

Г. М. УНЖАКОВ

ВЗАИМНАЯ СИСТЕМА ИЗ ГИДРООКИСЕЙ И ХЛОРИДОВ КАЛИЯ И ЛИТИЯ

(Представлено академиком Г. Г. Уразовым 30 VII 1952)

Физико-химическое изучение равновесий в растворах щелочей и галогенидов представляет интерес для химии расплавленных солей. Низкая температура плавления щелочей, их сравнительно высокая теплоемкость, термическая устойчивость делают их весьма ценными компонентами солевых расплавов.

Тройная взаимная система из гидроокисей и хлоридов калия и лития исследована визуально-политермическим методом.

Для предохранения щелочей от карбонизации и гидратации углекислыми газом и водяным паром, содержащимися в воздухе, исследование сплавов проводилось в серебряном тигле, помещенном в стеклянную муфту с двумя патрубками, закрываемыми покровными стеклышками. Отверстие муфты закрывалось корковой пробкой с термопарой (платина — золото), серебряной мешалкой и стеклянной трубкой, через которую пузырьками проходил воздух, лишенный углекислоты и паров воды.

Температуры плавления гидроокисей и тройных сплавов в невариантных точках проверены на пирометре Курнакова с дифференциальной записью кривых нагревания.

Большой термодимический эффект реакции обмена



$$Q = (101,98 + 97,65) - (116,0 + 104,17) = -20,54,$$

$$U = (184,0 + 197,6) - (229,0 + 163,0) = -10,40,$$

$$(r_k + r_a) = 2,78; 2,59; 2,32; 3,14 \text{ \AA}$$

(Q — условный тепловой эффект в ккал на г-экв., U — энергия кристаллической решетки в ккал на г-мол., $r_k + r_a$ — сумма ионных радиусов катиона и аниона соединения), а также общий вид системы (см. рис. 1) указывают на резко выраженный сдвиг равновесия в сторону пары $\text{LiOH} - \text{KCl}$, поэтому эта система может быть отнесена к сингулярному типу.

Нами изучено четыре двойных системы, два диагональных и 19 внутренних разрезов.

Двойная система $\text{KOH} - \text{LiOH}$ изучена нами впервые. В ней образуется инконгруентно плавящееся соединение $2\text{LiOH} \cdot \text{KOH}$, которое с KOH образует твердые растворы с минимумом 227° .

полей, установить природу фаз и провести изотермы в квадрате взаимной системы.

Поверхность ликвидуса взаимной системы разделяется на 9 полей. Наибольшее поле в квадрате принадлежит хлориду калия, имеющему наибольшую сумму ионных радиусов (3,14 Å).

Таблица 1

Точка	Т-ра в °	LiOH мол. %	KOH мол. %	LiCl мол. %	KCl мол. %	Равновесные фазы
E_0 . . .	228	30,0	64,0	—	6,0	γ -KOH, 2LiOH·KOH, KCl
E_2 . . .	280	43,5	—	45,0	11,5	LiCl, LiOH·LiCl, KCl
E_1 . . .	283	62,0	—	36,5	1,5	LiOH, LiOH·LiCl, KCl
P . . .	311	58,5	38,5	—	3,0	LiOH, 2LiOH·KOH, KCl
R_0 . . .	310	21,0	69,5	—	9,5	β -KOH, 2KOH·KCl, KCl
R_1 . . .	347	22,0	65,0	—	13,0	2KOH, KCl, KOH·KCl, KCl

Равновесие резко сдвинуто в сторону пары LiOH — KCl, имеющей большие величины условного теплового эффекта (20,54 ккал), суммы энергии решеток (10,9 ккал) и наибольшую разность сумм ионных радиусов данной пары (2,23 Å у LiOH и 3,14 Å у KCl). Диагональное сечение LiOH — KCl является стабильным.

Наличие значительной разницы в Q , U , $(r_k + r_a)$ и температурах плавления участвующих соединений дает возможность объяснить условия образования эвтектики. Так, LiCl и KCl образуют эвтектику. Имеется значительная разница в Q (3,52 ккал), в U (34,6 ккал), в температурах плавления (169°) и в суммах ионных радиусов (2,59 Å у LiCl и 3,14 Å у KCl).

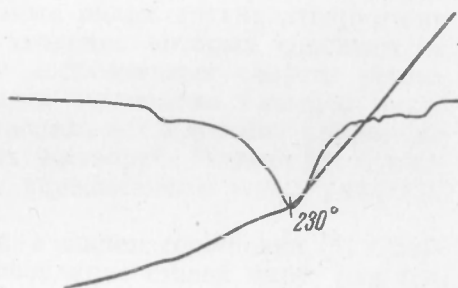


Рис. 2. Система KOH — LiOH. 29% LiOH. 71% KOH. $T_{пл} = 228^\circ$

Сравнивая бинарные системы из гидроокисей и галогенидов калия, лития с бинарными системами галогенидов этих металлов, можно полагать, что введение гидроокисей способствует комплексообразованию.

В квадрате 6 неинвариантных точек: три эвтектические (E_0 , E_1 , E_2), две двойного подъема (R_0 , R_1) или проходные и одна точка (P) переходная. Состав и температуры плавления сплавов в неинвариантных точках приводятся в табл. 1.

Сплавы точек E_0 , E_1 проверены на пирометре Курнакова. Установлено совпадение температур плавления.

Кривая нагревания сплава точки E_0 приводится на рис. 2.

В заключение автор считает приятным долгом выразить глубокую благодарность проф. А. Г. Бергману за помощь и ценные советы и Н. А. Решетникову за руководство работой.

Физико-химический научно-исследовательский институт
при Иркутском государственном университете
им. А. А. Жданова

Поступило
7 VI 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ С. Ф. Жемчужный, Ф. Рамбах, ЖРХО, 41, 1785 (1909). ² Техническая энциклопедия, 7 (1929).