

В. П. БЛИДИН

ГЕТЕРОГЕННЫЕ РАВНОВЕСИЯ В ВОДНЫХ ТРОЙНЫХ СИСТЕМАХ ХЛОРИДА ЛИТИЯ С ХЛОРИДАМИ БАРИЯ, СТРОНЦИЯ И КАЛЬЦИЯ

(Представлено академиком И. И. Черняевым 9 IV 1952)

В данной работе проведены исследования по взаимодействию в водных растворах хлорида лития с хлоридами бария, стронция и кальция с целью выяснения химизма указанных компонентов при постоянной температуре. Изучение этих систем представляет интерес еще и потому, что хлорид лития взаимодействует со многими хлоридами двухвалентных металлов с образованием гидратных двойных солей. Необходимо было также выяснить роль хлористого лития как дегидратирующего и высаливающего фактора по отношению к хлоридам металлов второй группы.

Н. В. Воскресенская и О. К. Янатьева⁽¹⁾ при исследовании системы $\text{LiCl} - \text{MgCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ получили соль состава $\text{LiCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Бассет и Сандерсен⁽²⁾ в системе $\text{LiCl} - \text{CoCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ обнаружили несколько двойных солей типа: $\text{LiCl} \cdot \text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $7\text{LiCl} \cdot 2\text{CoCl}_2 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, $2\text{CoCl}_2 \cdot 3\text{LiCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и в некотором интервале концентраций — твердые растворы. Исследованиями Бенрата^(3, 4) было установлено, что подобного же типа двойные соли хлористый литий образует с хлористыми солями никеля, марганца и меди.

Получение исходных веществ и методы химического анализа. Хлористый литий готовился из чистого карбоната лития растворением его в химически чистой соляной кислоте. Полученный после высушивания сухой продукт растворялся в спирте и затем после упаривания получались кристаллы хлористого лития. Точно так же хлористый стронций получался из карбоната стронция, а затем высушивался в эксикаторе над серной кислотой. Хлористый барий брался химически чистый, затем подвергался перекристаллизации. Для получения хлористого кальция мы тщательно отбирали его крупные кристаллы марки ч. д. а. и затем подвергали перекристаллизации. Полученные для исследований вещества вполне отвечали своим физико-химическим константам.

Хлор, барий и стронций определялись весовым путем; кальций — осаждением в виде CaC_2O_4 с дальнейшим переводом в CaCl_2 , который затем титровался 0,01 N раствором AgNO_3 . Литий определялся по разности.

Изотерма 25° системы $\text{LiCl} - \text{BaCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$. Исследование растворимости как данной системы, так и следующих систем проводилось в обычном термостате с электрическим обогревом и толуоловым терморегулятором. Растворимость изучалась в сосуде с масляным затвором. В качестве затвора применялось вазелиновое масло.

Равновесие в системах устанавливалось через сутки, в чем убеждались периодически на сходности результатов при анализе на хлор. Состав твердых фаз в системах определялся по Шрейнемакерсу. Графическое изображение дано в весовых процентах.

Растворимость хлористого лития в данной системе определялась в присутствии возрастающих количеств хлористого бария, в результате чего получены аналитические данные (см. табл. 1), на основе которых была построена диаграмма (см. рис. 1).

Таблица 1

№ п/п точек	Вес. %			Σ солей	Состав тверд. фазы		Твердая фаза
	LiCl	BaCl ₂	H ₂ O		LiCl	BaCl ₂	
1	45,95	—	54,05	45,95	—	—	LiCl · H ₂ O
2	34,12	1,52	64,36	35,64	21,23	33,82	
3	28,91	3,02	68,07	31,93	17,64	36,48	BaCl ₂ · 2H ₂ O
4	23,34	5,54	71,12	28,88	9,15	53,47	
5	17,48	8,28	74,24	25,76	6,04	58,54	
6	10,15	14,32	75,53	24,47	3,48	64,92	
7	5,16	20,13	74,71	25,29	1,03	71,06	
8	1,52	24,56	73,92	26,08	0,28	72,37	
9	—	26,75	73,25	26,75	—	—	

Как видно из рис. 1, в данной системе имеется одна ветвь кристаллизации хлористого бария, что показательно для тех систем, в которых один из компонентов играет роль высаливающего фактора по отношению к другому компоненту. В данном случае таким является хлористый литий, ветвь которого при исследовании оказалась неуловимой.

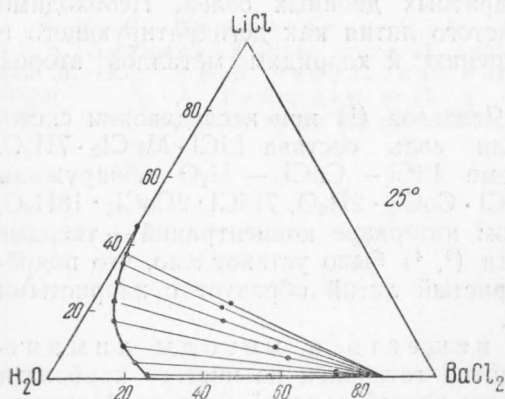


Рис. 1

Изотерма 25° системы LiCl — SrCl₂ — H₂O. В этой системе растворимость хлористого лития определялась в присутствии возрастающих количеств хлористого стронция и наоборот; в результате получен ряд аналитических данных (см. табл. 2), которые представлены диаграммой (см. рис. 2).

Исследованиями в системе установлены три ветви: *AB* — ветвь (незначительная) кристаллизации LiCl · H₂O; *BC* — ветвь кристаллизации SrCl₂ · 2H₂O и *CD* — ветвь SrCl₂ · 6H₂O.

В то время как в системе LiCl — BaCl₂ — H₂O хлористый литий играет роль обезвоживающего фактора, в данной системе LiCl играет роль дегидратирующего фактора.

На основании проведенных опытов нами установлены два моновариантных равновесия: 1) равновесие раствора с твердыми фазами LiCl · H₂O и SrCl₂ · 2H₂O (точка *B*) состава 45,08% LiCl и 1,02% SrCl₂ и 2) равновесие раствора с твердыми фазами SrCl₂ · 2H₂O и SrCl₂ · 6H₂O (точка *C*) состава 29,47% LiCl и 4,98% SrCl₂.

Изотерма 25° системы LiCl — CaCl₂ — H₂O. Эта система оказалась более трудной для изучения вследствие образования вязких растворов, что затрудняло отбор проб и достижение состояния равновесия. К этому необходимо добавить, что водные растворы хлористого каль-

Таблица 2

№№ точек	Вес. %			Σ солей	Состав тверд. фазы		Твердая фаза
	LiCl	SrCl ₂	H ₂ O		LiCl	SrCl ₂	
1	45,95	—	54,05	45,95	—	—	LiCl · H ₂ O
2	44,82	1,48	53,70	46,30	21,74	42,62	
3	41,54	2,36	56,10	43,90	19,88	43,86	SrCl ₂ · 2H ₂ O
4	37,12	3,07	59,81	40,19	17,47	42,51	
5	29,48	4,95	65,57	34,43	13,23	47,02	SrCl ₂ · 6H ₂ O
6	25,49	8,51	66,00	34,00	8,12	45,13	
7	22,51	10,62	66,87	33,13	7,98	42,18	
8	14,72	17,53	67,75	32,25	4,09	44,46	
9	11,89	21,14	66,97	33,03	3,50	44,37	
10	5,48	28,03	66,49	33,51	2,61	42,50	
11	—	36,79	63,21	36,79	—	—	

ция обладают большой склонностью к образованию пересыщенных метастабильных растворов. Достижение равновесия в системе заканчивалось в течение 3 суток; процесс отстаивания жидкой фазы проходил на

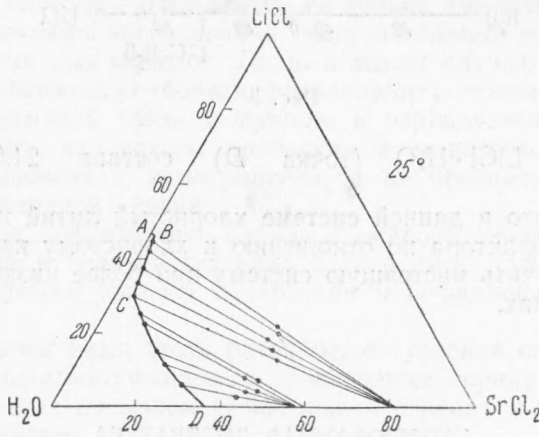


Рис. 2

протяжении 1—3 час., в зависимости от концентрации хлористого кальция. Результаты, полученные нами при исследовании данной системы, приведены в табл. 3 и представлены диаграммой (см. рис. 3).

Таблица 3

№№ точек	Вес. %			Σ солей	Состав тверд. фазы		Твердая фаза
	CaCl ₂	LiCl	H ₂ O		CaCl ₂	LiCl	
1	46,15	—	53,85	46,15	—	—	CaCl ₂ · 6H ₂ O
2	42,54	3,78	58,68	46,32	52,62	2,46	
3	41,62	5,45	52,93	47,07	49,54	3,44	CaCl ₂ · 4H ₂ O
4	39,23	8,30	52,47	47,53	47,23	5,51	
5	34,97	12,13	52,90	47,10	50,31	7,68	CaCl ₂ · 2H ₂ O
6	28,31	17,22	54,47	45,53	51,64	8,96	
7	24,72	20,51	54,77	45,23	48,15	11,02	
8	19,48	24,64	55,88	44,12	14,12	37,31	
9	8,02	36,66	55,32	44,68	5,21	45,44	LiCl · H ₂ O
10	3,08	42,47	54,45	45,55	2,46	48,53	
11	—	45,98	54,02	45,98	—	—	

На рис. 3 видим три ветви: AC — ветвь кристаллизации CaCl₂ · 4H₂O, CD — ветвь кристаллизации CaCl₂ · 2H₂O и DB — ветвь LiCl · H₂O.

Участок ветви $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ при всех тонкостях работы остался нами невыясненным.

На основании проведенных опытов нами установлены два моновариантных равновесия: 1) равновесие раствора с твердыми фазами $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (точка С) состава 8,25% LiCl и 39,78% CaCl_2 и 2) равновесие раствора с твердыми фазами

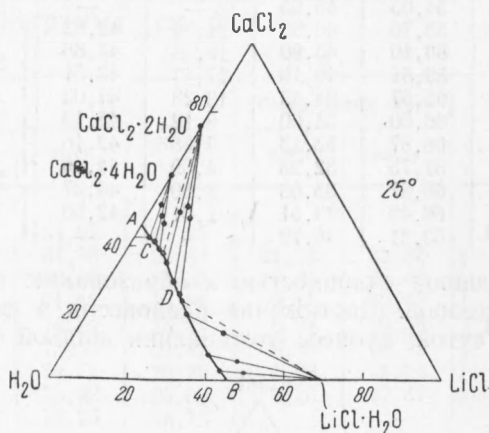


Рис. 3

$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (точка D) состава 24,06% LiCl и 22,11% CaCl_2 .

Характерно, что в данной системе хлористый литий играет роль дегидратирующего фактора по отношению к хлористому кальцию, и весьма интересно изучить настоящую систему при более низких и более высоких температурах.

Поступило
9 IV 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. В. Воскресенская и О. К. Янатьева, Изв. АН СССР, сер. хим., **1**, 97 (1937). ² Н. Basset and I. Sandersen, J. Chem. Soc. London, 1855 (1932). ³ Н. Benraht, Zs. anorg. Chem., **220**, 145 (1934). ⁴ Н. Benraht, *ibid.*, **205**, 417 (1932).