

В. Е. ПЛЮЩЕВ и Н. Ф. МАРКОВСКАЯ

ДИАГРАММА ПЛАВКОСТИ СИСТЕМЫ СУЛЬФАТ ЦЕЗИЯ—СУЛЬФАТ МАГНИЯ

(Представлено академиком Г. Г. Уразовым 14 I 1954)

Взаимодействие сульфатов цезия и магния в расплаве, насколько удалось установить, не изучалось, и в литературе нет никаких указаний о характере и природе возможных превращений в данной двойной системе.

Система $\text{Cs}_2\text{SO}_4\text{—MgSO}_4$ изучена нами методом плавкости с дифференциальной записью термограмм на пирометре системы Н. С. Курнакова. Реперными точками для градуирования платино-платинородиевой термодпары были выбраны: плавление $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, выкипание насыщенного раствора Na_2SO_4 , полиморфное превращение Na_2SO_4 , плавление $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, полиморфное превращение $\text{NaCl—Na}_2\text{SO}_4$, эвтектики в системе $\text{NaCl—Na}_2\text{SO}_4$, точки плавления NaCl , Na_2SO_4 и K_2SO_4 .

Сплавы солей изготовлялись с изменением состава через 5%; в необходимых случаях интервалы в составах сплавов были более узкими. Исходными солями служили химически чистые $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, из которого при температуре выше 300° легко получается безводное соединение, и CsCl . Для перевода CsCl в Cs_2SO_4 в литературе рекомендуется ⁽¹⁾ выпаривать раствор CsCl с небольшим избытком H_2SO_4 , остаток нагревать в платиновой чашке для удаления хлоридов и после растворения в воде в присутствии фенолфталеина проводить нейтрализацию при помощи $\text{Ba}(\text{OH})_2$.

Мы видоизменили этот метод и проводили нейтрализацию при помощи чистого карбоната цезия, после чего раствор досуха упаривали и полученный сульфат прокаливали. Чистота сульфатов проверена спектральным методом.

Результаты по изучению двойной системы $\text{Cs}_2\text{SO}_4\text{—MgSO}_4$ представлены в табл. 1 и на рис. 1.

Существование эффекта полиморфного превращения сульфата цезия (660°) и эвтектической остановки на кривых для сплавов с высо-

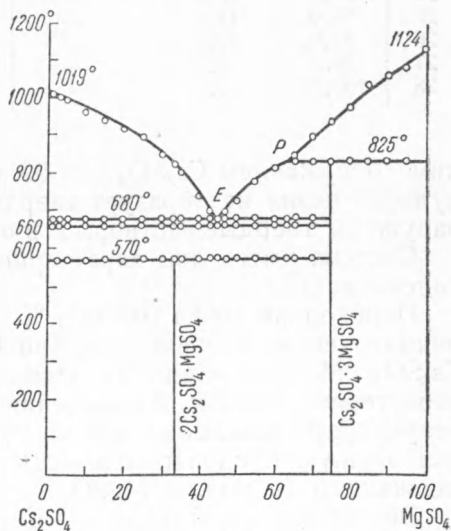


Рис. 1. Диаграмма плавкости системы $\text{Cs}_2\text{SO}_4\text{—MgSO}_4$

Система $\text{Cs}_2\text{SO}_4\text{—MgSO}_4$

№№ точек	MgSO_4 , мол. %	Cs_2SO_4 , мол. %	Образование соединения $2\text{Cs}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4$	Полиморфное превращение Cs_2SO_4	Эвтектика	Образование соединения $\text{Cs}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{MgSO}_4$	Плавнение
1	0,0	100,0	—	660	—	—	1019
2	1,0	99,0	—	660	680	—	1008
3	2,5	97,5	570	662	682	—	1000
4	5,0	95,0	570	660	680	—	995
5	10,0	90,0	573	663	680	—	968
6	15,0	85,0	572	662	680	—	940
7	20,0	80,0	568	660	680	—	920
8	25,0	75,0	572	661	680	—	895
9	30,0	70,0	570	660	680	—	843
10	33,3	66,7	570	660	680	—	820
11	35,0	65,0	570	660	680	—	800
12	40,0	60,0	570	661	676	—	740
13	43,0	57,0	570	660	678	—	700
14	45,0	55,0	570	661	680	—	680
15	47,0	53,0	570	661	680	—	696
16	50,0	50,0	570	660	680	—	726
17	55,0	45,0	570	657	680	—	775
18	60,0	40,0	566	660	676	—	810
19	63,0	37,0	570	658	680	825	825
20	65,0	35,0	570	660	682	825	840
21	70,0	30,0	570	655	680	825	890
22	75,0	25,0	—	—	—	825	920
23	76,0	24,0	—	—	—	825	932
24	80,0	20,0	—	—	—	826	965
25	85,0	15,0	—	—	—	825	1022
26	90,0	10,0	—	—	—	826	1050
27	95,0	5,0	—	—	—	825	1085
28	100,0	0,0	—	—	—	—	1124

ким содержанием Cs_2SO_4 (до 99 мол.%) дает основание считать, что сульфат цезия не образует твердых растворов в этой области. Не обнаружены твердые растворы и в области высоких концентраций MgSO_4 .

Система имеет две характерные точки — переходную (P) и эвтектическую (E).

Переходная точка (63 мол. % MgSO_4) отвечает наличию в системе инконгруентно плавящегося при 825° химического соединения состава $\text{Cs}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{MgSO}_4$. Существование этого соединения подтверждается характером кривых охлаждения (нагрева) и фазовым рентгеноструктурным анализом. Кроме того, построение Таммана показывает наибольшую продолжительность остановки при 825° для сплава, содержащего 75 мол. % MgSO_4 .

Эвтектика, образуемая α — Cs_2SO_4 и $\text{Cs}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{MgSO}_4$, соответствует 680° и 45 мол. % MgSO_4 . Наличие эвтектики доказывают термограммы сплава состава 45 мол. % MgSO_4 и построение Таммана.

При рассмотрении термограмм сплавов, состав которых отвечает содержанию MgSO_4 менее 75 мол.%, была обнаружена, помимо температурных остановок, соответствующих линии ликвидуса, эвтектики и полиморфного превращения Cs_2SO_4 , еще четвертая устойчивая остановка при 570° .

Построение треугольника Таммана показывает максимальную продолжительность остановки при 570° для сплава, имеющего в своем составе 33,3 мол. % MgSO_4 . Это дает основание считать, что в данной системе образуется соединение $2\text{Cs}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4$ в области со-

лидуса. Этот редко встречающийся случай подтверждается полученными рентгенограммами.

Двойная система $\text{Cs}_2\text{SO}_4\text{—MgSO}_4$ относится, таким образом, к типу систем с неограниченной взаимной растворимостью компонентов в расплавленном состоянии и кристаллизацией инконгруентно плавящегося соединения; характерной также является кристаллизация химического соединения, образованного двумя твердыми компонентами ниже температуры полиморфного превращения одного из них.

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

Поступило
23 XII 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ H. W. Foote, F. L. Haigh, J. Am. Soc., **33**, 467 (1911).