики этой системы находятся при 33% KNO_3 и 223° и 69% KNO_3 и 217° .

Для KOH Г. М. Унжаковым установлено, а нами подтверждено наличие трех полиморфных превращений: α , β и γ , причем температура

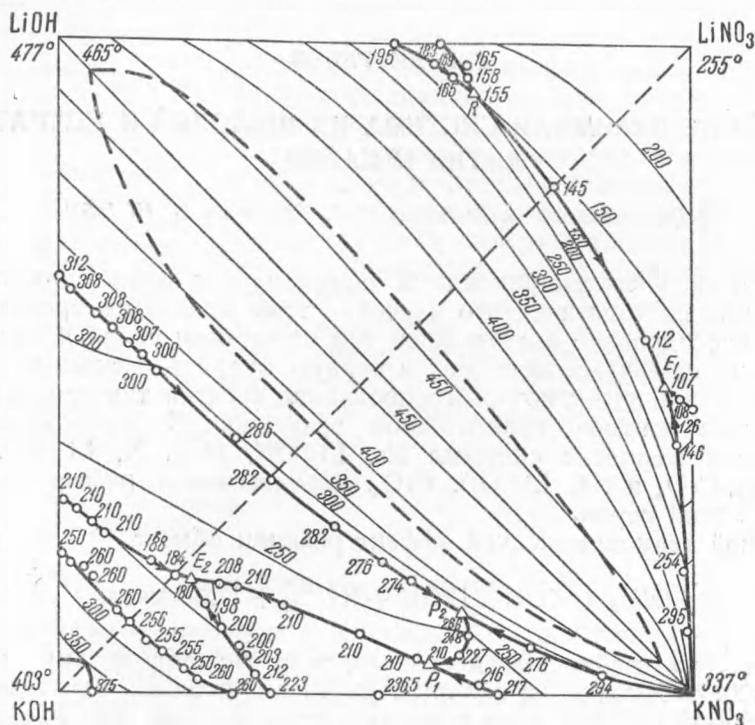


Рис. 1

превращения α - KOH в β - KOH отвечает 375° , а β - KOH в γ - KOH 256° . Система $\text{LiOH} - \text{KOH}$ * образует инконгруэнтное соединение $2\text{LiOH} \cdot \text{KOH}$ (переходная точка при 312°), которое с щелочью калия дает твердые растворы, имеющие минимальную температуру плавления 226° .

Для изучения ликвидуса системы исследовано 21 внутреннее сечение и два диагональных сечения. Сечение $\text{LiOH} - \text{KNO}_3$ является стабильным. В интервале от 5 до 95% LiOH в нем наблюдается расслоение. Метастабильное сечение ($\text{KOH} - \text{LiNO}_3$) представляет собою сложную кривую, состоящую из 7 взаимопересекающихся ветвей.

Поверхность ликвидуса системы разделяется на 10 полей кристаллизации. Самым большим полем является поле щелочи лития, которое занимает 63,47% от всей площадки квадрата (включая поле расслоения). 13,29% площади квадрата приходится на поле соединения $2\text{LiOH} \cdot \text{KOH}$, сохраняющего свою инконгруэнтность и внутри системы. Поле нитрата лития занимает 10,88% и представляет собою почти правильный прямоугольный треугольник. Поле щелочи калия (включая три его полиморфных превращения) составляет 5,65%, соединение $\text{KOH} \cdot \text{KNO}_3$ 3,7%.

* Система $\text{LiOH} - \text{KOH}$ исследована Г. М. Унжаковым.

нитрат калия 2,66%, а выклинивающееся соединение $\text{LiOH} \cdot \text{LiNO}_3$ 0,35%.

Поле расслоения ограничивалось на основании характерных перегибов на разрезах и визуального наблюдения появления и исчезновения «жирных» пятен. По отношению к стабильной диагонали область расслоения расположена несколько асимметрично (большая его часть находится в стабильном треугольнике $\text{KOH} - \text{LiOH} - \text{KNO}_3$ и меньшая — в треугольнике $\text{LiOH} - \text{LiNO}_3 - \text{KNO}_3$). На стабильной диагонали расслоение наблюдается при температуре 465° . Под влиянием же добавок третьего компонента температуры снижаются сильнее от щелочи калия (до 380°) и несколько слабее от добавок нитрата лития (до 440°).

Сплавы, ограниченные изотермой 150° (правый верхний угол квадрата), могут быть рекомендованы для использования в качестве теплоносителей для каталитического крекинга нефти. Большое содержание соединений лития в сплавах будет отличать их исключительно высокой теплоемкостью, что составляет одну из положительных сторон теплоносителей.

В системе 5 инвариантных точек: две эвтектических (E_1 и E_2), две переходных (P_1 и P_2) и одна точка двойного подъема (R) или проходная точка, по А. Г. Бергману. Состав (в мол. %) и температуры инвариантных точек приведены в табл. 1.

Таблица 1

Точка	Т-ра в $^\circ$	LiOH в %	LiNO ₃ в %	KNO ₃ в %	KOH в %	Равновесные фазы
E_1	107	5,0	42,5	52,5	—	$\text{LiOH}, \text{LiNO}_3, \text{KNO}_3$
E_2	180	17,5	—	21,0	61,5	$\text{KOH}, \text{KOH} \cdot \text{KNO}_3, 2\text{LiOH} \cdot \text{KOH}$
R	155	35,5	57,0	7,5	—	$\text{LiOH} \cdot \text{LiNO}_3, \text{LiNO}_3, \text{LiOH}$
P_1	210	4,5	—	58,0	37,5	$2\text{LiOH} \cdot \text{KOH}, \text{KOH} \cdot \text{KNO}_3, \text{KNO}_3$
P_2	266	12,5	—	63,0	24,5	$\text{LiOH}, 2\text{LiOH} \cdot \text{KOH}, \text{KNO}_3$

В заключение автор считает приятным долгом выразить благодарность проф. А. Г. Бергману за интерес к работе и Н. А. Решетникову за постоянную консультацию и советы.

Иркутский медицинский институт

Поступило
2 II 1951

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ W. D. Harkins and G. L. Clark, Journ. Am. Chem. Soc., **37**, 1816 (1915).
² Г. А. Бухалова, М. Л. Шолохович и А. Г. Бергман, ДАН, **71**, № 2 (1950).
³ E. M. Retortillo e E. Moles, Anales de la sociedad española de física y química, **31**, 830 (1933).
⁴ А. Г. Бергман, Изв. СФХА, **14**, 102 (1941).
⁵ Carveth, Journ. of Phys. Chem., **2**, 209 (1898).