Доклады Академии наук СССР
1955. Том 102, № 1

ХИМИЯ

Е. К. АКОПОВ и А. Г. БЕРГМАН

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ МЕЖДУ ХЛОРИДАМИ И СУЛЬФАТАМИ ЛИТИЯ, НАТРИЯ И КАЛИЯ В РАСПЛАВАХ

(Представлено академиком С. И. Вольфковичем 10 I 1955)

Наше исследование четверной взаимной системы Li, Na, K || Cl, SO_4 показало, что химического взаимодействия между хлоридами и сульфатами одного и того же элемента системы не происходит. Для хлоридов комплексообразование имеет место только между хлоридами лития и натрия *. Взаимодействие происходит, главным образом, между сульфатами, а хлориды выступают в качестве растворителей сульфатов. Присутствие хлоридов в расплавах сульфатов благоприятствует выявлению тех комплексных соединений между сульфатами, которые менее резко отражаются на диаграммах состав — температура двойных систем.

Нами исследованы три взаимные системы: Li, Na || Cl, SO_4; Li, K || Cl, SO_4, и Na, K || Cl, SO_4, представляющие собой боковые стороны призмы состава вышеуказанной четверной взаимной системы. Указанные взаимные системы ранее были исследованы другими авторами ([1–3]), но ввиду того, что впоследствии было установлено наличие дополнительных соединений между сульфатами лития и натрия лития и калия, а также между хлоридами Li и Na, необходимо исследовать их более подробно.

Исследование велось визуально-политермическим методом, все данные выражены в молекулярных процентах.

Сульфаты лития и натрия образуют два инконгруентных соединения состава 1 : 1 и 1 : 2 с т. пл. 620 и 637°. Сульфаты лития и калия дают одно ярко выраженное конгруентное соединение состава 1 : 1 ([4]) и одно менее ярко выраженное инконгруентное соединение 2 : 1. Температура плавления указанных соединений, соответственно, 732 и 550°. Сульфаты натрия и калия из расплавов кристаллизуются в виде непрерывных рядов твердых растворов с минимумом при 832° и 25% K_2SO_4. С понижением температуры твердые растворы распадаются и при 476° дают соединение состава 1 : 1, образующее со своими компонентами твердые растворы ([4]).

Хлориды лития и натрия образуют инконгруентное соединение состава 1 : 1 с т. пл. 575°, а хлориды лития и калия ([5]) дают систему с эвтектикой при 348° и 42% K_2Cl_2. Хлориды лития и калия из расплавов кристаллизуются в виде непрерывных рядов твердых растворов с минимумом при 658° и 50% KCl, которые ниже 500° распадаются на компоненты ([5]).

Сульфаты и хлориды $Na_2SO_4 — Na_2Cl_2$ ([6]), $Li_2SO_4 — Li_2Cl_2$ ([1]), $K_2SO_4 — K_2Cl_2$ ([3]) образуют системы с эвтектикой, соответственно, при 628° и 35% Na_2Cl_2, 478° и 46,5% Li_2Cl_2, 690° и 42% K_2SO_4..

Данные по исследованию системы Li, Na || Cl, SO_4 вносят новые существенные изменения в представление об изоморфизме солей лития и натрия. Они показывают, что изоморфизм между ними практически не

* Они образуют инконгруентное соединение состава 1 : 1.

существует; это согласуется со значительной разницей их ионных радиусов (0,78 и 0,98 Å), а также резким различием химического характера лития и натрия.

На рис. 1 представлена полная проекция диаграммы плавкости взаимной системы Li, Na || Cl, SO_4 на квадрат составов. Она состоит из 9 полей кристаллизации, в том числе 2 гетероморфных разности Li_2SO_4 и 2 поля гомеоморфных форм LiCl.

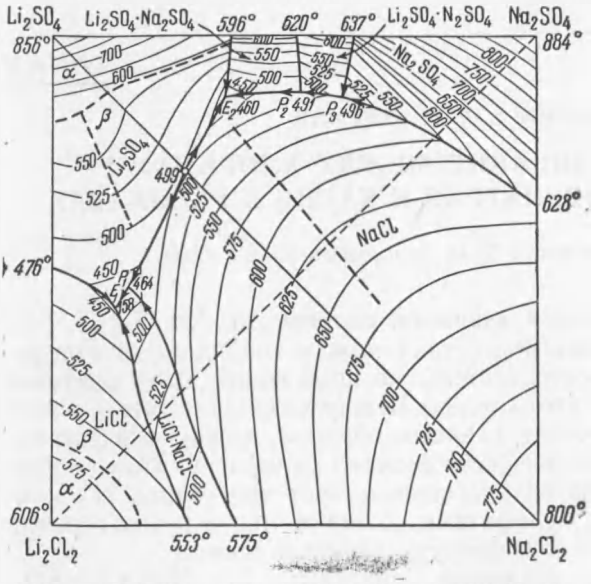


Рис. 1. Проекция диаграммы плавкости на квадрат составов взаимной системы Li, Na || Cl, SO_4

По величине условного термического эффекта реакции обмена 5,7 ккал/г-экв. данная система является необратимо-взаимной системой с равновесием, смещенным в сторону стабильной пары Na_2Cl_2 — Na_2SO_4.

В системе Li, K || Cl, SO_4 установлено, что сульфаты лития и калия, кроме соединения 1 : 1, образуют соединение $2Li_2SO_4 \cdot K_2SO_4$, найденное нами. Образование этого соединения подтвердили исследованные нами внутренние сечения четверной взаимной системы Li, Na K || Cl, SO_4. $2Li_2SO_4 \cdot K_2SO_4$ по составу является аналогом лангбейнита $2MgS_4 \cdot K_2SO_4$. Таким образом, сернокислые литий и магний с сульфатом калия образуют по два соединения аналогичного состава, что очень хорошо подтверждает сходство химии лития и магния. Кроме того, в указанной системе впервые установлено превращение II рода соединения $Li_2SO_4 \cdot K_2SO_4$.

Полная проекция диаграммы плавкости системы Li, K || Cl, SO_4 на квадрат составов (см. рис. 2) состоит из 9 полей кристаллизации, в том числе 2 полиморфных разностей Li_2SO_4, 2 гомеоморфных формы соединения $Li_2SO_4 \cdot K_2SO_4$ и 2 — LiCl.

Вследствие наличия резко выраженного соединения $Li_2SO_4 \cdot K_2SO_4$ и несмотря на сравнительно высокий условный термический эффект реакции обмена, равный 6,4 ккал/г-экв в сторону стабильной пары K_2Cl_2 — Li_2SO_4, основным стабильным сечением в системе Li, K || Cl, SO_4 является адиагональный разрез $Li_2SO_4 \cdot K_2SO_4$ — K_2Cl_2, имеющий эвтектическую перевальную точку 585°.

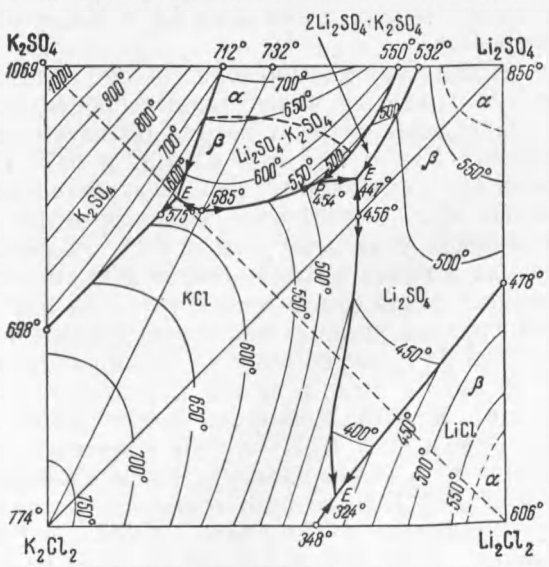


Рис. 2. Проекция диаграммы плавкости на квадрат составов взаимной системы Li, K || Cl, SO_4

По условному эффекту реакции обмена (6,4 ккал) данная взаимная система могла бы быть причислена к системам диагонального типа, так как в триангуляции участвует и стабильная диагональ $K_2Cl_2 — Li_2SO_4$ с эвтектической точкой 456°. Но ввиду того, что в системе резко доминирует адиагональное сечение $Li_2SO_4 \cdot K_2SO_4 — K_2Cl_2$ с более высокой эвтектической точкой, превышающей на 129° температуру эвтектической точки диагонального разреза, эту систему следует отнести к типу адиагональных взаимных систем с подчиненной диагональю (7).

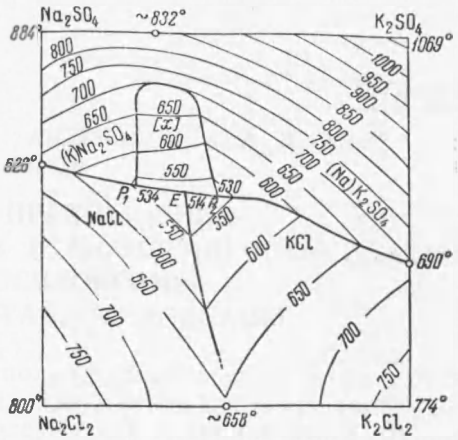


Рис. 3. Проекция диаграммы плавкости на квадрат составов взаимной системы Na, K ‖ Cl, SO_4

Во взаимной системе Na, K ‖ Cl, SO_4 (см. рис. 3) установлено, что твердые растворы хлоридов натрия и калия [(Na, K)Cl] и сульфатов тех же элементов [$(Na, K)_2SO_4$] внутри системы распадаются, причем первые при 622° на компоненты, а вторые при 706° с образованием внутренней фазы (X). Последняя является самостоятельной фазой, представляющей собой двойное соединение сульфатов натрия и калия. Фазе (X) нельзя приписать состав 1 : 1, который образуется при распаде твердых растворов в двойной системе $Na_2SO_4 — K_2SO_4$ при 476°, так как температура ее выделения в системе лежит в пределах 512—706°. Вполне вероятно, что (фаза X) содержит больше сульфата натрия и может быть дан ориентировочный состав $2Na_2SO_4 — K_2SO_4$ или $3Na_2SO_4 \cdot K_2SO_4$, что согласуется с триангуляцией системы.

Условный термический эффект реакции обмена — 0,38 ккал/г-экв. в сторону $Na_2Cl_2 — K_2SO_4$; оба диагональные разреза являются нестабильными и не принимают участия в триангуляции данной системы. Поэтому она согласно классификации является обратимо-адиагональной взаимной системой.

Все указанные выше фазы двойных соединений проявляют себя еще более характерно внутри диаграммы — призмы исследованной нами четверной взаимной системы Li, Na, K ‖ Cl, SO_4.

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

Поступило
29 III 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] М. А. Клочко, ЖОХ, **3**, 1026 (1933). [2] О. С. Домбровская, ЖОХ, **3**, 1007 (1933). [3] E. Jänecke, Zs. phys. Chem., **64**, 305 (1908). [4] R. Nacken, Neues Jahrb. f. Min., Geol. u. Pal., **2**, 1 (1907). [5] С. Ф. Жемчужный, Р. Рамбах, ЖРХО, **41**, 1785 (1909). [6] A. Wolters, Neues Jahrb. f. Min., Geol. u. Pal., **30**, 63 (1930). [7] А. Г. Бергман, Г. А. Бухалова, ЖОХ, **19**, 4, 604 (1949).