

В. Е. ПЛЮЩЕВ и Л. Н. КОМИССАРОВА

НОВЫЕ ДАННЫЕ О СИСТЕМЕ СУЛЬФАТ ЛИТИЯ — СУЛЬФАТ КАЛЬЦИЯ

(Представлено академиком Г. Г. Уразовым 19 VI 1952)

Двойная система из сульфатов лития и кальция изучена мало и дает не вполне установленную диаграмму плавкости.

В литературе обычно приводится единственная диаграмма плавкости этой системы, построенная на основании исследования Мюллера (1). Мюллер, пользуясь визуальным методом записи кривых охлаждения и привлекая оптический метод исследования, установил, что сульфаты лития и кальция образуют в расплавленном состоянии гомогенную смесь, а в твердом состоянии не дают ни двойных солей, ни твердых растворов.

По Мюллеру, кривая плавкости системы $\text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{CaSO}_4$ относится к простому эвтектическому типу с полиморфным превращением у одного из компонентов (Li_2SO_4), причем эвтектика соответствует 700° и 18 мол. % CaSO_4 . Исследование Мюллера охватывало концентрации сульфата кальция в системе, не превышавшие 70 мол. %.

Заключения, сделанные Мюллером, не могут быть признаны несомненными, так как за 20 лет до работы Мюллера В. И. Вернадский (2) указывал на диморфизм сульфата кальция, имеющего высокотемпературную модификацию, устойчивую выше 1200°. Это обстоятельство, однако, осталось почему-то незамеченным.

Для чистой соли диморфизм сульфата кальция был экспериментально установлен Граманом (3), который обнаружил переход β -модификации CaSO_4 в α - CaSO_4 при 1196° (при нагревании) и обратный переход при 1193° (при охлаждении).

В нашей работе система $\text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{CaSO}_4$ изучена методом плавкости с записью кривых на пирометре системы Н. С. Курнакова с помощью платино-платинородиевой термопары, смонтированной по комбинированной схеме и проградуированной по общепринятым реперным точкам (4).

Для выяснения природы сплавов как равновесных, так и закаленных широко применялось изучение микроструктуры. Сплавы, как правило, изготовлялись с изменением состава через 5%; наиболее подробно (с привлечением большего числа точек) изучались доэвтектические сплавы.

В качестве исходных солей для получения сплавов служили химически чистые Li_2SO_4 и CaSO_4 . Правая часть диаграммы (сплавы с содержанием более 82 мол. % CaSO_4) не изучалась не только вследствие экспериментальных трудностей, связанных с необходимостью работы при температуре 1300° и выше, но и ввиду нецелесообразности такого изучения: уже в процессе приготовления сплавов с большим содержанием сульфата кальция, требующих высоких температур, диссоциация CaSO_4 протекает столь заметно, что исключается возможность получения точ-

ных результатов. Образующаяся окись кальция меняет характер и природу системы (эта часть диаграммы на рис. 1 изображена пунктиром).
 Результаты представлены табл. 1 и рис. 1.

Таблица 1

Система $\text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{CaSO}_4$

№№ точек	CaSO_4 , мол. %	Li_2SO_4 , мол. %	Полиморфное превращение Li_2SO_4	Эвтектика	Полиморфное превращение CaSO_4	Плавление
1	0,0	100,0	575	—	—	852
2	1,0	99,0	575	693	—	840
3	2,5	97,5	572	696	—	830
4	5,0	95,0	572	692	—	806
5	7,5	92,5	576	695	—	780
6	10,0	90,0	574	696	—	758
7	12,5	87,5	576	694	—	730
8	15,0	85,0	575	696	—	705
9	16,5	83,5	573	695	—	695
10	18,0	82,0	574	695	—	700
11	20,0	80,0	576	695	—	704
12	25,0	75,0	572	694	—	746
13	30,0	70,0	576	694	—	780
14	35,0	65,0	576	696	—	818
15	40,0	60,0	576	696	—	860
16	45,0	55,0	573	692	—	905
17	50,0	50,0	576	695	—	936
18	55,0	45,0	575	698	—	986
19	60,0	40,0	574	693	—	1023
20	65,0	35,0	575	695	—	1069
21	70,0	30,0	575	695	—	1120
22	75,0	25,0	575	693	—	1170
23	78,0	22,0	575	696	1205	1205
24	80,0	20,0	575	695	1203	1233
25	82,0	18,0	575	695	1205	1251
26	100,0	0,0	—	—	1205	—

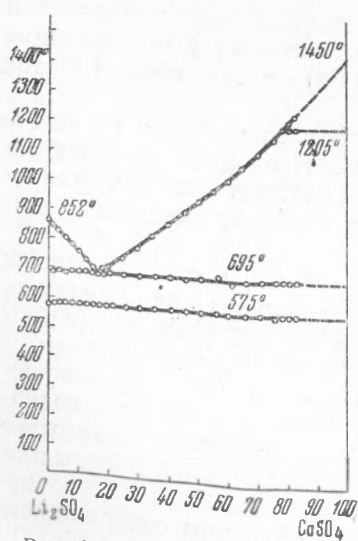


Рис. 1. Диаграмма плавкости системы $\text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{CaSO}_4$

Наличие полиморфного превращения и эвтектической остановки для сплавов с высокой концентрацией Li_2SO_4 дает основание считать, что сульфат лития не образует твердых растворов с сульфатом кальция в этой области.

Это подтверждается также изучением микроструктуры сплавов, содержащих 2,5; 5,0; 7,5 и 15 мол. % CaSO_4 .

Кривые охлаждения (нагрева) сплава состава 16,5 мол. % CaSO_4 показывают лишь две температурные остановки, соответствующие линиям эвтектики и полиморфного превращения Li_2SO_4 в двойной системе, что указывает на эвтектический состав такого сплава.

Напротив, сплав, содержащий 18 мол. % CaSO_4 , показывает еще эффект ликвидуса и, следовательно, ошибочно признавался ранее эвтектическим. К такому же заключению привела нас и микроструктура этого сплава.

В заэвтектической области все сплавы состава до 75 мол. % CaSO_4 дают термограммы с тремя эффектами, соответствующими линиям полиморфного превращения, эвтектики и линии ликвидуса.

Тепловой эффект полиморфного превращения низкотемпературной ромбической модификации $\beta\text{-CaSO}_4$ в моноклинную высокотемпературную модификацию $\alpha\text{-CaSO}_4$ установлен нами для чистого CaSO_4 при 1205° и воспроизведен для сплавов состава 78; 80 и 82 мол. % CaSO_4 . Так как сульфат кальция в обычных условиях не может быть расплавлен без разложения, то экстраполяцией мы нашли его температуру плавления равной 1450° , т. е. выше указанной Мюллером (¹), Кальканыи и Манчини (⁵) и в соответствии с данными Грамана (³). Таким образом, система $\text{Li}_2\text{SO}_4\text{—CaSO}_4$ образует эвтектику при 695° и 16,5 мол. % CaSO_4 и имеет ясно выраженную точку перехода при 1205° и 78 мол. % CaSO_4 . Эта точка отвечает температуре полиморфного превращения сульфата кальция. Проведенное исследование диаграммы плавкости системы $\text{Li}_2\text{SO}_4\text{—CaSO}_4$ показывает, что данная система должна быть отнесена к эвтектическому типу с полиморфным превращением обоих компонентов — выше и ниже эвтектической температуры.

Московский институт тонкой химической технологии
им. М. В. Ломоносова

Поступило
3 VI 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ H. Müller, Neues Jahrb. f. Mineralogie usw., Beilage Bd. 30, 1 (1910).
² В. И. Вернадский, О полиморфизме, как общем свойстве материи, М., 1891.
³ W. Grahnapp, Z. anorg. Chem., 81, 257 (1913). ⁴ Л. Г. Берг, А. В. Николаев, Е. Я. Роде, Термография, М. — Л., 1944. ⁵ G. Calcagni, G. Mancini, Atti Accad. Lincei, 19, 422 (1910).