

Е. К. АКОПОВ и А. Г. БЕРГМАН

ВЗАИМООТНОШЕНИЕ СУЛЬФАТОВ ЛИТИЯ, НАТРИЯ, КАЛИЯ
И ТАЛЛИЯ В РАСПЛАВАХ*(Представлено академиком С. И. Вольфовичем 25 III 1954)*

В периодической системе Д. И. Менделеева в первых группах первый представитель главной группы (2-го горизонтального ряда) обнаруживает свойства, переходные к элементу 3-го ряда следующей группы, и только второй или третий представитель полностью проявляет характерные свойства своей группы.

Литий, являясь головным элементом первой главной подгруппы периодической системы, занимает особое положение по отношению к другим щелочным металлам. Эта особенность заключается в том, что соли лития ведут себя во многих отношениях сходно с соединениями щелочноземельных металлов и, главным образом, с магнием.

Например, соли лития и магния с общим анионом не дают соединений; они из расплавов кристаллизуются или в виде непрерывных рядов твердых растворов или представляют собой системы с эвтектикой и ограниченными твердыми растворами Na, K, Rb, Cs. Эта черта, отличающая литий от его аналогов — щелочных металлов, проявляется в том, что его соли имеют склонность к образованию соединений с солями Na, K, Rb и Cs. Среди солей его сульфат имеет более явную способность к комплексообразованию с сульфатами щелочных металлов.

Таллий, являясь элементом третьей группы периодической системы, в своих соединениях выступает одно- и трехвалентным. Соединения Tl сходны с соединениями щелочных металлов K, Rb, Cs.

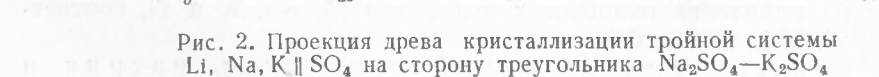
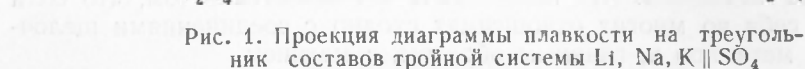
Сульфаты Li, Na, K являясь простейшими неорганическими солями, проявляют в расплавах чрезвычайно сложные химические взаимоотношения; они образуют между собой комплексные соединения типа двойных, а также тройных солей.

Сульфат таллия (Tl(I)) с сульфатом лития образует соединение 1:1, а с натрием и калием — простые эвтектические системы. Нами впервые исследованы взаимоотношения сульфатов указанных элементов в виде двух тройных систем: Li, Na, K || SO₄ и Li, K, Tl || SO₄.

Исследование велось визуально-политермическим методом. Температура начала кристаллизации расплавов измерялась при помощи термопары Pt | Rh — Au — Pd — Pt диаметром 0,5 мм и милливольтметра. Температура плавления очищенных сульфатов Li, Na, K и Tl, соответственно, 856, 884, 1069 и 632°.

Тройная система из сульфатов лития, натрия и калия. Сульфаты лития и калия образуют одно ярко выраженное конгруэнтное соединение состава 1:1 с т. пл. 732° и одно менее ярко выраженное инконгруэнтное соединение состава 2:1 (2Li₂SO₄ · K₂SO₄) с т. пл. 550°.

Сульфаты лития и натрия образуют два инконгруэнтных соединения состава 1:1 и 1:2 с т. пл., соответственно, 620 и 637°.



На рис. 1 представлена полная проекция диаграммы плавкости системы на треугольник составов; изотермы проведены через каждые 50° ,

и одна, показанная пунктирной линией, через 25° . На рис. 2 дана проекция древа кристаллизации диаграммы состава на сторону $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{K}_2\text{SO}_4$, при помощи которой уточнены моновариантные кривые кристаллизации и положение невариантных тройных точек в системе.

Интерес представляют внутренние фазы, обозначенные [A] и [B]. Этот участок диаграммы нами был исследован более подробно.

Кроме того нами изучены четыре сечения через призму четверной взаимной системы $\text{Li}, \text{Na}, \text{K} \parallel \text{Cl}, \text{SO}_4$, диаграммы которых убедительно показывают реальность фаз [A] и [B]. Как выше указывалось, сульфаты натрия и калия образуют двойное соединение; максимальная температура его существования ниже, чем у фаз [A] и [B]. Поэтому мы не имеем основания рассматривать эти фазы как двойные соединения сульфатов. Надо предполагать, что они являются тройными соединениями, сильно диссоциирующими, и, возможно, образуют со своими компонентами твердые растворы.

Таблица 1

Тройная точка	Т-ра в $^\circ\text{C}$	Состав в мол. %			Равновесные фазы
		Li_2SO_4	Na_2SO_4	K_2SO_4	
P_1	536	73,0	6	20,5	L, D_1, D_2^*
P_2	568	58,0	19,25	22,25	$D [B], D_1$
P_3	586	48,1	41,5	10,5	$[B], D_1, D_2$
P_4	628	38,0	50,5	11,5	$[B], [A], D_2$
P_5	633	29,0	62,0	9,0	$[A], D_2, \text{NaSO}_4$
P_6	668	25,0	56,0	19,0	$[A] \text{Na}_2\text{SO}_4, (\text{Na}, \text{K})_2\text{SO}_4$
P_7	667	38,0	25,5	36,5	$[A], D_1, [B]$
P_8	682	20,5	29,5	50,0	$D, [A] \text{K}_2\text{SO}_4$
P_9	756	34,0	10,5	55,5	$[A] \text{K}_2\text{SO}_4, (\text{Na}, \text{K})_2\text{SO}_4$

* $L = 2\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$; $D = \text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$; $D_1 = \text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$; $D_2 = \text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{Na}_2\text{SO}_4$,

Диаграмма плавкости данной системы очень сложна: имеются 10 полей кристаллизации, в том числе две гетероморфных разности Li_2SO_4 с точкой перехода 572° и две гомеоморфных разности соединения $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$, переход которых происходит в интервале $555-670^\circ$ (на основании рис. 2). На диаграмме 10 невариантных тройных точек, в том числе одна эвтектическая при 512° и 79 мол. % Li_2SO_4 , 9 мол. % Na_2SO_4 , 12 мол. % K_2SO_4 и 9 переходных, характер которых дан в табл. 1. В поле кристаллизации твердых растворов $(\text{Na}, \text{K})_2\text{SO}_4$ изотермы $750-800^\circ$ характеризуются переломами; в том же поле от двух тройных точек (P_6 и P_9) исходят две моновариантные кривые, намеченные пунктирами.

Тройная система из сульфатов лития, калия и таллия. Сульфаты лития и таллия образуют ярко выраженное конгруэнтное соединение состава 1:1 с т. пл. 574° . Сульфаты калия и таллия образуют эвтектическую систему с эвтектикой при 626° и 1,5% K_2SO_4 .

О взаимоотношении сульфатов лития и калия было сказано выше. На рис. 3 приводится полная проекция диаграммы плавкости системы $\text{Li}, \text{K}, \text{Ti} \parallel \text{SO}_4$ на треугольник составов, где изотермы проведены через каждые 50° .

Система интересна тем, что существование инконгруэнтного соединения $2\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$ (2:1) становится еще более убедительным.

На кривых разрезов, проходящих через поле кристаллизации этого соединения, его ветвь очерчивается отчетливо; оно кристаллизуется хорошо в виде красивых плоских кристаллов, форма которых резко отличается от соединения 1:1.

Следует указать, что в системе $\text{Li, Na, K} \parallel \text{SO}_4$ существование указанного соединения 2:1 устанавливается с большим трудом, оно кристаллизуется плохо. Из этого видно, что введение в расплавы сульфатов лития и калия сульфата таллия значительно улучшает качество кристаллизации соединения 2:1 и тем самым сильно облегчает его выявление на кривых состав — температура.

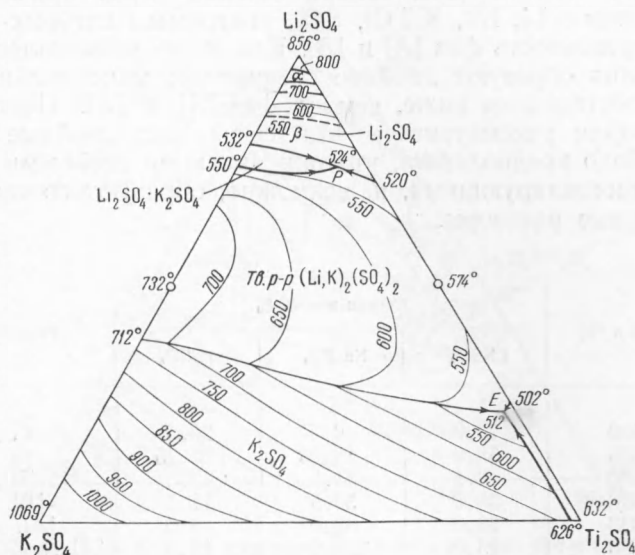


Рис. 3. Проекция диаграммы плавления на треугольник составов тройной системы $\text{Li, K, Tl} \parallel \text{SO}_4$

Характерно также, что соединения $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$ и $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Tl}_2\text{SO}_4$ образуют между собой непрерывные ряды твердых растворов без экстремума.

В системе имеются: одна тройная эвтектическая точка при 512° и 22,5 мол. % Li_2SO_4 , 2 мол. % K_2SO_4 и 77,5 мол. % Tl_2SO_4 и одна переходная тройная точка при 524° и 76 мол. % Li_2SO_4 , 5 мол. % K_2SO_4 и 19 мол. % Tl_2SO_4 .

Диаграмма плавления состоит из 6 полей кристаллизации, в том числе двух гетероморфных разностей Li_2SO_4 с точкой перехода при 572° . В поле кристаллизации твердых растворов $(\text{Li, K})_2(\text{SO}_4)_2$ изотермы выпуклы, а в остальных полях они идут слегка вогнуто.

Кубанский сельскохозяйственный институт и
Ростовский на Дону государственный
университет
им. В. М. Молотова

Поступило
2 IX 1953