

ты образования комплексов типа двойных солей, образующихся в наших системах на боковых сторонах. Хотя литий и возглавляет ряд щелочных металлов, он, однако, как известно, обладает большим сходством с магнием и другими нижестоящими элементами 2-й группы. Это проявляется также в том, что сульфат лития со всеми сульфатами двухвалентных металлов не дает соединений, а образует лишь эвтектические системы; в то же время с сульфатами всех одновалентных металлов Na, K, Rb, Cs, Ag, Tl он образует довольно хорошо выраженные комплексы.

Во взаимной системе $\text{Li, K} \parallel \text{SO}_4, \text{WO}_4$ (см. рис. 1) оба конгруэнтных комплексных соединения $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$ и $\text{Li}_2\text{WO}_4 \cdot \text{K}_2\text{WO}_4$, расположенные на противоположных сторонах квадрата состава, образуют между собой эвтектическую систему, вследствие чего поля их кристаллизации сходятся между собой, образуя поперечный пояс. Система поэтому относится, согласно классификации А. Г. Бергмана и Г. А. Бухаловой (1), к диагонально-поясному типу, в котором поперечное сечение первично разбивает квадрат взаимной системы на два тетрагона, каждый из которых в свою очередь подвергается вторичной триангуляции.

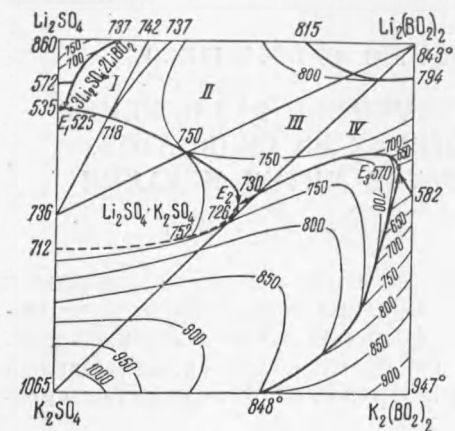


Рис. 2. Проекция пространственной диаграммы взаимной системы $\text{Li, K} \parallel \text{SO}_4, \text{VO}_2$ на квадрат состава

Во взаимной системе $\text{Li, K} \parallel \text{SO}_4, \text{VO}_2$ (см. рис. 2), равно как и в системе $\text{Li, K} \parallel \text{WO}_4, \text{VO}_2$, образуются дополнительно анионные комплексы состава $3\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{LiVO}_2$ и $3\text{Li}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{LiVO}_2$, выявляющиеся на соответствующих боковых двойных системах: из них более прочным является соединение $3\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{LiVO}_2$, плавящееся конгруэнтно с максимумом при 742° .

Соответствующий вольфраматный комплекс плавится incongruently при 710° . В противовес литию метаборат калия ни с сульфатом, ни с вольфрамом соединений не образует.

Соответствующий вольфраматный комплекс плавится incongruently при 710° . В противовес литию метаборат калия ни с сульфатом, ни с вольфрамом соединений не образует.

Во взаимной системе $\text{Li, K} \parallel \text{SO}_4, \text{VO}_2$ ярко выраженный комплекс $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$ глубоко внедряется в глубь системы, касаясь почти стабильной диагонали $\text{K}_2\text{SO}_4 - \text{Li}_2(\text{VO}_2)_2$. Система являет собой тип диагональных систем, однако находится на границе перехода в диагональный тип при условии его более глубокого внедрения в систему с переходом через диагональ.

Триангулирующее диагональное сечение $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 - \text{Li}_2(\text{VO}_2)_2$ имеет более резко выраженный характер по сравнению с диагональным сечением $\text{K}_2\text{SO}_4 - \text{Li}_2(\text{VO}_2)_2$, что проявляется более высокой температурой эвтектической перевальной перитектической точки 750° диагонального сечения по сравнению с эвтектической точкой диагонального сечения 730° ; это характеризует доминирование комплексообразования над обменом.

Во взаимной системе $\text{Li, K} \parallel \text{WO}_4, \text{BO}_2$ (см. рис. 3), наоборот, доминирует сдвиг обменного разложения, что проявляется на более выраженной стабильной диагонали $\text{K}_2\text{WO}_4 - \text{Li}_2(\text{BO}_2)_2$, эвтектическая точка которой 670° значительно превышает эвтектическую точку 592° адиagonalного сечения $\text{Li}_2\text{WO}_4 \cdot \text{K}_2\text{WO}_4 - \text{Li}_2(\text{BO}_2)_2$. Характерно, что в этой системе поля обоих комплексов $\text{Li}_2\text{WO}_4 \cdot \text{K}_2\text{WO}_4$ и $3\text{Li}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{LiBO}_2$ разобщены между собой, тогда как в сульфатной системе $\text{Li, K} \parallel \text{SO}_4, \text{BO}_2$ поля соответствующих комплексов $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$ и $3\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{LiBO}_2$ сходятся между собой и имеют достаточно протяженную совместную кривую кристаллизации.

По общему своему характеру система $\text{Li, K} \parallel \text{WO}_4, \text{BO}_2$ должна быть отнесена по классификации А. Г. Бергмана и Г. А. Бухаловой (1) к системам диагональным с подчиненной адиagonalью, тогда как вышеописанная система $\text{Li, K} \parallel \text{SO}_4, \text{BO}_2$ является адиagonalной системой с подчиненной адиagonalью.

Ниже приводятся составы и температуры неинвариантных точек трех систем (табл. 1) и размеры площади полей кристаллизации (табл. 2).

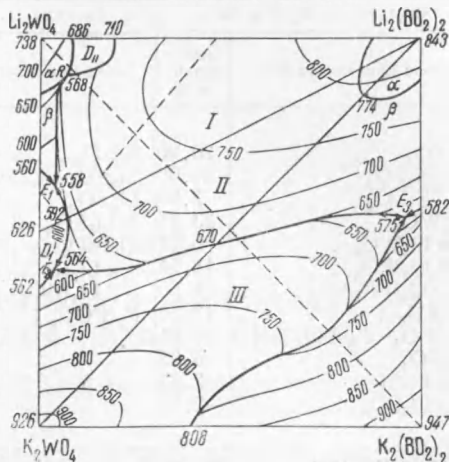


Рис. 3. Проекция пространственной диаграммы взаимной системы $\text{Li, K} \parallel \text{WO}_4, \text{BO}_2$ на квадрат состава

Таблица 1

Система	Т-ра в °	Состав в мол. %	Равновесные фазы	
$\text{Li, K} \parallel \text{SO}_4, \text{WO}_4$	E_1	480	$20 \text{Li}_2\text{WO}_4 + 20 \text{K}_2\text{SO}_4 + 60 \text{Li}_2\text{SO}_4$	$\beta\text{Li}_2\text{SO}_4, \text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4, \beta\text{Li}_2\text{WO}_4$
	E_2	484	$62,5 \text{Li}_2\text{WO}_4 + 32,5 \text{K}_2\text{SO}_4 + 5 \text{K}_2\text{WO}_4$	$\beta\text{Li}_2\text{WO}_4, \text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4, \text{Li}_2\text{WO}_4 \cdot \text{K}_2\text{WO}_4$
	E_3	486	$47 \text{Li}_2\text{WO}_4 + 37,5 \text{K}_2\text{SO}_4 + 15,5 \text{K}_2\text{WO}_4$	$\text{K}_2\text{SO}_4, \text{Li}_2\text{WO}_4 \cdot \text{K}_2\text{WO}_4, \text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$
	R	526	$42 \text{Li}_2\text{WO}_4 + 37,5 \text{K}_2\text{SO}_4 + 20,5 \text{K}_2\text{WO}_4$	$\text{Li}_2\text{WO}_4 \cdot \text{K}_2\text{WO}_4, \text{K}_2\text{WO}_4, \beta\text{K}_2\text{SO}_4$
$\text{Li, K} \parallel \text{SO}_4, \text{BO}_2$	E_1	525	$2 \text{Li}_2(\text{BO}_2)_2 + 80 \text{Li}_2\text{SO}_4 + 18 \text{K}_2\text{SO}_4$	$\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4, \text{Li}_2\text{SO}_4, 3 \text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot 2 \text{LiBO}_2$
	E_2	726	$51 \text{Li}_2(\text{BO}_2)_2 + 46 \text{K}_2\text{SO}_4 + 3 \text{Li}_2\text{SO}_4$	$\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4, \beta\text{Li}_2(\text{BO}_2)_2, \text{K}_2\text{SO}_4$
	E_3	570	$4 \text{K}_2\text{SO}_4 + 63 \text{Li}_2(\text{BO}_2)_2 + 33 \text{K}_2(\text{BO}_2)_2$	$\text{K}_2\text{SO}_4, \text{K}_2(\text{BO}_2)_2, \beta\text{Li}_2(\text{BO}_2)_2$
	I_1	730	$55 \text{Li}_2(\text{BO}_2)_2 + 45 \text{K}_2\text{SO}_4$	$\beta\text{Li}_2(\text{BO}_2)_2, \text{K}_2\text{SO}_4$
	I_2	750	$35 \text{Li}_2(\text{BO}_2)_2 + 32 \text{K}_2\text{SO}_4 + 33 \text{Li}_2\text{SO}_4$	$\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4, \beta\text{Li}_2(\text{BO}_2)_2$
	P_1	718	$14 \text{Li}_2(\text{BO}_2)_2 + 22 \text{K}_2\text{SO}_4 + 64 \text{Li}_2\text{SO}_4$	$\beta\text{Li}_2(\text{BO}_2)_2, \text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4, 3 \text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot 2 \text{LiBO}_2$
$\text{Li, K} \parallel \text{WO}_4, \text{BO}_2$	E_1	558	$40 \text{K}_2\text{WO}_4 + 5 \text{Li}_2(\text{BO}_2)_2 + 55 \text{Li}_2\text{WO}_4$	$\beta\text{Li}_2\text{WO}_4, \beta\text{Li}_2(\text{BO}_2)_2, \text{Li}_2\text{WO}_4 \cdot \text{K}_2\text{WO}_4$
	E_2	564	$60 \text{K}_2\text{WO}_4 + 4 \text{Li}_2(\text{BO}_2)_2 + 36 \text{Li}_2\text{WO}_4$	$\text{K}_2\text{WO}_4 \cdot \text{Li}_2\text{WO}_4, \text{K}_2\text{WO}_4, \beta\text{Li}_2(\text{BO}_2)_2$
	E_3	575	$4 \text{K}_2\text{WO}_4 + 54 \text{Li}_2(\text{BO}_2)_2 + 42 \text{K}_2(\text{BO}_2)_2$	$\text{K}_2\text{WO}_4, \beta\text{Li}_2(\text{BO}_2)_2, \text{K}_2(\text{BO}_2)_2$
	R	668	$10 \text{K}_2\text{WO}_4 + 7,5 \text{Li}_2(\text{BO}_2)_2 + 82,5 \text{Li}_2\text{WO}_4$	$\text{Li}_2\text{WO}_4, \beta\text{Li}_2(\text{BO}_2)_2, 3 \text{Li}_2\text{WO}_4 \cdot 2 \text{LiBO}_2$

Сравнивая между собой все три описанные взаимные системы, мы видим, что наиболее резко выраженное комплексообразование в системе

Li, K || SO₄, WO₄ полностью преобладает над реакцией обмена и далее, в остальных двух системах, имеется нарастающее влияние обменного

Таблица 2

Система Li, K SO ₄ , WO ₄		Система Li, K SO ₄ , BO ₂		Система Li, K WO ₄ , BO ₂	
поле кристаллизации	пло- щадь в %	поле кристаллизации	пло- щадь в %	поле кристаллизации	пло- щадь в %
K ₂ SO ₄	26,90	K ₂ SO ₄	43,40	K ₂ (BO ₂) ₂	14,76
α K ₂ SO ₄	24,00	Li ₂ SO ₄ · K ₂ SO ₄	14,93	K ₂ WO ₄	32,63
β K ₂ SO ₄	2,90	Li ₂ SO ₄	1,23	Li ₂ WO ₄ · K ₂ WO ₄	1,59
Li ₂ WO ₄	23,25	3 Li ₂ SO ₄ · 2 LiBO ₂	3,69	Li ₂ WO ₄	1,89
α Li ₂ WO ₄	5,04	Li ₂ (BO ₂) ₂	27,60	α Li ₂ WO ₄	0,950
β Li ₂ WO ₄	18,21	α Li ₂ (BO ₂) ₂	2,51	β Li ₂ WO ₄	0,940
Li ₂ SO ₄ · K ₂ SO ₄	21,80	β Li ₂ (BO ₂) ₂	25,09	3 Li ₂ WO ₄ · 2 LiEO ₂	0,88
K ₂ WO ₄ · K ₂ SO ₄	12,66	K ₂ (BO ₂) ₂	9,15	Li ₂ (BO ₂) ₂	48,45
Li ₂ WO ₄ · K ₂ WO ₄	10,04			α Li ₂ (BO ₂) ₂	46,06
Li ₂ SO ₄	5,35			β Li ₂ (BO ₂) ₂	2,19
α Li ₂ SO ₄	2,42				
β Li ₂ SO ₄	2,93				

разложения; в последней системе Li, K || WO₄, BO₂, уже наблюдается резкое преобладание реакции обмена над комплексобразованием.

Поступило
23 XI 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. Г. Бергман, Г. А. Бухалова, ЖОХ, 20, в. 2 (1950).