

В. П. БЛИДИН и В. И. ГОРДИЕНКО

ДИАГРАММЫ РАСТВОРИМОСТИ ТРОЙНЫХ СИСТЕМ  
 $\text{LiCl} - \text{CuCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{LiCl} - \text{ZnCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$

(Представлено академиком И. И. Черняевым 21 XII 1953)

В данной статье описаны результаты исследований водных тройных систем растворимости хлорида лития в присутствии хлоридов металлов меди и цинка как типичных представителей подгруппы первой и второй групп периодической системы. При изучении данных равновесных систем мы поставили цель выяснить не только возможность образования новых соединений, но и уточнить ранее полученные различными авторами (1, 2) соединения в системе  $\text{LiCl} - \text{CuCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ .

Методы химического анализа и исследования

Для исследования изотерм растворимости брались химически чистые продукты, которые очищались от посторонних примесей двукратной перекристаллизацией.

Аналитические определения проводились следующими методами: хлор определялся весовым методом, медь определялась иодометрически (3). Цинк анализировался трилонометрически (4). Для этого навеска твердой или жидкой фазы весом от 0,2 до 0,5 г растворялась в мерной колбе емкостью 200—250 мл, и для анализа отбирались пипеткой пробы 15—20 мл. Анализируемую пробу разбавляли в конической колбе дистиллированной водой до 40—50 мл и затем прибавляли 5 мл буферного раствора (2% смесь равных объемов  $\text{NH}_4\text{OH}$  и  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ). Буферный раствор создавал  $\text{pH} \sim 10$ . Если при этом образовавшийся осадок при взбалтывании не растворялся, то прибавляли еще 1—2 мл буферного раствора. После полного растворения осадка к раствору прибавляли 10 капель индикатора «эриохром черный Т» и титровали 0,06 *N* раствором трилона Б до перехода окраски от фиолетовой в синюю. Переход окраски наблюдался довольно отчетливо. Титр трилона Б устанавливали по химически чистому цинку. Литий во всех опытах вычислялся по разности из общей суммы хлоридов.

Исследование растворимости систем при 25° проводилось в водном термостате с электрическим нагревом. Температура поддерживалась до  $\pm 0,1^\circ$  и регулировалась толуоловым терморегулятором. Размешивание раствора в реакционном сосуде производилось стеклянной мешалкой, приводимой в движение электромотором. При заданной температуре растворы выдерживались до наступления постоянного равновесия, т. е. до устойчивого состава жидкой фазы, находящейся в равновесии с определенной твердой фазой. Время установления равновесия определялось аналитически до совпадения результатов анализа 2—3 проб. Состав твердых фаз определялся по Шрейнемакерсу. Графическое изображение на физико-химических диаграммах дано в весовых процентах. Отправной точкой исследования являлись насыщенные растворы как хлористого лития, так и других солей.

Изотерма 25° системы  $\text{LiCl} - \text{CuCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ . Данная система при разных температурах и различными методами изучалась другими исследователями. Я. М. Лопаткин (1) изучал систему при 0° и в результате исследования им была получена двойная гидратная соль состава  $\text{CuCl}_2 \cdot 4\text{LiCl} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ . Полученная соль сильно гигроскопична и разлагается водой с образованием  $\text{CuCl}_2 \cdot \text{LiCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Бенрат (2) изучил систему

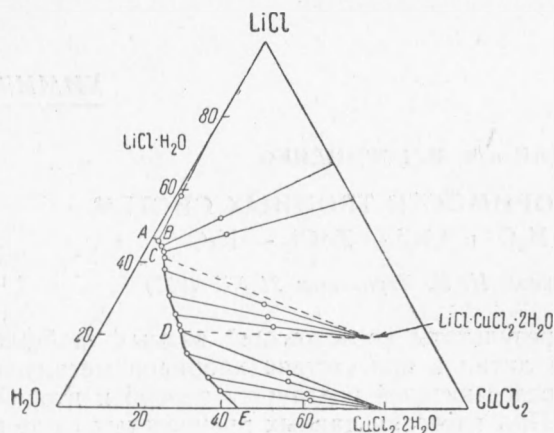


Рис. 1.  $\text{LiCl} - \text{CuCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$  (25°)

небольшой участок  $AB$  — ветвь кристаллизации  $\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ;  $BC$  — ветвь совместного выпадения  $\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{LiCl} \cdot \text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; значительный участок  $CD$  — ветвь кристаллизации соединения типа  $\text{LiCl} \cdot \text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ;  $DE$  — ветвь кристаллизации  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Данные изотермы подтверждают, что в системе образуется двойная гидратная соль.

$\text{LiCl} - \text{CuCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$  при разных температурах от 0 до 99°. При всех изученных изотермах им было найдено химическое соединение типа  $\text{CuCl}_2 \cdot \text{LiCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Для получения более полной характеристики системы нами отбиралось больше точек для исследования, чем предыдущими авторами. Аналитические данные исследований помещены в табл. 1 и представлены диаграммой (см. рис. 1).

На диаграмме им.

Таблица 1

№№ п/п.	Вес, %			Σ солей	Состав твердой фазы		Твердая фаза
	LiCl	CuCl <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O		LiCl	CuCl <sub>2</sub>	
1	45,95	—	54,05	45,95	—	—	} $\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$
2	45,20	1,50	53,30	46,70	58,39	0,95	
3	44,31	3,54	52,15	47,85	52,17	13,34	} $\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{LiCl} \cdot \text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
4	43,44	4,50	52,06	47,94	47,46	16,60	
5	42,51	5,60	51,89	48,11	—	—	
6	38,15	7,57	54,28	45,72	29,48	35,05	} $\text{LiCl} \cdot \text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
7	31,86	12,14	56,00	44,00	29,50	35,17	
8	26,18	16,20	67,62	42,38	22,63	40,86	
9	22,94	18,53	58,53	41,47	22,11	40,25	
10	21,47	19,35	59,18	40,82	10,12	52,06	} $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{LiCl} \cdot \text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
11	15,02	24,16	60,82	39,18	8,01	52,74	
12	6,25	32,34	61,41	38,59	3,94	59,58	} $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
13	4,53	36,21	59,26	40,74	2,48	60,13	
14	—	44,62	55,38	44,62	—	—	

Полученное соединение кристаллизуется в виде темнокрасных игол и является гигроскопичным продуктом. Кристаллы соединения, оставленные на фильтровальной бумаге, через некоторое время разлагаются на составные части, причем на бумаге остается продукт небесно-голубого цвета ( $\text{CuCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), а хлористый литий, оводняясь, поглощается бумагой. Соединение разлагается в таких органических растворителях, как спирт и пиридин.

На основании проведенных опытов нами установлены два моновариантных равновесия: 1) равновесие раствора с твердыми фазами  $\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$

и  $\text{LiCl} \cdot \text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (точка *C*) состава 42,51%  $\text{LiCl}$  и 5,60%  $\text{CuCl}_2$  и 2) равновесие раствора с твердыми фазами  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{LiCl} \cdot \text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (точка *D*) состава 21,47%  $\text{LiCl}$  и 19,35%  $\text{CuCl}_2$ .

Изотерма 25° системы  $\text{LiCl} - \text{ZnCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ . Изучение этой системы оказалось довольно кропотливым вследствие образования вязких растворов. Отстаивание жидкой фазы было довольно продолжительным. Аналитические данные по системе помещены в табл. 2 и представлены диаграммой (см. рис. 2).

Таблица 2

№№ точек	Вес, %			Σ солей	Состав твердой фазы		Твердая фаза
	LiCl	ZnCl <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O		LiCl	ZnCl <sub>2</sub>	
1	—	81,20	18,80	81,20	—	—	ZnCl <sub>2</sub> · 1,5H <sub>2</sub> O
2	3,65	76,18	20,17	79,83	3,58	76,21	
3	6,25	72,46	21,29	78,71	—	—	
4	9,10	68,23	22,67	77,33	9,40	68,34	
5	11,28	65,30	23,42	76,58	—	—	
6	14,71	60,62	24,67	75,33	15,17	61,89	ZnCl <sub>2</sub> · 1,5H <sub>2</sub> O + ZnCl <sub>2</sub> · 2LiCl <sub>2</sub> · 2,5H <sub>2</sub> O
7	17,36	58,42	24,22	75,78	22,10	56,14	ZnCl <sub>2</sub> · 2LiCl · 2,5H <sub>2</sub> O
8	20,05	53,86	26,09	73,91	25,07	52,53	
9	23,46	49,61	26,93	73,07	27,26	50,11	
10	25,27	46,48	28,25	71,75	29,59	48,06	
11	29,12	41,40	29,48	70,52	30,71	46,12	
12	30,51	38,87	30,62	69,38	—	—	ZnCl <sub>2</sub> · 2LiCl · 2,5H <sub>2</sub> O + LiCl · H <sub>2</sub> O
13	32,47	33,48	34,05	65,95	19,18	49,10	LiCl · H <sub>2</sub> O
14	34,60	27,20	38,20	61,80	15,10	50,29	
15	36,50	20,90	42,60	57,40	15,40	50,18	
16	39,19	15,18	45,63	54,37	6,89	56,46	
17	41,43	9,17	49,40	50,60	4,53	47,15	
18	43,20	5,64	51,16	48,84	2,62	59,60	
18	45,95	—	54,05	45,95	—	—	

По данным физико-химической диаграммы видно, что изотерма растворимости состоит из трех ветвей. Первая ветвь от точки 1 до точки 5 отвечает кристаллизации  $\text{ZnCl}_2 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ . Состав твердых фаз на этой ветви совпадал с составом жидкой фазы, а поэтому точки состава твердой фазы не наносились. Таким образом, имеет место полное совпадение кривой ликвидус с кривой солидус. Характерно, что в точке 5 на границе образования химического соединения было отмечено полное застывание системы подобно тому, как это наблюдается в эвтектических точках систем при низких температурах. В этой точке жидкая фаза превратилась в сплошную студнеобразную массу. Затем при небольшом добавлении раствора  $\text{LiCl}$  наблюдалось разделение жидкой и твердой фаз. Вторая ветвь (точки 6—10) отвечает соединению типа  $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{LiCl} \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ . Участок кривой растворимости от точки 11 до точки 17 соответствует выделению в твердую фазу моногидрата хлористого лития.

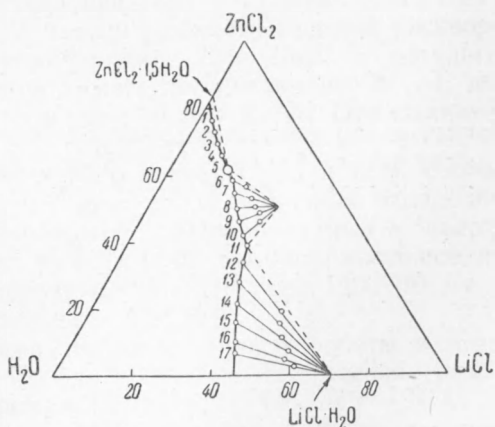


Рис. 2.  $\text{LiCl} - \text{ZnCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$  (25°)

Для проверки полученного соединения нами готовился синтетический раствор, приблизительно отвечающий соединению; этот раствор изотермически над разряжением подвергали испарению. Первые выпавшие кристаллы быстро отбирались и высушивались в эксикаторе над серной кислотой. При анализе кристаллов были получены следующие аналитические данные:

Найдено %:  $ZnCl_2$  50,56;  $LiCl$  32,47;  $H_2O$  16,97  
Вычислено %:  $ZnCl_2 \cdot 2LiCl \cdot 2,5H_2O$  51,22;  $LiCl$  31,87;  $H_2O$  16,91

Полученное соединение обладает сильной гигроскопичностью, превышающей гигроскопичность исходных компонентов.

Необходимо отметить еще, что растворимость хлорида лития от начальной точки растворимости вплоть до образования соединения изменяется в небольшой степени в присутствии возрастающих количеств  $ZnCl_2$ . Для моновариантного равновесия раствора с твердыми фазами  $ZnCl_2 \cdot 1,5H_2O + ZnCl_2 \cdot 2LiCl \cdot 2,5H_2O$  (точка 5) установлен состав 14,71%  $LiCl$  и 60,62%  $ZnCl_2$ , и раствор с твердыми фазами (точка 11)  $ZnCl_2 \cdot 2LiCl \cdot 2,5H_2O$  и  $LiCl \cdot H_2O$  отвечает составу 30,51%  $LiCl$  и 38,87%  $ZnCl_2$ .

Поступило  
9 V 1953

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Я. М. Лопаткин, Тр. Казанск. хим.-технол. ин-та им. А. М. Бутлерова, 1, 13 (1934). <sup>2</sup> Н. Венгайт, Zs. allg. anorg. Chem., 205, 4, 417 (1932).  
<sup>3</sup> В. Ф. Гиллевранд, Г. Е. Лендель, Практическое руководство по неорганическому анализу, 1935, стр. 222. <sup>4</sup> J. Banks, Analyst, 77, No. 918, 484 (1952).