

Т. В. РОДЕ

ТЕРМОГРАФИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ УГЛЕКИСЛОГО ЛИТИЯ

(Представлено академиком С. И. Вольфовичем 22 IV 1953)

Согласно литературным данным (1), принятым в современных справочниках (2-4), температура плавления углекислого лития равна 618°, а упругость диссоциации достигает атмосферного давления, согласно экстраполированным данным Лебо (5) и данным Джонстона (6), около 1300°. По другим данным (7-9) температура плавления этого соединения равна от 710° (8) до 735° (7), а температура разложения ниже 900° (10) или ниже 1000° (11). Грувер в работе (12) по термическому анализу керамических материалов приводит среди других термограмму углекислого лития, записанную до температуры 710°. Автор считает, что при этой температуре углекислый литий начинает плавиться.

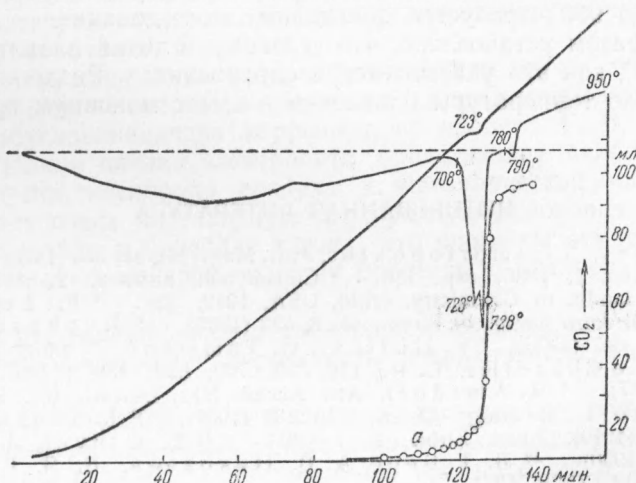


Рис. 1. Термограммы и кривая разложения углекислого лития. *a* — количество углекислого газа в мл, выделившегося из навески в процессе ее нагревания при записи термограммы

Нами проведено термографическое исследование углекислого лития с параллельным определением количества углекислого газа, выделяющегося при нагревании. Содержание CO_2 в нашем препарате было 58,74%, что отвечает 98,62% углекислого лития; влаги 0,47%, остальные примеси в сумме 0,91%.

Методика записи термограмм подробно описана в (13). Термограммы записывались в сосудиках Н. И. Степанова ((13), стр. 54), которые через поглотители подключались к измерительной бюретке, что

позволяло следить за кинетикой выделения углекислого газа в процессе записи термограмм. На оси абсцисс нанесено время для всех трех кривых.

Дифференциальная термограмма углекислого лития (см. рис. 1) показывает, что до 708° эффектов нет. Начиная от 708° на кривой наблюдается очень резко выраженный эндотермический эффект с двоянным максимумом. Температуры обоих пиков этого максимума расположены очень близко друг от друга, а именно, при 723 и 728°.

Такой ход дифференциальной термограммы вызван тем, что непосредственно за процессом плавления, которому отвечает на обычной кривой нагревания площадка при 723° (рис. 1), следует процесс разложения расплавленного карбоната лития, максимум интенсивности которого лежит при 728°. В связи с этим первый максимум на дифференциальной кривой при 723° отвечает плавлению, а второй при 728° — разложению расплавленного карбоната лития.

Кривая выделения углекислого газа (рис. 1, а) показывает, что начало медленного разложения углекислого лития наступает даже ранее, чем начало плавления, этим и объясняется начало эффекта при 708°. Интенсивное же разложение этого соединения наблюдается непосредственно сразу за его плавлением.

На дифференциальной термограмме наблюдается еще один небольшой эндотермический эффект при 780—790°, природа которого пока не ясна.

Разложение углекислого лития при указанной температуре не доходит до его полной диссоциации до окиси лития, как это показывает химический анализ продукта, полученного в итоге нагревания, и расчет выделившегося газа. Препарат углекислого лития, прогретый в процессе записи термограммы до 950°, все еще имел по анализу 6,19% CO₂. Для выяснения физико-химической природы продукта, полученного в итоге нагревания до 950°, требуется дальнейшее исследование.

Таким образом установлено, что углекислый литий плавится при 723°, а не при 618°, как это указывается в справочниках. Разложение его начинается около температуры плавления и имеет максимум при 728°.

Поступило
17 IV 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ W. Ramsay, N. Eumorphoulos, Phil. Mag., (5), 41, 364 (1896). ² Справочник физ.-хим. величин, 1, 1936, стр. 186. ³ Справочник химика, 2, 1951, стр. 111. ⁴ N. Lange, Handb. of Chemistry, Ohio, USA, 1949, 228. ⁵ P. Lebeau, C. R., 136, 1256 (1903); Ann. Chim. et Phys., (8) 6, 422 (1905). ⁶ J. Johnston, Z. phys. Chem., 62, 330, 342 (1908). ⁷ K. Hüttner, G. Tammann, Z. anorg. Chem., 43, 215 (1905). ⁸ H. Le Chatelier, C. R., 118, 350, 709, 800 (1894); Bull. Soc. Chim., (2), 47, 300 (1887). ⁹ M. Amadori, Atti Accad. Naz. Lincei., (5), 21, 66 (1912). ¹⁰ N. M. Wittorf, Z. anorg. Chem., 39, 187 (1904). ¹¹ R. Rieke, K. Endell, Sprechsaal, 43 (1910); Chem. Ztrbl., 1, 7 (1911). ¹² R. Gruver, J. Am. Ceram. Soc., 33, 96 (1950). ¹³ Л. Г. Берг, А. В. Николаев, Е. Я. Роде, Термография, изд. АН СССР, 1944.