

Н. А. РЕШЕТНИКОВ и Г. Г. ДИОГЕНОВ

НЕОБРАТИМО-ВЗАИМНАЯ СИСТЕМА ИЗ ХРОМАТОВ И ГИДРООКИСЕЙ КАЛИЯ И ЛИТИЯ

(Представлено академиком Г. Г. Уразовым 2 VI 1952)

Данная работа относится к серии работ, предпринятых с целью систематического исследования щелочно-солевого обмена в отсутствие растворителя. Этот цикл работ, выполненных на кафедре общей химии Иркутского медицинского института, дал возможность сделать ряд обобщений, относящихся к образованию твердых растворов и комплексов, в частности, пополнить класс орто-солей новыми представителями и доказать, что ион гидроксила всегда способствует комплексообразованию. Эти же работы убедительно доказывают, что сдвиг равновесия во взаимных системах происходит в сторону компонентов, образованных ионами с наименьшими радиусами.

Ранее нас В. А. Хитровым была изучена только одна взаимная система из хромат-гидроксидного обмена ($\text{Na}, \text{K} \parallel \text{OH}, \text{CrO}_4$). Системы с участием лития, повидимому, отличаются большей склонностью к комплексообразованию по сравнению с другими щелочными металлами. Многие низкотемпературные сплавы из этих систем могут быть с большим успехом использованы в качестве теплоносителей, так как соединения лития обладают очень большой теплоемкостью.

Все это достаточно хорошо подтверждается на примере взаимной системы из хроматов и гидроокисей лития и калия, исследованной нами визуально-политермическим методом.

Как видно из термического эффекта реакции



и общего вида диаграммы (рис. 1), равновесие резко сдвинуто в сторону стабильной пары $\text{Li}_2(\text{OH})_2 - \text{K}_2\text{CrO}_4$, что позволяет отнести данную систему к сингулярному типу.

Двойная система $\text{K}_2(\text{OH})_2 - \text{K}_2\text{CrO}_4$ впервые выполнена В. А. Хитровым и интерпретирована им как простая эвтектическая система; эвтектический сплав содержит 14 мол.% K_2CrO_4 и плавится при 348° . Нами при повторении этой системы найдено, что эвтектике отвечают 15 мол.% K_2CrO_4 и 358° . На ветви кристаллизации гидрата окиси калия установлено полиморфное превращение KOH (375°).

Двойная система $\text{Li}_2\text{CrO}_4 - \text{K}_2\text{CrO}_4$ впервые исследована Л. А. Дубинской. По ее данным, в системе образуется конгруэнтно плавящееся

* Теплота образования хромата лития в справочниках нами не найдена и рассчитана на основании теплот образования ионов этой соли; величина эта принята в 331 ккал на моль.

соединение $\text{Li}_2\text{CrO}_4 \cdot \text{K}_2\text{CrO}_4$. По нашим данным, система образует соединение такого же состава с т. пл. 550° . Эвтектикам отвечают: 1) 74 мол.% Li_2CrO_4 , 415° ; 2) 46 мол.% Li_2CrO_4 , 546° . На ветви кристаллизации хромата лития совершенно ясно отмечается при 440° полиморфное превращение.

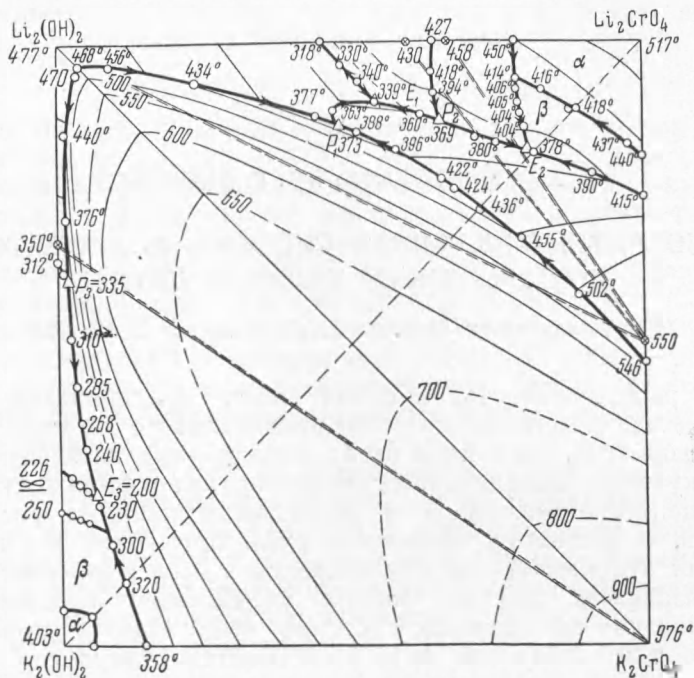


Рис. 1. Политерма тройной взаимной системы $\text{Li, K} \parallel \text{OH, CrO}_4$

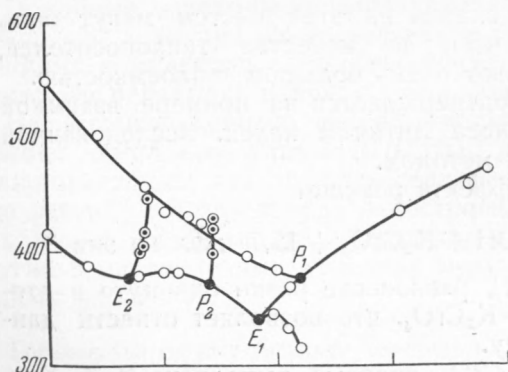


Рис. 2. Стабильный треугольник $\text{Li}_2(\text{OH})_2 - \text{Li}_2\text{CrO}_4 - \text{K}_2\text{CrO}_4$. Проекция на сторону $\text{Li}_2(\text{OH})_2 - \text{Li}_2\text{CrO}_4$

как смешанную соль гексагидро- и дигидромонохромовых кислот ($2\text{Li}_4\text{H}_2\text{CrO}_6 \cdot \text{Li}_2\text{CrO}_4$). Такая трактовка полученных соединений ни в какой степени не противоречит общепринятым взглядам на соединения шестивалентного хрома, так как образование всех солей монохромовых кислот (H_2CrO_4 , H_4CrO_5 и H_6CrO_6) сейчас доказано.

В самом деле, соли типа ${}^1\text{M}_2\text{CrO}_4$ хорошо известны, соль типа ${}^1\text{M}_1\text{CrO}_5$ получена Шрейнемакерсом (2), а существование кислой соли типа ${}^1\text{M}_4\text{H}_2\text{CrO}_6$ доказано В. А. Хитровым при изучении взаимной

Двойная система $\text{Li}_2(\text{OH})_2 - \text{K}_2(\text{OH})_2$ впервые выполнена Г. М. Унжаковым (1).

Двойная система $\text{Li}_2(\text{OH})_2 - \text{Li}_2\text{CrO}_4$ впервые выполнена нами. В ней установлено два соединения: $4\text{LiOH} \cdot 3\text{Li}_2\text{CrO}_4$ (т. пл. 430°) и $\text{LiOH} \cdot \text{Li}_2\text{CrO}_4$ (т. пл. 460°). Эвтектикам отвечают: 1) 45 мол.% Li_2CrO_4 , 318° ; 2) 64 мол.% Li_2CrO_4 , 427° ; 3) 78 мол.% Li_2CrO_4 , 450° .

Соединение $\text{LiOH} \cdot \text{Li}_2\text{CrO}_4$ (Li_3HCrO_5) мы рассматриваем как кислую соль тетрагидромонохромовой кислоты (H_4CrO_5), а соединение $4\text{LiOH} \cdot 3\text{Li}_2\text{CrO}_4$ —

системы $\text{Na, K} \parallel \text{OH, CrO}_4$ и подтверждено нами при исследовании системы $\text{Li, Na} \parallel \text{OH, CrO}_4$.

Для выяснения ликвидуса системы, направления и размеров полей кристаллизации, состава и температур невариантных точек изучено два диагональных сечения и 26 тройных внутренних разрезов. Сечение $\text{Li}_2(\text{OH})_2 - \text{K}_2\text{CrO}_4$ является стабильным и представляет собой квази-бинарную систему. Эвтектике отвечают: 3,5 мол.% K_2CrO_4 и 468° . Сечение $\text{K}_2(\text{OH})_2 - \text{Li}_2\text{CrO}_4$ является нестабильным и выражается довольно сложной диаграммой, состоящей из 6 пересекающихся ветвей.

Как видно из диаграммы (рис. 1), в системе имеется 7 полей кристаллизации, причем поля хромата лития и щелочи калия расчленяются в связи с тем, что образуют ряд полиморфных превращений.

Наибольшее поле принадлежит хромату калия (76,4%), что находится в соответствии с направлением сдвига равновесия. Поле щелочи лития составляет 4,1% от площади

квадрата и меньшей ветвью стабильной диагонали делится на две неравные части, прижатые к сторонам квадрата.

В стабильном треугольнике $\text{Li}_2(\text{OH})_2 - \text{Li}_2\text{CrO}_4 - \text{K}_2\text{CrO}_4$ имеется три соединения: $4\text{LiOH} \cdot 3\text{Li}_2\text{CrO}_4$ (1,5%), $\text{LiOH} \cdot \text{Li}_2\text{CrO}_4$ (2,3%), $\text{Li}_2\text{CrO}_4 \cdot \text{K}_2\text{CrO}_4$ (7,4%) и 4 невариантных точки, из которых 2 эвтектических и 2 переходных. Состав и температура этих точек приводятся в табл. 1. Триангулирующими линиями, отмеченными на рис. 1 двойными линиями (сплошная и пунктир), этот стабильный треугольник расчленяется на 4 фазовых треугольника.

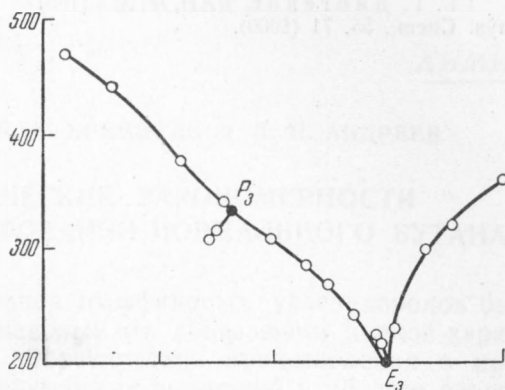


Рис. 3. Стабильный треугольник $\text{Li}_2(\text{OH})_2 - \text{K}_2(\text{OH})_2 - \text{K}_2\text{CrO}_4$. Проекция на сторону $\text{Li}_2(\text{OH})_2 - \text{K}_2(\text{OH})_2$

Таблица 1

Точки	Т-ра °	КОН в %	LiOH в %	Li ₂ CrO ₄ в %	K ₂ CrO ₄ в %	Равновесные фазы
E_1	339	—	47,0	43,0	10,0	$\text{LiOH, Li}_2\text{CrO}_4 \cdot \text{K}_2\text{CrO}_4, 4\text{LiOH} \cdot 3\text{Li}_2\text{CrO}_4$
E_2	378	—	17,5	63,5	19,0	$\text{Li}_2\text{CrO}_4, \text{Li}_2\text{CrO}_4 \cdot \text{K}_2\text{CrO}_4, \text{LiOH} \cdot \text{Li}_2\text{CrO}_4$
P_1	373	—	52,5	33,5	14,0	$\text{LiOH, Li}_2\text{CrO}_4 \cdot \text{K}_2\text{CrO}_4, \text{K}_2\text{CrO}_4$
P_2	369	—	35,0	52,0	13,0	$4\text{LiOH} \cdot 3\text{Li}_2\text{CrO}_4, \text{LiOH} \cdot \text{Li}_2\text{CrO}_4, \text{Li}_2\text{CrO}_4 \cdot \text{K}_2\text{CrO}_4$
E_3	200	69,0	25,0	—	6,0	$\text{KOH, } 2\text{LiOH} \cdot \text{KOH, K}_2\text{CrO}_4$
P_3	335	38,0	60,0	—	2,0	$\text{LiOH, } 2\text{LiOH} \cdot \text{KOH, K}_2\text{CrO}_4$

В стабильном треугольнике $\text{Li}_2(\text{OH})_2 - \text{K}_2(\text{OH})_2 - \text{K}_2\text{CrO}_4$ располагается поле четвертого соединения $2\text{LiOH} \cdot \text{KOH}$ (1,4%), которое с КОН образует твердые растворы, распадающиеся около 220° (вблизи стороны $\text{K}_2(\text{OH})_2 - \text{Li}_2(\text{OH})_2$). Триангулирующей линией $\text{K}_2\text{CrO}_4 - 2\text{LiOH} \cdot \text{KOH}$ этот стабильный треугольник разбивается на два фазовых треугольника, в одном из которых находятся эвтектическая (E_3) и переходная (P_3) точки (состав и температура их даны в табл. 1). Состав и температура всех невариантных точек уточнены на основании проекций политермы на стороны квадрата (рис. 2 и 3).

В заключение авторы считают своим приятным долгом выразить благодарность проф. А. Г. Бергману за интерес к работе и ценные указания.

Поступило
9 VIII 1951

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Г. Г. Диогенов, ДАН, 78, № 4 (1954). ² F. A. H. Schreinemakers, Zs. phys. Chem., 53, 71 (1906).