

Г. А. БУХАЛОВА и А. Г. БЕРГМАН

ТРОЙНАЯ ВЗАИМНАЯ СИСТЕМА ИЗ ФТОРИДОВ И ХЛОРИДОВ ЛИТИЯ И КАЛЬЦИЯ

(Представлено академиком Г. Г. Уразовым 5 III 1949)

Многочисленные исследования по тройным взаимным системам показали, что соединения, образующиеся на боковых сторонах взаимной системы, внутри системы под влиянием ее компонентов могут разлагаться, оставаться неизменными или упрочняться. Остановимся на частном случае этого большого и сложного вопроса о характере проявления бинарных соединений внутри взаимных систем, а именно, когда боковое инконгруэнтное соединение проявляется в необратимо-взаимной системе.

Здесь могут встретиться следующие основные случаи.

1. Боковое бинарное соединение $BX - BY$, инконгруэнтное на боковой стороне, внутри системы распадается и не входит в состав фазовых комплексов затвердевших сплавов. В этом случае мы будем иметь точку двойного подъема R (рис. 1) или „проходную точку“,

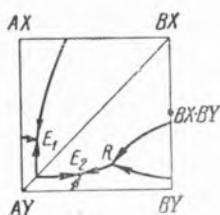


Рис. 1

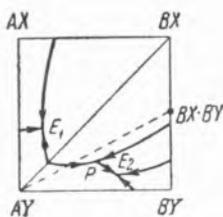


Рис. 2

по А. Г. Бергману. Следовательно, соединение не будет оказывать никакого влияния на характер системы и при триангуляции не будет приниматься в расчет. В системе имеются лишь две тройные эвтектические точки E_1 и E_2 , как и в отсутствие соединения.

2. Инконгруэнтное соединение на боковой стороне полностью сохраняет свою инконгруэнтность и внутри взаимной системы. В данном случае компоненты взаимной системы не оказывают заметного действия на устойчивость соединения (рис. 2). В системе — две тройные эвтектические точки E_1 и E_2 и одна перитектическая P . Триангулирующее сечение $AY - BX \cdot BY$ показано пунктиром, так как не имеет перевальной эвтектической точки.

3. Компоненты взаимной системы оказывают упрочняющее действие на соединение, т. е. инконгруэнтное на боковой стороне соединение делается конгруэнтным внутри системы. В системе имеется три тройных эвтектических точки E_1, E_2, E_3 (рис. 3). Обе стабильные секущие обладают перевальными точками Ван Риана Ван Алкемаде.

На рис. 3 показаны два крайних типа этого случая: *a* — диагональный и *б* — адиагональный. В последнем поле соединения переходит через триангулирующую секущую $AX - BX \cdot BY$, на которой появляется перевальная эвтектическая точка.

С целью выявления влияния расплавов фторидов и хлоридов лития на устойчивость соединения $\text{CaF}_2 \cdot \text{CaCl}_2$ нами было предпринято исследование тройной взаимной системы $\text{Li}, \text{Ca} \parallel \text{F}, \text{Cl}$ (рис. 4). Исследование производилось визуально-политермическим методом. Фториды лития и кальция готовились растворением соответствующих химически чистых углекислых солей в дважды перегнанной плавиковой кислоте и после высушивания прокаливались. Хлориды марки х. ч. дважды перекристаллизовывались из воды и тщательно высушивались.

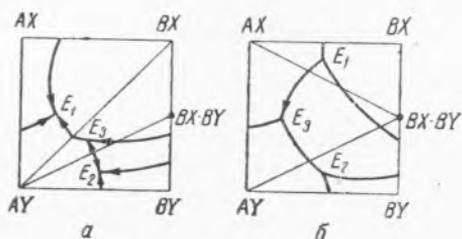


Рис. 3

Диаграммы плавкости бинарных систем, ограничивающих квадрат состава, исследованы разными авторами.

Три пары солей этих бинарных систем образуют простые эвтектические системы. Система из фторидов и хлоридов лития и кальция изучена нами впервые, эвтектика отвечает 766° и 34% CaF_2 ; в системе из фторидов и хлоридов лития эвтектика находится при 498° и 28% Li_2F_2 ; в системе из хлоридов лития и кальция (1) эвтектика соответствует 496° и 55% CaCl_2 . Четвертая система из фторидов и хлоридов кальция была исследована Плато (2). В системе образуется соединение состава 1:1, плавящееся инконгруэнтно. Эвтектика отвечает 650° и 19% CaF_2 , перитектическая точка 735° и 42% CaF_2 .

Для изучения ликвидуса системы исследовано восемь внутренних сечений и два диагональных сечения. Поверхность ликвидуса системы разделяется на пять полей кристаллизации.

Величина условного термодимического эффекта реакции обмена



равна 3,76 ккал.; следовательно, диагональ $\text{CaF}_2 - \text{Li}_2\text{Cl}_2$ является стабильной по расчету (3), т. е. равновесие в системе должно быть смещено в сторону образования этой пары солей. Характер изученной системы подтверждает стабильность сечения $\text{CaF}_2 - \text{Li}_2\text{Cl}_2$: ход изотерм и совпадение хребтов полей хлористого лития и фтористого кальция с этим сечением и наличие перевальной точки Ван Риана Ван Алкемаде. Кроме того, как показало исследование, стабильным является сечение, исходящее из вершины состава соединения на хлористый литий; ему также соответствует перевальная точка в поле соединения.

Двумя стабильными секущими $\text{Li}_2\text{Cl}_2 - \text{CaF}_2$ и $\text{Li}_2\text{Cl}_2 - \text{CaF}_2$ квадрат состава взаимной системы разбивается на три фазовых треугольника с эвтектической точкой в каждом.

В табл. 1 даны составы и температуры неинвариантных точек и точек Ван Риана Ван Алкемаде.

Точка	Т-ра в °С	CaF ₂ в %	Li ₂ F ₂ в %	Li ₂ Cl ₂ в %	CaCl ₂ в %	Равновесные фазы
<i>E</i> ₁	472	22,5	20,5	57	—	Li ₂ F ₂ + CaF ₂ + Li ₂ Cl ₂
<i>E</i> ₂	450	6,5	—	49	44,5	CaCl ₂ + CaF ₂ · CaCl ₂ + Li ₂ Cl ₂
<i>E</i> ₃	485	25	—	65	10	CaF ₂ + CaF ₂ · CaCl ₂ + Li ₂ Cl ₂
<i>e</i> ₁	492	30	—	70	—	Li ₂ Cl ₂ + CaF ₂
<i>e</i> ₂	492	20	—	60	20	Li ₂ Cl ₂ + CaF ₂ · CaCl ₂

В изученной нами системе из фторидов и хлоридов лития и кальция условный термохимический эффект реакции обмена равен 3,76 ккал. Соединение CaF₂ · CaCl₂, инконгруэнтное на боковой стороне, становится во взаимной системе под влиянием компонентов системы конгруэнт-

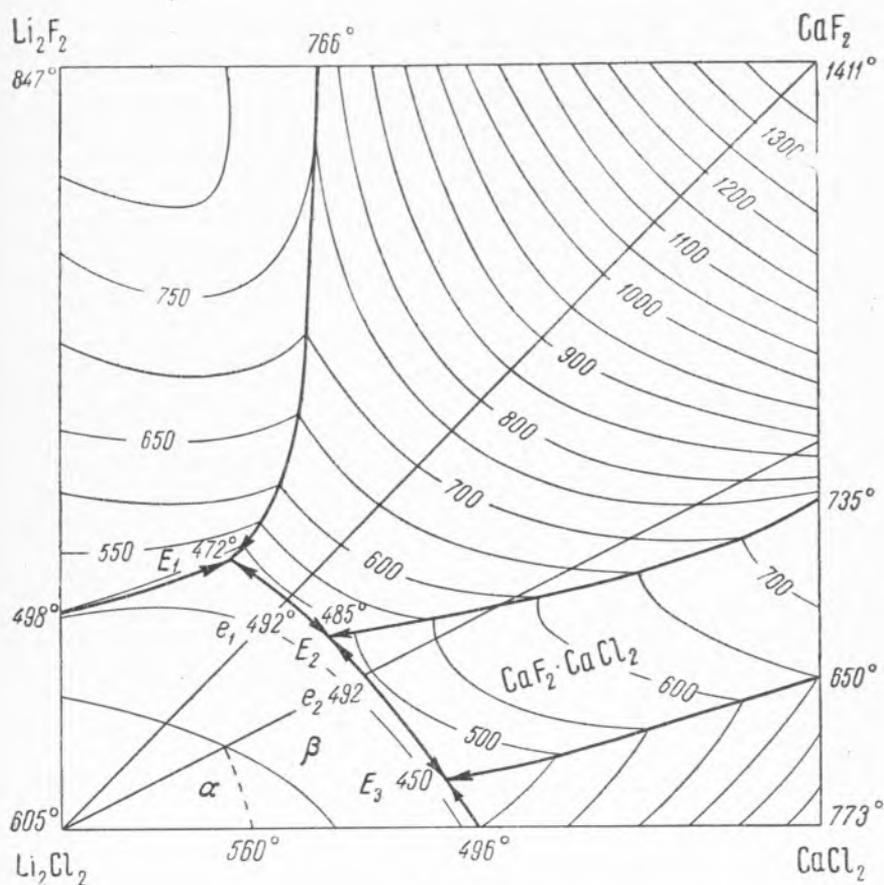


Рис. 4

ным. Поле CaF₂ имеет очень пологий хребет и сильно угесняется с одной стороны развившимся полем соединения CaF₂ · CaCl₂, с другой — полем фтористого лития.

В ранее изученной системе K, Ca || F, Cl (*) при условном термохимическом эффекте реакции обмена, равном 39,3 ккал., в сторону пары CaF₂ — K₂Cl₂ хребет CaF₂ имеет сингулярный характер и отгесняет поля всех остальных компонентов. Соединение CaF₂ · CaCl₂, проявляющееся на бинарной стороне этой взаимной системы, не ме-

няет своего инконгруэнтного характера и внутри взаимной системы, а соединение $KF \cdot CaF_2$, конгруэнтное на боковой стороне, внутри системы отжимается хребтом CaF_2 к боковой стороне и таким образом становится инконгруэнтным.

Очевидно, одним из определяющих факторов поведения бокового бинарного соединения во взаимной системе является соотношение величины свободной энергии образования соединения и соответствующей величины для реакции обменного разложения. Повидимому, если первая больше последней, то соединение внутри системы становится конгруэнтным, и наоборот.

Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова
Академии наук СССР

Поступило
12 II 1949

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ G. Grube u. W. Rüdell, Z. f. anorg. u. allg. Chem., 133, 375 (1924).
² W. Plato, Z. f. phys. Chem., 58, 350 (1907). ³F.R. Bichowsky and F.D. Rossini, The Thermochemistry of the Chemical Substances, 1936. ⁴ И. Э. Краузе и А. Г. Бергман, ДАН, 35, 21 (1942).