

8

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
Институт общей и неорганической химии им. И. С. КУРНАКОВА

На правах рукописи

ХРИПИН Л. А.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
РАВНОВЕСИЙ И ТВЕРДЫХ ФАЗ
В ЧЕТВЕРНОЙ СИСТЕМЕ

$K_2SO_4 - Cs_2SO_4 - Al_2(SO_4)_3 - H_2O$
при 25 и 50°

Москва, 1960

21/5-6

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова

На правах рукописи

ХРИПИН Л. А.

Физико-химическое исследование
равновесий и твердых фаз
в четверной системе

K_2SO_4 — Cs_2SO_4 — $Al_2(SO_4)_3$ — H_2O
при 25 и 50°

Автореферат диссертации,
представленной на соискание
ученой степени кандидата
химических наук.

Научный руководитель:
доктор хим. наук, профессор
И. Н. Лепешков.

Москва, 1960

БИБЛИОТЕКА

Отделения Химических
наук АН СССР

Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова Академии наук СССР просит Вас и сотрудников Вашего учреждения, интересующихся темой диссертации, принять участие в заседании Ученого совета или прислать свои отзывы.

О дне и времени защиты за 10 дней будет опубликовано в газете „Вечерняя Москва“.

Защита предполагается в 1^{го} полвтору января 1961

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Отделения химических наук АН СССР.

Дата рассылки автореферата 10/XI-60

Ученый секретарь ИОНХ
канд. хим. наук
M. A. ГЛУШКОВА.

МГУ

За последние два—три десятилетия многие редкие металлы, благодаря своим ценным физико-химическим свойствам, уже приобрели большое значение в современной технике. Они находят все более широкое применение в таких областях науки и техники, как электроника, металлургия, энергетика, химическая промышленность и т. д.

Однако работа как по изучению свойств редких металлов, так и по практическому их применению еще не получила должного размаха. В связи с этим в решениях XX и XXI съездов КПСС подчеркивается необходимость усиления научно-исследовательской работы по дальнейшему совершенствованию и освоению технологии производства редких металлов и всестороннему изучению их свойств и областей применения.

Одним из редких металлов является щелочной металл цезий. Будучи наиболее химически активным щелочным металлом и самым электроположительным из всех элементов (не считая франция), цезий обладает рядом интересных и ценных свойств, благодаря которым сам металл и его соединения уже используются и, несомненно, еще шире будут использоваться в ближайшем будущем в научных и практических целях.

Основным сырьем для получения цезия в настоящее время являются минералы поллукит и лепидолит. Меньшее значение в этом отношении имеют карналлиты.

Для извлечения цезия из минерального сырья было предложено несколько различных методов. В литературном обзоре дается описание 19 методов, предложенных советскими и зарубежными авторами. Во всех методах использовалось свойство цезия образовывать малорастворимые соединения (хлороантимонат, хлоростаннат, алюмоквасцы, силикомолибдат и др.), в виде которых он отделялся от щелочных и других металлов. Одним из методов является так называемый квасцовый метод, предложенный Редтенбахером вскоре после открытия цезия. В этом методе используется склонность цезия давать малорастворимые при обычной температуре алюмоквасцы, которые по определению Редтенбахера при 17° в 22 раза менее растворимы, чем калиевые,

и в 3,6 раза менее растворимы, чем рубидиевые алюмоквасцы. В дальнейшем квасцовский метод использовался многими исследователями (Годфрой, Сеттерберг, Джеймс, Фогг, Кофлин, Кениард, Рамбо, Кеннеди, Бурксер и др.) при получении цезия из поллукита, лепидолита, берилла, карналлита, а также для очистки цезиевых солей. Особенno удобен квасцовский метод при получении цезия из алюмосиликатных минералов (поллукит, лепидолит), так как последние содержат достаточное для образования квасцов количество алюминия и единственным необходимым реагентом является серная кислота. Кроме того, чистые цезиевые квасцы во многих случаях являются удобным исходным материалом для приготовления различных других соединений цезия, например, карбоната, сульфата, гидроокиси.

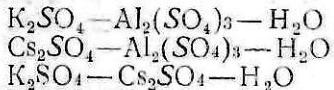
Однако несмотря на относительно широкое применение квасцовского метода, совместная кристаллизация цезиевых квасцов с другими алюмоквасцами исследована еще мало. Некоторые данные по изучению совместной кристаллизации калиевых, рубидиевых и цезиевых алюмоквасцов, опубликованные в 1952 году Делепином, совершенно недостаточны. Кроме того, в статье Делепина имеются неточности.

Задачей настоящей работы является физико-химическое исследование четверной системы K_2SO_4 — Cs_2SO_4 — $Al_2(SO_4)_3$ — H_2O при 25° и 50° с целью изучения совместной кристаллизации цезиевых и калиевых алюмоквасцов, что представляет интерес при отделении цезия от калия квасцовским методом.

Экспериментальная часть

Исследование системы производилось рядом методов физико-химического анализа. Определялись растворимость, а также плотность, вязкость, поверхностное натяжение и показатели преломления насыщенных растворов системы. Твердые фазы исследовались по методу "остатков", микроскопически, термографически, рентгенографически и кристаллооптически. При химическом анализе растворов и твердых фаз производилось количественное определение цезия, алюминия и иона SO_4^{2-} .

В состав изученной четверной системы входят следующие тройные системы:



Тройная система K_2SO_4 — $Al_2(SO_4)_3$ — H_2O

Растворимость системы K_2SO_4 — $Al_2(SO_4)_3$ — H_2O изучалась при 0° Тсай Лин-шенем и Иен Вен-сингом и при 25° Бриттоном. Кроме того, Марино определил совместную растворимость

смесей калиевых квасцов и сульфата калия, и калиевых квасцов и сульфата алюминия в воде при разных температурах от 0 до 80°.

Мы дополнительно исследовали систему K_2SO_4 — $Al_2(SO_4)_3$ — H_2O при 25° с определением кроме растворимости также плотности, вязкости, поверхностного натяжения и показателей преломления растворов. Полученная нами изотерма растворимости системы состоит из трех ветвей, отвечающих кристаллизации сульфата калия, алюмокалиевых квасцов и восемнадцативодного сульфата алюминия. Ветви изотермы растворимости пересекаются в двух эвтонических точках, которым соответствуют растворы состава 11,13% K_2SO_4 , 1,27% $Al_2(SO_4)_3$ и 1,12% K_2SO_4 , 26,86% $Al_2(SO_4)_3$. Изотермы плотности, вязкости, поверхностного натяжения и показателей преломления растворов системы также состоят из трех ветвей и по форме аналогичны изотерме растворимости.

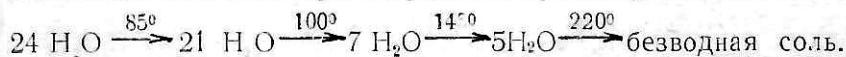
Природа твердых фаз определялась методом „остатков“ и с помощью поляризационного микроскопа.

При 50° система K_2SO_4 — $Al_2(SO_4)_3$ — H_2O исследована впервые. При исследовании системы изучались растворимость, плотность и вязкость растворов. Изотермы растворимости и других свойств состоят из трех ветвей, отвечающих кристаллизации K_2SO_4 , квасцов и $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$. Инвариантным точкам соответствуют растворы состава 14,74% K_2SO_4 , 4,35% $Al_2(SO_4)_3$ и 2,73% K_2SO_4 , 28,08% $Al_2(SO_4)_3$.

Путем сопоставления полученных нами данных по растворимости и другим свойствам системы с результатами Бриттона показано, что в изотерме растворимости Бриттона допущена ошибка, заключающаяся в том, что растворимость сульфата алюминия при прибавлении сульфата калия в действительности несколько уменьшается, а не возрастает, как дает Бриттон.

Установлено, что полигермические кривые, отвечающие совместной кристаллизации квасцов и сульфата калия, квасцов и сульфата алюминия, пересекаются на диаграмме в точке, отвечающей составу квасцов. В связи с этим доказано, что соответствующие полигермические кривые, полученные Марино, неверны.

С помощью термографического и химического методов анализа установлено, что потеря кристаллизационной воды алюмокалиевыми квасцами при нагревании происходит по схеме:



При 755° начинается разложение квасцов с выделением SO_3 .

В соответствии с этим можно считать, что при различных температурах в качестве химических индивидуумов существуют 24—, 21—, 7— и 5— водные квасцы, а также безводная соль.

Тройная система Cs_2SO_4 — $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ — H_2O

Эта система исследуется нами впервые. При исследовании системы при 25° определялись растворимость, плотность, вязкость, поверхностное натяжение и показатели преломления растворов. В системе образуется одна двойная соль—цезиевые квасцы. Изотерма растворимости системы практически состоит из одной ветви, отвечающей кристаллизации цезиевых квасцов, которые при температуре 25° находятся в равновесии с раствором очень широких пределов концентрации солей—от 0,04% $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ до менее чем 0,009% Cs_2SO_4 .

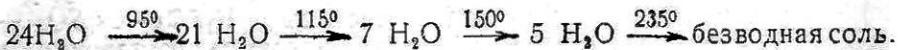
Исследование растворимости системы показало, что растворы с концентрацией сульфата алюминия 5—6% и выше содержат лишь следы цезия. Поэтому для более полного осаждения цезия в виде квасцов лучше пользоваться избытком сульфата алюминия.

Изотермы плотности и других свойств также состоят из одной ветви, отвечающей квасцам.

При 50° изучались растворимость, плотность и вязкость насыщенных растворов. Изотерма растворимости имеет одну ветвь, отвечающую кристаллизации квасцов. Ветви сульфатов цезия и алюминия настолько коротки, что практически их можно не принимать во внимание. Концентрационными пределами, в которых цезиевые квасцы могут быть осаждены из растворов при 50° , являются 0,12% $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ и 0,008% Cs_2SO_4 .

Термографическим исследованием сульфата цезия установлено, что полиморфное превращение последнего из ромбической формы в гексагональную происходит при температуре 720° .

С помощью термографического и химического методов исследования найдено, что потеря кристаллизационной воды алюмо-цеziевыми квасцами при нагревании происходит согласно схеме:



Разложение безводных квасцов с потерей SO_3 происходит в температурном интервале 780 — 885° .

Тройная система K_2SO_4 — Cs_2SO_4 — H_2O

Система K_2SO_4 — Cs_2SO_4 — H_2O ранее не изучалась. При исследовании системы при 25° определены растворимость, а также плотность, вязкость, поверхностное натяжение и показатели

ли преломления насыщенных растворов; при 50° — растворимость, плотность и вязкость. Природа твердых фаз определялась методом «остатков», кристаллооптически и термографически.

Изотермы растворимости системы при 25 и 50° состоят из двух ветвей, отвечающих кристаллизации сульфатов калия и цезия. Обе ветви кристаллизации солей пересекаются в эвтонической точке, которой при 25° отвечает раствор состава $61,97\%$ Cs_2SO_4 и $2,97\%$ K_2SO_4 , а при 50° — раствор состава $62,62\%$ Cs_2SO_4 и $3,85\%$ K_2SO_4 . Изотермы плотности и других свойств растворов по форме аналогичны изотермам растворимости.

Изучение тройной системы K_2SO_4 — Cs_2SO_4 — H_2O показало, что сульфаты цезия и калия не образуют ни твердых растворов, ни двойных соединений. Отсутствие твердых растворов объясняется большой разницей ионных радиусов цезия и калия, которая достигает 24% .

Сопоставление результатов изучения системы K_2SO_4 — Cs_2SO_4 — H_2O с литературными данными по другим аналогичным системам, где вместо сульфата калия компонирующими солями являются другие щелочные сульфаты, показало, что изменение типа диаграммы растворимости при переходе от сульфата рубидия к сульфату лития должно происходить закономерно: от твердого раствора, через систему с эвтоникой, к системе с двойным соединением:

	Rb_2SO_4	K_2SO_4	Na_2SO_4	Li_2SO_4
Cs_2SO_4	твердые растворы	простая эвтоника	простая эвтоника	(двойное соединение)

На основании этого в неизученной еще системе Cs_2SO_4 — Li_2SO_4 — H_2O предсказано образование двойного соединения сульфатов цезия и лития.

Четверная система K_2SO_4 — Cs_2SO_4 — $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ — H_2O

Растворимость четверной системы K_2SO_4 — Cs_2SO_4 — $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ — H_2O определена впервые. Диаграмма растворимости этой системы имеет, вообще, пять полей кристаллизации твердых фаз: восемнадцативодного сульфата алюминия, калиевых квасцов, цезиевых квасцов, сульфата калия и сульфата цезия. При этом поля кристаллизации сульфатов цезия и алюминия настолько узки, что практически стягиваются в линию. Большую часть площади диаграммы растворимости занимает поле кристаллизации цезиевых квасцов.

Диаграмма растворимости четверной системы при 50° также имеет пять полей кристаллизации: восемнадцативодного сульфата алюминия, калиевых квасцов, цезиевых квасцов, сульфата калия и сульфата цезия. При 50° поля кристаллизации калиевых квасцов и сульфатов калия, цезия и алюминия несколько расширяются за счет поля кристаллизации цезиевых квасцов, однако они все же очень узки. Особенно малы поля сульфатов алюминия и цезия. Большую часть площади диаграммы растворимости по-прежнему занимает поле кристаллизации цезиевых квасцов.

Изучение растворимости четверной системы показывает, что растворимость цезиевых квасцов сильно уменьшается в присутствии калиевых, тогда как растворимость последних почти совсем не изменяется. При совместном растворении при 25° растворимость цезиевых квасцов в 460, а при 50° — в 160 раз меньше, чем калиевых. Такое соотношение растворимостей очень благоприятно для отделения цезия от калия путем фракционированной кристаллизации смеси квасцов.

Твердые фазы четверной системы исследовались, в основном, химически и микроскопически. Твердые фазы, отвечающие точкам совместной кристаллизации цезиевых и калиевых квасцов, изучались, кроме того, термографическим и рентгенографическим методами.

Изучение растворимости четверной системы K_2SO_4 — Cs_2SO_4 — $Al_2(SO_4)_3$ — H_2O , а также термографическое и рентгенографическое исследование соответствующих твердых фаз свидетельствует, вопреки литературным данным, об отсутствии твердых растворов цезиевых и калиевых квасцов. С целью получения дополнительных данных по этому вопросу, была изучена растворимость при 50° в псевдотройной системе $Cs_2Al_2(SO_4)_4$ — $K_2Al_2(SO_4)_4$ — H_2O , а также проведено выращивание кристалла цезиевых квасцов в растворе калиевых. Последнее показало на отсутствие изоморфизма между обоими видами квасцов.

Псевдотройная система $Cs_2Al_2(SO_4)_4$ — $K_2Al_2(SO_4)_4$ — H_2O

Эта система исследуется впервые. Ее можно рассматривать как разрез четверной системы K_2SO_4 — Cs_2SO_4 — $Al_2(SO_4)_3$ — H_2O через точки, отвечающие цезиевым и калиевым квасцам.

Изотерма растворимости системы состоит из двух ветвей, очень короткой, отвечающей кристаллизации калиевых квасцов: и длинной, соответствующей кристаллизации цезиевых квасцов. Природа твердых фаз определялась по методу „остатков“.

Изучение растворимости псевдотройной системы $Cs_2Al_2(SO_4)_4$ — $K_2Al_2(SO_4)_4$ — H_2O показывает, что твердых растворов цезиев-

ых и калиевых квасцов в этой системе не образуется. Эта система с простой эвтоникой, которой отвечает раствор состава 0,089% $\text{Cs}_2\text{Al}_2(\text{SO}_4)_4$ и 14,02% $\text{K}_2\text{Al}_2(\text{SO}_4)_4$.

Для сравнения нами была изучена также растворимость при 50° в тройной системе из цезиевых и аммонийных алюмоквасцов.

Псевдотройная система $\text{Cs}_2\text{Al}_2(\text{SO}_4)_4 - (\text{NH}_4)_2\text{Al}_2(\text{SO}_4)_4 - \text{H}_2\text{O}$

Эта система ранее не исследовалась. Изотерма растворимости системы имеет две ветви, отвечающие кристаллизации двух твердых фаз: аммонийных квасцов и твердого раствора аммонийных квасцов в цезиевых. Ветви изотермы растворимости пересекаются в эвтонической точке, которой отвечает раствор состава 0,04% $\text{Cs}_2\text{Al}_2(\text{SO}_4)_4$ и 12,57% $(\text{NH}_4)_2\text{Al}_2(\text{SO}_4)_4$. В этой псевдотройной системе также наблюдается резкое уменьшение растворимости цезиевых квасцов при почти неизменной растворимости аммонийных.

Состав твердых фаз системы определялся методом "остатков". Предельный твердый раствор, наиболее богатый аммонийными квасцами, имеет состав 9,02% аммонийных и 90,98% цезиевых квасцов.

На основании сопоставления исследованных нами систем $\text{K}_2\text{SO}_4 - \text{Cs}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$, $\text{Cs}_2\text{Al}_2(\text{SO}_4)_4 - \text{K}_2\text{Al}_2(\text{SO}_4)_4 - \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Cs}_2\text{Al}_2(\text{SO}_4)_4 - (\text{NH}_4)_2\text{Al}_2(\text{SO}_4)_4 - \text{H}_2\text{O}$ с другими изученными к настоящему времени тройными водносолевыми системами из щелочных сульфатов и отвечающих им квасцов, установлено, что способность различных квасцов к образованию твердых растворов закономерно уменьшается с увеличением разности ионных радиусов щелочных металлов: от непрерывных твердых растворов (разность ионных радиусов до 12%), через ограниченные твердые растворы (разность ионных радиусов 15%), к полному отсутствию твердых растворов (разность ионных радиусов 24% и выше).

В связи с этим нами высказано предположение о том, что способность различных квасцов к образованию между собой твердых растворов определяется щелочной компонентой: твердые растворы квасцов образуются только в тех случаях, когда соответствующие щелочные сульфаты также образуют твердые растворы.

Указанные отношения квасцов и щелочных сульфатов являются одним из частных случаев известного правила, заключающегося в том, что если какие-нибудь соли образуют твердые растворы, то их двойные соли обычно изоморфны.

В свете вышесказанного, установленный нами факт отсутствия твердых растворов цезиевых и калиевых квасцов не представляется неожиданным, так как сульфаты цезия и калия твердых растворов не образуют.

Выводы:

1. Изотермическим методом изучена растворимость при 25 и 50° в четверной системе K_2SO_4 — Cs_2SO_4 — $Al_2(SO_4)_3$ — H_2O и в тройных системах K_2SO_4 — $Al_2(SO_4)_3$ — H_2O , Cs_2SO_4 — $Al_2(SO_4)_3$ — H_2O и K_2SO_4 — Cs_2SO_4 — H_2O , входящих в состав четверной системы, а также растворимость псевдотройных систем $Cs_2Al_2(SO_4)_4$ — $K_2Al_2(SO_4)_4$ — H_2O и $Cs_2Al_2(SO_4)_4$ — $(NH_4)_2Al_2(SO_4)_4$ — H_2O при 50°. Определены поля кристаллизации твердых фаз, образующихся в системах. Спределены также плотность, вязкость, поверхностное натяжение и показатели преломления насыщенных растворов тройных систем. Твердые фазы систем исследовались химическим, термографическим, кристаллооптическим и рентгенографическим методами.

2. Установлено, что сульфаты цезия и калия при кристаллизации из водных растворов твердых растворов между собой не образуют.

3. Найдено, что в качестве химических индивидуумов могут существовать 24—, 21—, 7—, 5—водные и безводные калиевые и цезиевые алюмоквасцы.

4. Цезиевые и калиевые алюмоквасцы при сорместной кристаллизации твердых растворов не образуют.

5. Наличие рубидия затрудняет процесс очистки цезия путем фракционированной кристаллизации квасцов.

6. Квасцовый метод выгодно применять в первую очередь в тех случаях, когда не образуются твердые растворы квасцов, т. е. для отделения цезия от калия, натрия, лития и других металлов в отсутствие рубидия или при незначительном относительном содержании рубидия, например, при извлечении цезия из поллуцитов.

По теме диссертации автором опубликованы следующие работы:

1. Л. А. Хрипин. Исследование равновесий и твердых фаз в четверной системе K_2SO_4 — Cs_2SO_4 — $Al_2(SO_4)_3$ — H_2O при 25°.

Ж. Н. Х. 5, 180 (1960).

2. Л. А. Хрипин, И. Н. Лепешков. Физико-химическое изучение системы K_2SO_4 — Cs_2SO_4 — $Al_2(SO_4)_3$ — H_2O при 50°.

Ж. Н. Х. 5, 481 (1960).

БИБЛИОТЕКА
Отделения химических
наук АН СССР