Доклады Академии наук СССР
1955. Том 101, № 4

ХИМИЯ

Академик Г. Г. УРАЗОВ и Н. И. БАШИЛОВА

ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМЫ $Tl_2SO_4 - H_2SO_4 - H_2O$

Существование кислого сульфата таллия известно давно ([1-3]). Стортенбекер ([4, 5]) синтезировал два кислых сульфата и определил их состав: $TlHSO_4$ и $Tl_3H(SO_4)_2$.

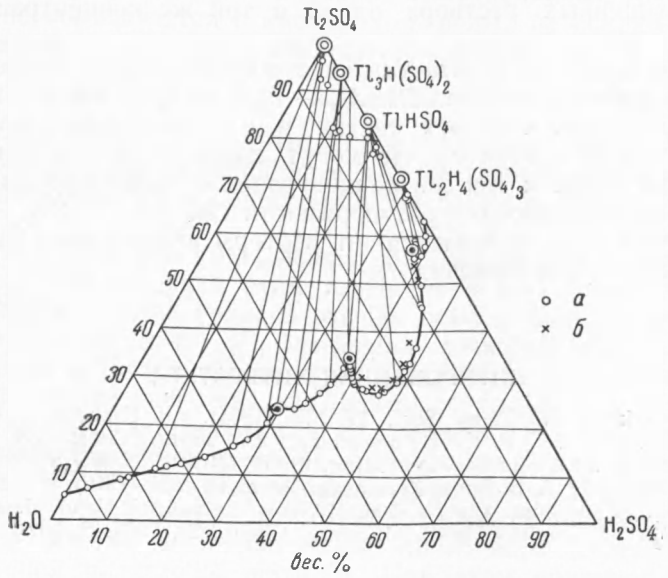


Рис. 1. Система $Tl_2SO_4 - H_2SO_4 - H_2O$ при 25°.
а — наши данные, *б* — данные д'Анса

Более систематическое исследование, однако далеко не полное, по взаимодействию сульфата таллия с водными растворами серной кислоты при 25° проведено д'Ансом ([6]). Им определены составы насыщенных растворов совместной кристаллизации названных выше сульфатов и растворимость бисульфата таллия. Твердые фазы при этом не анализировались.

Мы исследовали систему $Tl_2SO_4 - H_2SO_4 - H_2O$ в широком диапазоне концентраций при 25°. Состав твердых фаз определялся методом графической экстраполяции по составу насыщенного раствора и твердого остатка после отделения жидкой фазы. Как видно из рис. 1, изотерма растворимости системы имеет 4 хорошо выраженные ветви соответственно кристаллизации сульфата таллия и трех инконгруентно растворимых кислых сульфатов таллия: $Tl_3H(SO_4)_2$, $TlHSO_4$ и $Tl_2H_4(SO_4)_3$. Ветвь растворимости $Tl_2H_4(SO_4)_3$ или $Tl_2SO_4 \cdot 2H_2SO_4$, неизвестного ранее соединения, имеет небольшой метастабильный участок.

Бисульфат таллия кристаллизуется в двух кристаллических формах ([5]) в виде квадратных пластинок и призматических игл. Составы

насыщенных растворов тех и других кристаллов лежат на одной кривой. Сложный вид полученной изотермы растворимости представляет самостоятельный интерес и указывает на резко выраженное явление комплексообразования в системе.

Характерно, что ветви растворимости $TlHSO_4$ и $Tl_2H_4(SO_4)_3$ после прохождения через некоторый минимум имеют обратное направление, где с увеличением исходной концентрации серной кислоты растворимость кислых сульфатов повышается, а концентрация серной кислоты в насыщенном растворе падает. Вследствие этого некоторые изоконцентраты серной кислоты, так же как и сульфата таллия, пересекают ветви изотерм растворимости соответственно в двух местах и, следовательно, соответствующие кислые сульфаты таллия могут находиться в равновесии с двумя различными насыщенными растворами одной и той же концентрации серной кислоты или сульфата таллия.

Так как изоконцентраты серной кислоты на некоторых участках изотермы растворимости пересекают две ее ветви в четырех местах, то, следовательно, двум кислым сульфатам таллия могут соответствовать четыре насыщенных раствора одной и той же концентрации серной кислоты.

Изоконцентраты сульфата таллия в области, прилегающей к точке совместной кристаллизации $TlHSO_4 - Tl_2H_4(SO_4)_3$, могут пересекать две ветви изотермы и в трех местах, и, следовательно, двум кислым сульфатам таллия в этом случае могут соответствовать три насыщенных раствора одной и той же концентрации сульфата таллия.

Исследованная изотерма растворимости системы $Tl_2SO_4 - H_2SO_4 - H_2O$ значительно отличается от изотерм аналогичных систем для натрия ([7]), калия ([8]) и аммония ([9]).

Поступило
30 XII 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] W. Crookes, J. Chem. Soc., **17**, 137 (1864). [2] Corstanjen, J. prakt. Chem., **102**, 132, (1867). [3] P. E. Browning, Zs. anorg. Chem., **23**, 155 (1900). [4] W. Stortenbeker, Rec. trav. Chim., **21**, 88 (1902). [5] W. Stortenbeker, ibid., **26**, 248 (1907). [6] J. D' Ans, Zs. anorg. Chem., **65**, 231 (1910). [7] Е. И. Лукьянова, Сборн. ст. по общ. хим., **1**, 106, (1953). [8] Gmelins Hand. d. anorg. Chem., **22**, 1937, S. 742. [9] Gmelins Handb. d. anorg. Chem., **23**, 1936, S. 292.