

В. П. БЛИДИН

ДИАГРАММЫ РАСТВОРИМОСТИ ТРОЙНЫХ СИСТЕМ
 $\text{LiCl} - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$ и $\text{LiCl} - \text{KCl} - \text{H}_2\text{O}$

(Представлено академиком И. И. Черняевым 14 X 1952)

Нами поставлена задача изучения гетерогенных равновесий в водных тройных системах хлорида лития с хлоридами щелочных металлов. В данной статье описывается исследование растворимости LiCl в присутствии NaCl в одной системе и KCl — в другой.

Изучение химизма при взаимодействии хлорида лития с хлоридами металлов первой группы представляет теоретический и практический интерес ввиду того, что соединения лития сопутствуют в различных количествах соединениям вышеуказанных компонентов в минералах, почвах и минеральных водах различного происхождения.

Помимо выяснения возможности образования соединений в изучаемых системах, необходимо было также выяснить роль хлористого лития в качестве высаливающего фактора, как это наблюдалось в изученной нами системе $\text{LiCl} - \text{BaCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ (1).

Известно, что хлорид лития взаимодействует со многими хлоридами двухвалентных металлов с образованием гидратных двойных солей. Н. К. Воскресенская и О. К. Янатьева (2) 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 (3) обнаружили несколько двойных солей и в некотором интервале концентраций — твердые растворы. Исследованиями Бенрата (4) было установлено, что подобного же типа двойные соли хлористый литий образует с хлористыми солями никеля, марганца и меди.

Получение исходных веществ; методы химического анализа и исследования. Хлористый литий готовился из чистого карбоната лития растворением его в химически чистой соляной кислоте. Полученный после высушивания сухой продукт растворялся в амилловом спирте, и затем, после упаривания на водяной бане, получались кристаллы хлористого лития.

Химически чистые NaCl и KCl очищались от посторонних примесей двукратной перекристаллизацией. Калий определялся осаждением в виде кобальтнитрита калия — натрия. Хлор определялся как весовым методом, так и титрованием по Мору 0,01 N раствором AgNO_3 . Литий определялся по разности. При изучении системы $\text{LiCl} - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$ хлорид натрия определялся методом осаждения эфирно-спиртовой смесью по Палкину (5); литий в данном случае определялся по разности.

Исследования растворимости систем проводились в водном термостате с электрическим нагревом. Температура поддерживалась до $\pm 0,1^\circ$ и регулировалась толуоловым терморегулятором. Соли подвергались измельчению и помещались в стеклянный реакционный сосуд с масляным затвором. Размешивание в сосуде производилось стеклянной мешалкой, приводимой в движение электрическим мотором. Время установления равновесия определялось аналитически до совпадения результатов химического анализа нескольких проб на один и тот же компонент. Обычно равновесие наступало через 10—12 час.

Состав твердых фаз определялся по Шрейнемакерсу. Графическое изображение на физико-химических диаграммах дано в весовых процентах. Отправной точкой исследования являлись насыщенные растворы как LiCl, так и других солей.

Изотерма 40° системы LiCl — NaCl — H₂O. В результате исследования данной системы получены аналитические данные (см. табл. 1), на основе которых построена диаграмма (см. рис. 1).

Как видно из рис. 1, в системе имеется незначительная ветвь АВ кристаллизации LiCl и значительная ветвь ВС кристаллизации NaCl. Точка В была определена интерполяцией при пересечении двух кривых.

Из данных исследований видно, что по мере насыщения раствора хлористым литием растворимость NaCl резко снижается, т. е. наблюдается процесс высаливания; LiCl

Таблица 1

№ ПРИБОРА	Вес. %			Σ солей	Состав тверд. фазы		Твердая фаза
	LiCl	NaCl	H ₂ O		LiCl	NaCl	
1	47,98	—	52,02	47,98	—	—	LiCl · H ₂ O LiCl · H ₂ O + NaCl
2	46,51	0,68	52,81	47,19	—	—	
3	44,76	0,82	54,42	45,58	23,07	49,48	NaCl
4	41,60	1,04	57,36	42,64	21,43	50,36	
5	33,96	3,17	62,87	37,13	16,08	56,14	
6	25,48	5,26	69,25	30,74	12,24	55,26	
7	17,52	10,13	72,35	27,65	7,92	58,19	
8	6,14	19,05	74,81	25,19	4,05	56,43	
9	—	26,65	73,35	26,65	—	—	

играет роль высаливающего фактора. Аналогичные результаты получены при исследовании данной системы при 25° (6).

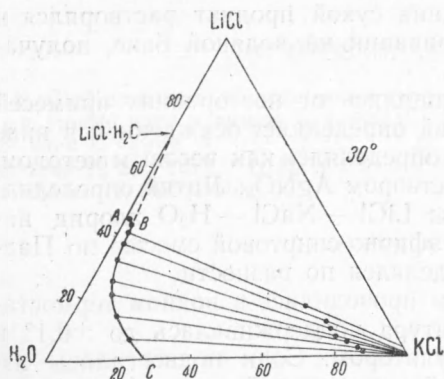


Рис. 2

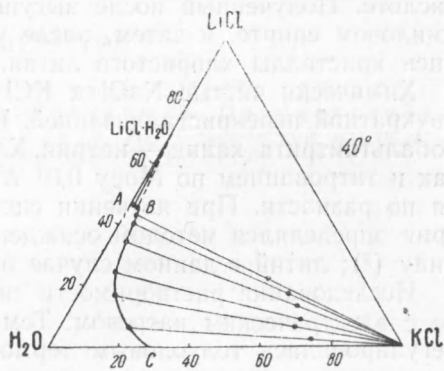


Рис. 3

Для моновариантного равновесия раствора с твердыми фазами LiCl · H₂O и NaCl (точка В) установлен следующий состав: 46,51% LiCl и 0,68% NaCl.

Изотермы 30 и 40° системы LiCl—KCl—H₂O. Для более точного и детального выяснения химизма при совместных растворимостях данных компонентов нами были изучены две изотермы. Данные для изотерм 30 и 40° приведены в табл. 2 и представлены диаграммами на рис. 2 и 3.

Таблица 2

№ п/п точек	Вес. %			Σ солей	Состав твердой фазы		Твердая фаза	
	LiCl	KCl	H ₂ O		LiCl	KCl		
И з о т е р м а 30°								
1	45,48	—	54,52	45,48	—	—	LiCl · H ₂ O	
2	45,07	0,86	54,07	45,93	56,17	0,65	LiCl · H ₂ O	
3	43,52	2,04	54,44	45,56	—	—	LiCl · H ₂ O + KCl	
4	41,13	2,78	56,09	43,91	18,93	57,82	} KCl	
5	37,04	3,52	59,44	40,56	13,72	65,43		
6	31,27	4,65	64,08	35,92	12,14	67,48		
7	24,58	6,87	68,55	31,45	8,16	71,09		
8	20,26	8,50	71,24	28,76	5,68	74,94		
9	13,35	13,41	72,74	27,26	3,30	79,47		
10	5,69	20,25	74,66	25,94	2,54	80,86		
11	—	26,78	73,22	26,78	—	—		
И з о т е р м а 40°								
1	47,98	—	52,02	47,98	—	—		LiCl · H ₂ O
2	47,41	1,52	51,07	48,93	55,48	1,36		LiCl · H ₂ O
3	45,56	2,42	52,02	47,98	—	—	LiCl · H ₂ O + KCl	
4	44,54	3,02	52,44	47,56	23,27	50,12	} KCl	
5	40,15	4,48	55,37	44,63	—	—		
6	34,48	5,17	60,35	39,65	17,19	59,63		
7	24,27	7,61	68,12	31,88	9,13	66,37		
8	20,16	8,84	71,00	29,00	7,68	67,74		
9	15,76	11,22	73,02	26,98	5,52	67,08		
10	5,86	21,07	73,07	26,93	1,62	73,49		
11	—	28,67	71,33	28,67	—	—		

Кривая ликвидус изотермы 30° ближе подходит на диаграмме к стороне LiCl—H₂O. Это объясняется тем, что растворимость KCl с повышением температуры заметно увеличивается, в отличие от NaCl, растворимость которого при увеличении температуры почти не изменяется. Ветви кристаллизации LiCl занимают больший участок, чем в системе, в которой участвует NaCl.

Все же и в этих системах LiCl играет роль высаливающего фактора, хотя в меньшей степени, чем это наблюдалось в системе LiCl—NaCl—H₂O.

На основе приведенных экспериментальных данных нами установлены моновариантные равновесия раствора с твердыми фазами LiCl · H₂O и KCl для изотермы 30° — состав отвечает 43,52% LiCl и 2,04% KCl, для изотермы 40° — 45,56% LiCl и 2,42% KCl.

В заключение необходимо отметить, что в изученных системах двойных химических соединений не обнаружено.

Гидрохимический институт
Академии наук СССР

Поступило
10 X 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Б. П. Блидин, ДАН, 84, № 5 (1952). ² Н. К. Воскресенская, О. К. Янатъева, Изв. АН СССР, сер. хим., 1, 97 (1937). ³ Н. Basset, Sandersep, J. Chem. Soc. London, 1855 (1932). ⁴ H. Benraht, ibid., 205, 417 (1932). ⁵ S. Palkin, J. Am. Chem. Soc., 38, 2326 (1916). ⁶ Техническая энциклопедия, Справочник физ.-хим., техн. величин, 7, 1931.