

Г. Г. ДИОГЕНОВ

### НЕОБРАТИМО-ВЗАИМНАЯ СИСТЕМА ИЗ ЩЕЛОЧЕЙ И НИТРАТОВ ЛИТИЯ И НАТРИЯ

(Представлено академиком Г. Г. Уразовым 5 I 1953)

Из 10 взаимных систем щелочно-нитратного обмена до настоящего времени полностью изучено только три взаимных системы, из них одна ( $\text{Na, K} \parallel \text{OH, NO}_3$ ) исследована Н. А. Решетниковым и две — автором настоящей статьи ( $\text{Li, K} \parallel \text{OH, NO}_3$  <sup>(1)</sup> и  $\text{Li, Na} \parallel \text{OH, NO}_3$ ). Сравнение этих систем показывает, что они довольно сильно отличаются друг от друга. В самом деле, система  $\text{Na, K} \parallel \text{OH, NO}_3$  является необратимо-взаимной системой с незначительным сдвигом равновесия (термический эффект реакции 6,1 ккал) и наличием твердых растворов на стабильной диагонали  $\text{NaOH} - \text{KNO}_3$ ; система  $\text{Li, Na} \parallel \text{OH, NO}_3$  (см. рис. 1) пред-

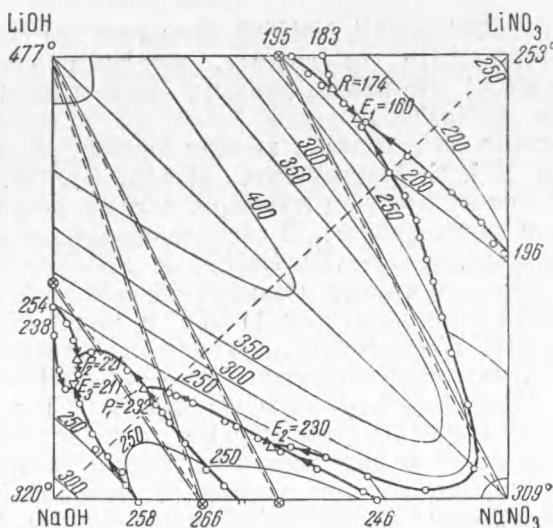


Рис. 1. Политерма тройной взаимной системы

ставляет собой необратимо-взаимную систему (термический эффект реакции 11,2 ккал) с достаточно резким сдвигом равновесия в сторону стабильной пары  $\text{LiOH} - \text{NaNO}_3$ , и система  $\text{Li, K} \parallel \text{OH, NO}_3$  <sup>(1)</sup> (термический эффект реакции 17,3 ккал) представляет собой ярко выраженный тип сингулярной системы с наличием расслоения на стабильной диагонали  $\text{LiOH} - \text{KNO}_3$ .

Это отличие в сравниваемых взаимных системах находится в полном соответствии с положением их в таблице, предложенной автором <sup>(2)</sup>.

Взаимная система  $\text{Li, Na} \parallel \text{OH, NO}_3$  изучена визуально-политермическим методом. Так как щелочи легко взаимодействуют с углекислым газом и водяными парами, то для предупреждения поглощения последних щелочами обычная методика несколько видоизменялась (1). Исследование производилось при помощи термопары нихром — константан в серебряном тигле. В качестве исходных реактивов использовались химически чистые соли и щелочи, причем температуры их плавления нами приняты: для  $\text{NaOH}$   $320^\circ$ , для  $\text{LiOH}$   $477^\circ$ , для  $\text{LiNO}_3$   $253^\circ$  и для  $\text{NaNO}_3$   $309^\circ$ .

Двойная система  $\text{LiOH} - \text{LiNO}_3$  нами исследовалась впервые и описана в работе (1). Система  $\text{LiNO}_3 - \text{NaNO}_3$  впервые была исследована Карвисом (3), по данным которого она представляет собой простую

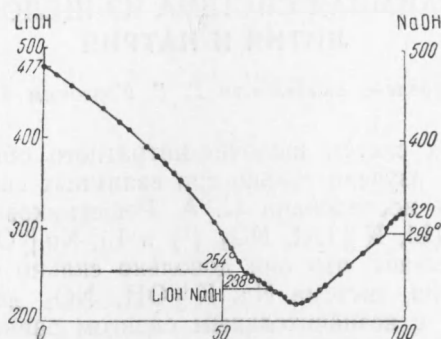


Рис. 2. Двойная система

эвтектику с т. пл.  $204^\circ$  (43,5%  $\text{NaNO}_3$ ). Вторично эта система выполнена В. П. Блидиным (4). По его данным, эвтектика плавится при  $195^\circ$  (41,5 мол. %  $\text{NaNO}_3$ ). По нашим данным, эвтектической точке отвечают  $195^\circ$  и 44,5 мол. %  $\text{NaNO}_3$ .

Двойная система из нитрата и щелочи натрия ранее исследовалась рядом авторов (М. С. Максименко, Иенеке (5), Н. А. Решетниковым (6)). Наши данные в общем подтверждают их результаты (несколько отличающиеся друг от друга). В системе образуется два конгруентно-плавящихся соединения:  $\text{NaOH} \cdot \text{NaNO}_3$  и  $2\text{NaOH} \cdot \text{NaNO}_3$ , положим максимумам которых отвечают температуры 272 и  $271,5^\circ$ . Три эвтектики имеют состав и температуры: 1)  $258^\circ$  и 18,5%  $\text{NaNO}_3$ ; 2)  $266^\circ$  и 41%  $\text{NaNO}_3$ ; 3)  $246^\circ$  и 72%  $\text{NaNO}_3$ . Кривая кристаллизации  $\text{NaOH}$  имеет перегиб при  $299^\circ$ , что соответствует переходу  $\alpha\text{-NaOH}$  в  $\beta\text{-NaOH}$ .

Соединения  $\text{LiOH} \cdot \text{LiNO}_3$  (1),  $\text{NaOH} \cdot \text{NaNO}_3$  (5-7) и  $\text{KOH} \cdot \text{KNO}_3$  (1) мы склонны рассматривать как кислые соли орто-азотной кислоты  $\text{H}_3\text{NO}_4$ . Нам кажется, что получение кислых орто-азотных солей в нескольких взаимных системах для различных металлов ( $\text{Li}$ ,  $\text{Na}$  и  $\text{K}$ ) и различными авторами не является случайным фактом. Очевидно, моногидрат азотной кислоты ( $\text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) можно рассматривать как орто-азотную кислоту, аналогичную орто-фосфорной и орто-мышьяковой кислотам, а соединения типа  $\text{M}_2\text{HNO}_4$  — как кислые соли орто-азотной кислоты.

Исключительный интерес представляет двойная система  $\text{NaOH} - \text{LiOH}$  (см. рис. 2), выполненная нами впервые. В ней образуется, по видимому, два соединения:  $\text{LiOH} \cdot \text{NaOH}$  и  $2\text{LiOH} \cdot 3\text{NaOH}$ . Последнее соединение с щелочью натрия дает твердые растворы. Трем точкам пересечения этой двойной системы отвечают: 1) 57 мол. %  $\text{NaOH}$  и  $254^\circ$ ; 2) 61,5 мол. %  $\text{NaOH}$  и  $238^\circ$ ; 3) 94,5 мол. %  $\text{NaOH}$  и  $299^\circ$ . Инконгруэнтное соединение  $\text{LiOH} \cdot \text{NaOH}$  на квадрате взаимной системы проявляется достаточно рельефно. Соединение  $2\text{LiOH} \cdot 3\text{NaOH}$  на квадрате данной

взаимной системы не выявлено, но оно достаточно отчетливо проявляется в других щелочно-солевых системах, что убедительно подтверждает наши выводы относительно существования соединения  $2\text{LiOH} \cdot 3\text{NaOH}$ .

Для выявления полей кристаллизации чистых компонентов и соединений, а также для определения местоположения неинвариантных точек и направления изотерм нами выполнено два диагональных сечения и 24 тройных внутренних разреза.

Стабильным является сечение  $\text{LiOH} - \text{NaNO}_3$ . Оно имеет характер двойной эвтектической системы. Эвтектике отвечают  $294^\circ$  и 92,5 мол. %  $\text{NaNO}_3$ , т. е. она сильно сдвинута в сторону легкоплавкого компонента.

Нестабильное сечение  $\text{LiNO}_3 - \text{NaOH}$  выражается довольно сложной диаграммой из 7 взаимопересекающихся кривых, что соответствует числу полей кристаллизации, через которые оно проходит.

Линиями совместных кристаллизаций диаграмма взаимной системы (рис. 1) разбивается на восемь полей: 1) щелочи лития (65,34%), 2) нитрата натрия (10,35%), 3) нитрата лития (9,34%), 4) соединения  $\text{LiOH} \cdot \text{LiNO}_3$  (0,31%), 5) соединения  $\text{NaOH} \cdot \text{NaNO}_3$  (5,08%), 6) соединения  $2\text{NaOH} \cdot \text{NaNO}_3$  (6,03%), 7) соединения  $\text{LiOH} \cdot \text{NaOH}$  (0,62%), 8) щелочи натрия (2,9%), в состав которого вошло маленькое поле  $\alpha\text{-NaOH}$ .

В системе 6 неинвариантных точек: три эвтектических ( $E_1, E_2, E_3$ ), две переходных ( $P_1, P_2$ ) и одна точка двойного подъема или проходная точка  $R$ , по А. Г. Бергману. Состав и температура этих точек даны в табл. 1.

Таблица 1

Точка	Т-ра в °	Состав в мол. %				Равновесные фазы
		LiOH	NaOH	NaNO <sub>3</sub>	LiNO <sub>3</sub>	
$E_1$	160	33,0	—	14,0	53,0	$\text{LiNO}_3, \text{NaNO}_3, \text{LiOH}$
$E_2$	230	13,5	38,5	43,0	—	$\text{LiOH}, \text{NaNO}_3, \text{NaOH} \cdot \text{NaNO}_3$
$E_3$	211	26,3	69,2	4,5	—	$\text{NaOH}, \text{NaOH} \cdot \text{LiOH}, 2\text{NaOH} \cdot \text{NaNO}_3$
$P_1$	232	26,0	53,5	20,5	—	$2\text{NaOH} \cdot \text{NaNO}_3, \text{LiOH}, \text{NaOH} \cdot \text{NaNO}_3$
$P_2$	221	32,3	62,7	5,0	—	$\text{LiOH} \cdot \text{NaOH}, 2\text{NaOH} \cdot \text{NaNO}_3, \text{LiOH}$
$R$	174	39,0	—	7,0	54,0	$\text{LiNO}_3, \text{LiOH}, \text{LiOH} \cdot \text{LiNO}_3$

Тройная эвтектическая точка  $E_1$ , имеющая т. пл.  $160^\circ$ , может быть рекомендована в качестве теплоносителя. Большое содержание соединений лития (около 86%) будет отличать данный сплав исключительно вы-

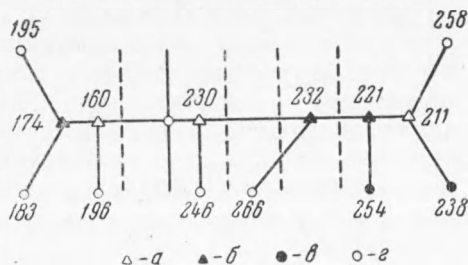


Рис. 3. Древо кристаллизации взаимной системы.  $a$  — тройные эвтектические точки,  $б$  — переходные тройные точки,  $в$  — переходные двойные точки,  $г$  — двойные эвтектические точки

сокой теплоемкостью, что является очень важным фактором для положительной характеристики теплоносителя. Для этой же цели может быть рекомендован и сплав, отвечающий проходной точке  $R$ , где соединений лития содержится еще больше (около 93%).

На основании триангуляции системы построено древо кристаллизации (см. рис. 3).

В заключение автор считает приятным долгом выразить благодарность проф. А. Г. Бергману за интерес к работе и ценные указания и Н. А. Решетникову за постоянную консультацию и советы.

Благовещенский медицинский институт

Поступило  
23 XII 1952

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Г. Г. Диогенов, ДАН, 78, № 4 (1951). <sup>2</sup> Г. Г. Диогенов, ДАН, 78, № 5 (1951). <sup>3</sup> В. Я. Аносов, С. А. Погодин, Основные начала физико-химического анализа, изд. АН СССР, 1947, стр. 642. <sup>4</sup> В. П. Блидин, Изв. СФХА, 13, 291 (1940). <sup>5</sup> E. Jäpneske, Z. anorg. Chem., 188, 72 (1930). <sup>6</sup> А. Г. Бергман, Изв. СФХА, 19 (1949).