

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

П. В. ГЕЛЬД, Ф. С. МАРОН и Н. Н. СЕРЕБРЕННИКОВ

К ВОПРОСУ О СУЩЕСТВОВАНИИ ОКСИКАРБИДА КАЛЬЦИЯ

(Представлено академиком С. И. Вольфовичем 22 VI 1949)

1. Из работ, посвященных плавкости системы окись — карбид кальция, наибольший интерес представляют исследования Руфф и Ферстера (1), а также Флюзена и Ааля (2). Первые изучали плавкость системы в интервале концентраций CaC_2 от 51 до 78,5 вес. %. Полученные ими данные были несколько уточнены Шлюмбергером (3), который учел присутствие в препаратах Руфф и Ферстера до 8% примесей.

Недостаточная надежность пересчетов Шлюмбергера, а также отсутствие данных о температуре плавления сплавов, богатых окисью кальция, в некоторой мере восполнена работой Флюзена и Ааля. Для определения плавкости они использовали брусочки карбида кальция ($5 \times 5 \times 30$ мм), которые устанавливались горизонтально на двух опорах в печи с угольным нагревателем. Начало их размягчения определялось по появлению одутловатости на нижней поверхности образца. Дальнейшее нагревание на $50\text{--}100^\circ$ приводило к образованию капли. Эту температуру принимали за температуру плавления сплава. Изучив подобным образом препараты, содержащие от 29,5 до 83% CaC_2 , авторы пришли к выводу о существовании химического соединения $\text{CaO} \cdot \text{CaC}_2$ и двух эвтектик.

В последующей работе Ааль (4) пытался подтвердить реальность этого соединения измерениями плотности, электропроводности и ее температурного коэффициента.

2. Выводы Флюзена и Ааля о существовании оксикарида кальция вряд ли можно считать достаточно обоснованными. Прежде всего серьезные опасения вызывает методика исследования, с помощью которой вместо температуры плавления сплава определялись своеобразные характеристики его текучести. Далее, как нами было показано ранее (5), данные по электропроводности в системе $\text{CaO} - \text{CaC}_2$, полученные Аалем, нельзя считать достоверными, поскольку они относились к образцам с неопределенной термической историей.

Наконец, сам Ааль, анализируя результаты своих тензиометрических исследований, вынужден был прийти к выводу, что $\text{CaO} \cdot \text{CaC}_2$ не существует в системе (а по видимому, диссоциирует) вне области концентраций $32\% \leq \% \text{CaC}_2 \leq 62\%$. Иными словами, Ааль допускает устойчивость $\text{Ca} \cdot \text{CaC}_2$ в относительно узкой концентрационной области, несмотря на то, что согласно кривой ликвидуса он плавится конгруэнтно при 1980° . Все это дает основание усомниться в достоверности выводов Ааля и делает целесообразной их проверку.

3. Для выяснения возможности образования в системе $\text{CaO} - \text{CaC}_2$ оксикарида кальция нами были выполнены дилатометрические и термографические исследования сплавов окиси и карбида кальция. При этом имелось в виду, исходя из известного факта полиморфизма, про-

верить наличие чистой его фазы в сплавах различного состава. В случае, если бы полиморфные превращения, свойственные CaC_2 , были обнаружены лишь в образцах с высокой концентрацией карбида (> 50 мол. % CaC_2) и отсутствовали бы в более богатых окисью кальция образцах, это могло бы служить указанием на существование $\text{CaO} \cdot \text{CaC}_2$; напротив, обнаружение превращений, свойственных CaC_2 , в сплавах, богатых CaO , отвергало бы его образование.

4. Для исследования использовались как технический карбид кальция, содержащий 62,4—81,3% CaC_2 , так и синтезированный в лабораторной дуговой печи (33,6—80,9% CaC_2).

Дилатометрические исследования выполнялись на дифференциальном оптическом dilatометре. Образцы сплава (цилиндрики диаметром 6 мм и длиной 30 мм), помещенные в кварцевые чехлы, изолировались

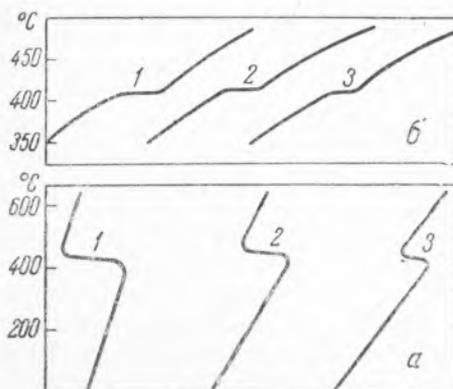


Рис. 1. Схема дилатометрических (а) и термографических (б) исследований синтетических сплавов $\text{CaO} - \text{CaC}_2$, содержащих CaC_2 в вес. %: 1—80, 90, 2—57, 70, 3—33, 60

от действия воздуха тонко измельченным древесным углем. Эталоном сравнения служил нихром. Скорость нагревания составляла около $7^\circ/\text{мин}$.

Термографические исследования осуществлялись визуальным отсчетом показаний гальванометра, подсоединенного к никель-нихромовой термопаре. Последняя погружалась в измельченный карбид кальция, находящийся в фарфоровом стаканчике, нагреваемом вертикальной печью сопротивления. Скорость подъема температуры составляла около $8^\circ/\text{мин}$.

5. Результаты части дилатометрических и термографических исследований представлены на рис. 1 и в табл. 1.

Таблица 1

Температуры полиморфных превращений в сплавах окись—карбид кальция различного состава, определенные дилатометрически и термографически ($^\circ\text{C}$)

Характеристика сплава	Технический продукт				Синтетический препарат			
	62,4	74,6	79,7	81,3	33,6	47,4	57,7	80,9
Дилатометрические измерения	435	440	432	430	440	425	435	430
Термографические измерения	430	435	—	—	435	435	440	430

Как видно из них, для всех изученных сплавов свойственно превращение при температуре 425—440°. Как известно (6), в этой области температур (точнее, при 425—435°) имеют место полиморфные превращения $\text{CaC}_2 \text{ I} \rightarrow \text{CaC}_2 \text{ IV}$ и $\text{CaC}_2 \text{ III} \rightleftharpoons \text{CaC}_2 \text{ IV}$. Первое из них необратимо и происходит при температуре несколько более высокой, чем второе — обратимое.

Вполне возможно, что некоторый разброс наших данных (почти на 15°) связан с использованием сплавов, содержащих не только $\text{CaC}_2 \text{ I}$, но и частично $\text{CaC}_2 \text{ III}$; в связи с этим, повидимому, также отсутствует строгая линейная связь между величиной аномалий и содержанием в сплавах карбида кальция. Однако во всех случаях они закономерно менялись с изменением состава системы, что, в частности, видно и из рис. 1.

Следует заметить, что факт значительного изменения объема карбида кальция при полиморфном превращении хорошо согласуется с данными Бредига (6) и Штаккельберга (7) о параметрах кубической решетки $\text{CaC}_2 \text{ IV}$ и тетрагональной $\text{CaC}_2 \text{ I}$.

Наконец, обращает на себя внимание относительно большой температурный коэффициент расширения карбида кальция, заметно превышающий таковой для окиси кальция, что видно из сопоставления наклонов дилатометрических кривых. Это находится в хорошем согласии с данными об энергиях решеток, равных для $\text{CaO} \sim 842$ ккал. (8) и для $\text{CaC}_2 \sim 813,7$ ккал. (9).

6. Таким образом, во всех сплавах как богатых, так и бедных карбидом кальция констатированы аномалии при температурах, соответствующих фазовым превращениям чистого карбида кальция. Это обстоятельство позволяет относиться с сомнением к результатам исследования Флюзена и Ааля, во всяком случае в той их части, которая относится к образованию оксикарбида кальция. Повидимому, в процессе охлаждения расплавленной системы $\text{CaO} - \text{CaC}_2$ из нее выделяются только кристаллические фазы карбида и окиси кальция, но не оксикарбида кальция. Дополнительным обоснованием этого может служить также и тот факт, что ни Штаккельберг (7), ни Бредиг (6), выполнившие рентгеноструктурные исследования богатого карбида кальция, не обнаружили в нем оксикарбида кальция, который, согласно Флюзену и Аалю, должен был бы в нем содержаться.

Уральский политехнический институт
им. С. М. Кирова

Поступило
27 V 1949

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ O. Ruff u. E. Foerster, Zs. anorg. allg. Chem., 131, 321 (1923). ² G. Flusin et Ch. Aall, Journ. de four électrique, 44, 317 (1935). ³ E. Schumberger, Zs. angew. Chem., 92, 213 (1926). ⁴ Ch. Aall, Contribution à l'étude du carbure de calcium industriel, Paris, 1940. ⁵ П. В. Гельд и А. Г. Кологреева, ЖПХ, 21, 600 (1948). ⁶ M. A. Bredig, Journ. Phys. Chem., 46, 801 (1942). ⁷ M. v. Stackelberg, Zs. Phys. Chem., 9, 437 (1930). ⁸ Я. К. Сыркин и М. Е. Дяткина, Химическая связь и строение молекул, 1946. ⁹ Л. И. Казарновская, ЖФХ, 20, 1403 (1946).