

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

Шевелев

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

На правах рукописи

ШЕВЕЛЁВА Нина Николаевна

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В
СИСТЕМАХ ИЗ СУЛЬФАТОВ И ХЛОРИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ И
ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ В РАСПЛАВАХ

(02.00.01 - Неорганическая химия)

Автореферат

диссертации на соискание ученой
степени кандидата химических наук

Москва-1979

Работа выполнена на кафедре физической и коллоидной химии Иркутского государственного университета им. А.А.Моданова и кафедре общей и неорганической химии Иркутского политехнического института а.

Научные руководители:

кандидат химических наук, профессор Г.Г.ДИОГЕНОВ

кандидат химических наук, доцент Н.А.ФИНКЕЛЬШТЕЙН

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор В.И.ПОСЫПАЙКО

~~доктор~~ химических наук, профессор Н.П.ЛУЖНАЯ

Ведущее предприятие - Институт химии УНЦ АН СССР (г.Свердловск)

Автореферат разослан "20" ноября 1979 г.

Защита диссертации состоится "10" декабря 1979 г.

в часов на заседании специализированного Совета К.002.37.02 по присуждению ученой степени кандидата химических наук при ордене Ленина институте общей и неорганической химии им.Н.С.Курнакова АН СССР.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке химической литературы АН СССР.

Ваши отзывы в двух экземплярах, заверенные печатью, просим направлять по адресу: 117071, Москва, В-71, Ленинский проспект 31, ученому секретарю Совета.

Ученый секретарь Совета,
кандидат химических наук


В.П.Данилов

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Хлориды и сульфаты щелочных и щелочноземельных металлов принадлежат к одним из самых распространенных в природе и доступных промышленности солей и находят широкое применение в различных отраслях народного хозяйства.

Химическая переработка и использование природного сырья, выбор наиболее целесообразных составов электролитов для различных целей, получение сплавов с заранее заданными свойствами и другие практические задачи требуют глубокого исследования физико-химических свойств и диаграмм состояния систем с участием этих солей различного состава и сложности.

Значительный практический интерес представляет изучение процессов взаимодействия солей редких щелочных металлов с солями более распространенных металлов в связи с возможностью синтеза на их основе новых материалов для нужд современной техники. Так, для создания новых типов источников тока, применяемых в электронной, авиационной и ракетной технике, необходим направленный поиск высокопроводящих твердых электролитов. Компонентами некоторых твердых электролитов являются, в частности, сульфаты щелочных и щелочноземельных металлов. Поэтому систематическое исследование сульфатных систем определенного ряда может оказаться перспективным в плане поиска наиболее низкотемпературных сплавов различного состава, обладающих как повышенной ионной проводимостью, так и рядом других ценных электрохимических и механических свойств.

Важную роль приобретает в настоящее время исследование многокомпонентных систем, которые дают возможность широкого выбора сплавов различного назначения и свойств в пределах одной системы. Так, при исследовании хлорид - сульфатного обмена в системах с участием лития, натрия и щелочноземельных металлов, можно выявить, с одной стороны, высокопроводящие сплавы на основе сульфата лития и его соединений, а с другой - низкотемпературные хлоридные составы, обладающие ценными технологическими свойствами, обуславливающими их широкое применение в расплавах.

Цель работы. I. Физико-химическое исследование фазовых равновесий в трехкомпонентных системах из сульфатов щелочных металлов и хлоридов и установление закономерностей в характере взаимодействия

компонентов в ряду $M_1^I M_2^I Ca \parallel SO_4$ при последовательной замене катиона щелочного металла.

2. Анализ современных рациональных методов исследования многокомпонентных систем и использование их при изучении фазовых равновесий в пятёрной взаимной системе $Li, Na, Ca, Ba \parallel Cl, SO_4$.

3. Выявление низкоплавких сульфатных и хлорид-сульфатных смесей, содержащих редкие элементы с целью их возможного практического применения.

Научная новизна. Впервые изучены диаграммы плавкости тройных систем: $Li, K, Ca \parallel SO_4$; $Li, Rb, Ca \parallel SO_4$; $K, Rb, Ca \parallel SO_4$; $K, Cs, Ca \parallel SO_4$; $Cs, Rb, Ca \parallel SO_4$; повторно исследованы тройные системы: $Na, K, Ca \parallel SO_4$; $Li, Na, Ca \parallel SO_4$; $Na, Rb, Ca \parallel SO_4$; $Na, Cs, Ca \parallel SO_4$, и получены данные дополняющие, а иногда и принципиально изменяющие фазовую диаграмму соответствующей тройной системы.

Впервые исследовано взаимодействие в пятёрной взаимной системе $Li, Na, Ca, Ba \parallel Cl, SO_4$. На её примере впервые к типу пятёрных взаимных систем из восьми солей с тремя соединениями на ребрах пинакоида применен теоретический метод разбиения на основе графов. Как составные части пятёрной взаимной системы впервые изучены линии конверсии четверной взаимной системы $Li, Na, Ba \parallel Cl, SO_4$ и её стабильные диагональные сечения; исследован стабильный секущий тетраэдр $Li_2SO_4 - Na_2Cl_2 - CaSO_4 - BaSO_4$ и полностью изучена диаграмма плавкости четверной взаимной системы $Li, Na, Ca \parallel Cl, SO_4$. Выявлено и изучено рядом методов новое тройное соединение $CaSO_4 \cdot 3Li_2SO_4 \cdot 3Na_2SO_4$.

Практическая ценность работы. Впервые применен к пятёрным взаимным системам из 8 солей с тремя соединениями на ребрах пинакоида метод триангуляции на основе теории графов: выведено число секущих и базисных элементов, отвечающих разбиению систем подобного вида; дана схема сингулярной и неравновесной звезд.

Систематизирован по типам матриц взаимных пар солей обмен в 200 четверных взаимных системах (тип 3//2) из солей щелочных и щелочноземельных металлов для 10 видов реакций обмена; выведено три вида складываемых типов матриц для 110 образуемых ими пятёрных взаимных систем (тип 4//2) и показана возможность направленного выбора солевого состава изучаемых систем с заданным характером взаимодействия и свойствами.

На основании изученных фазовых диаграмм некоторых тройных и многокомпонентных систем осуществлен выбор и синтез сплавов, обладающих довольно высокой катионной проводимостью ($0,007-01 \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$) в интервале $250 - 450^\circ\text{C}$;^{3*} низкоплавкие эвтектические смеси ($440 - 460^\circ$) из хлоридов лития, натрия и кальция получили положительную оценку в качестве основы при подборе фазов для обработки алюминиевых сплавов.^{3**}

Апробация работы. Результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на ежегодных научно-технических конференциях Иркутского государственного университета (1975-79 г.г.) и Иркутского политехнического института (1977-79 г.г.); на Всесоюзной научно-технической конференции по использованию современных физико-химических методов в исследовании процессов и продуктов химических и углехимических производств, г.Иркутск, 1976 г.; на Всесоюзном семинаре по развитию теории и методов исследования многокомпонентных систем, г.Москва, 1977 г.; на научно-технической конференции по термическому анализу, г.Куйбышев, 1978 г.; на VII Всесоюзной конференции по физической химии ионных расплавов и твердых электролитов, г.Свердловск, 1979 г.

Публикации. Основное содержание диссертации опубликовано в 11 печатных работах.

Объем работы. Диссертация объемом в 200 страниц, включает 147 страниц машинописного текста, 67 рисунков, 27 таблиц и состоит из введения, шести глав, заключения, общих выводов, списка литературы (234 наименования) и приложения.

В первой главе приводится литературный обзор существующих рациональных методов теоретического и экспериментального исследования многокомпонентных систем.

Вторая глава посвящена теоретическому анализу пятерной взаимной системы Li, Na, Ca, Ba и Cl, SO₄. (рис.1,2).

- а) Исследование электропроводности образцов проведено во Всесоюзном научно-исследовательском и конструкторском институте источников тока;
- б) Испытания проведены в Балашихинском научно-производственном объединении криогенного машиностроения.

Проведено сингулярное и неравновесное разбиение диаграммы состава с учетом и без учета трех соединений типа двойных солей на ребрах пинакоида. Показано, что в первом случае сингулярное разбиение призмы состава осуществляется шестью секущими тетраэдрами на семь стабильных ячеек - пентагонов. Построена схема сингулярной звезды, отображающая геометрическую связь стабильных элементов системы (рис.3). Неравновесная звезда выводится аналогично сингулярной на основе нестабильных диагоналей и сечений. Выведена фигура конверсии пятерной взаимной системы; процессы обмена и комплексообразования в системе отображены уравнениями по точкам, линиям и плоскостям конверсии.

В третьей главе с позиций метода матриц взаимных пар солей рассмотрено взаимодействие щелочных (Li, Na, Rb, Cs, K) и щелочноземельных (Ca, Sr, Ba) металлов в четверных взаимных системах типа 3/2 для десяти видов реакций обмена; хлорид-сульфатного, хлорид-карбонатного, хлорид-нитратного, хлорид-фторидного, хлорид-бромидного, хлорид-йодидного, сульфат-нитратного, сульфат-карбонатного, сульфат-фторидного, нитрат-бромидного. Построенные матрицы взаимных пар солей образующихся четверных взаимных систем сведены к четырем топологическим типам A, A_0, B, B_0 . Обоснован выбор системы для экспериментального исследования.

Для 110 пятерных взаимных систем из восьми солей типа 4/2 с участием солей указанных щелочных и щелочноземельных металлов выведены три варианта складываемых матриц четверных взаимных систем: $A+A_0+B+B_0$; $A_0+A_0+B_0+B_0$; $A_0+A_0+B+B_0$.

Полученный материал даст возможность посредством замены ионов сознательно управлять обменными процессами в соответствующих системах и конструировать системы с заданным характером взаимодействия и свойствами.

Экспериментальная часть изложена в IV, V и VI главах.

Глава IV. - Методы исследования и исходные вещества.

При исследовании фазовых равновесий в изучаемых системах применялись визуально-поляриметрический, дифференциально-термический, кристаллооптический и рентгенофазовый (с использованием высокотемпературной дифрактометрии) методы.

ДТА проводили на пирометре Курнакова типа ФПК-59 и пирометрической установке с электронным автоматическим потенциометром

ЭПН-09МЗ и фотоусилителем Ф-ИИ6/1.

РФА поликристаллических образцов выполняли на дифрактометре УРС-50ИМ с высокотемпературной приставкой на железном излучении с марганцевым фильтром.

Показатели преломления кристаллических образцов определялись иммерсионным методом с помощью поляризационных микроскопов МИН-8 и ПОЛАМ-ИЗ.

Составы сплавов выражены в эквивалентных процентах, температура - в градусах Цельсия.

В пятой главе представлены результаты исследования взаимодействия компонентов в тройных системах из сульфатов щелочных металлов и кальция.

Двойные системы. Из десяти систем из сульфатов одновалентных металлов в четырех: $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{K}_2\text{SO}_4$, $\text{K}_2\text{SO}_4 - \text{Rb}_2\text{SO}_4$, $\text{K}_2\text{SO}_4 - \text{Cs}_2\text{SO}_4$, $\text{Cs}_2\text{SO}_4 - \text{Rb}_2\text{SO}_4$ образуются непрерывные твердые растворы с минимумом. В системах $\text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{Rb}_2\text{SO}_4$, $\text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{Cs}_2\text{SO}_4$ образуются конгруэнтно плавящиеся соединения $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{M}_2\text{SO}_4$ и $5\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{M}_2\text{SO}_4$; в системе $\text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{K}_2\text{SO}_4$ состав соединения конгруэнтного плавления 1:1, а инконгруэнтного - $3\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$. В системе $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{Cs}_2\text{SO}_4$ - одно соединение конгруэнтного плавления состава 1:1; система $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{Rb}_2\text{SO}_4$ характеризуется наличием инконгруэнтно плавящегося соединения $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{Rb}_2\text{SO}_4$.

Система $\text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{Na}_2\text{SO}_4$ исследована нами наиболее подробно. С помощью высокотемпературной рентгенофазовой дифрактометрии подтверждено образование соединения $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$ с полиморфным превращением и соединения $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{Na}_2\text{SO}_4$.

Низкотемпературную модификацию соединения $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$ характеризуют дифракционные максимумы с d 3.96 (75); 3.81 (100); 3.01 (40); 2.93 (40); 2.74 (85) и др.; высокотемпературную - 4.04 (100); 3.91 (40); 2.85 (8); 2.58 (10). Соединение $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{Na}_2\text{SO}_4$ в интервале 500-630° и имеет набор дифракционных рефлексов с d 4.52 (27); 3.95 (100); 3.54 (7); 2.99 (15); 2.62 (60) и др. Полученные нами значения d и J для $\alpha\text{-Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$ и $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{Na}_2\text{SO}_4$ ранее в литературе не встречались.

Измерены показатели преломления образующихся соединений и получены микрофотографии кристаллических образцов. Оба соединения плавятся инконгруэнтно; эвтектика приходится на 38% Na_2SO_4 .

Т пл. 593°; перитектики соответствуют 52 и 61% Na_2SO_4 . Т пл. 606 и 638°.

Тройные системы. Методами физико-химического анализа исследованы тройные системы из сульфатов щелочных металлов и кальция (рис. 4). Все системы этого ряда характеризуются комплексообразованием. Характер химического взаимодействия в тройных системах с участием сульфата лития определяется не только усилением комплексобразования в ограничивающих двойных системах, но и образованием тройного соединения в системе $\text{Li}, \text{Na}, \text{Ca} \parallel \text{SO}_4$. Тройному соединению, впервые выявленному нами, можно приписать состав $\text{CaSO}_4 \cdot 3\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{Na}_2\text{SO}_4$; его индивидуальность и условия существования подтверждены рентгенофазовым анализом. Интервал его устойчивости 480-640°; набор характерных дифракционных максимумов $d = 4.40$ (15); 4.01 (22); 3.88 (100); 2.97 (30); 2.550 (15).

В тройных системах с участием сульфата натрия к более тяжелым щелочным металлам весьма сходны системы $\text{Ca}, \text{Na}, \text{Rb} \parallel \text{SO}_4$ и $\text{Ca}, \text{Na}, \text{Cs} \parallel \text{SO}_4$ - в них одинаковое количество полей и тройных точек. В системе $\text{Ca}, \text{Na}, \text{K} \parallel \text{SO}_4$, в отличие от предыдущих, сульфаты натрия и калия образуют твердые растворы, но в ряду всех трех систем их наличие вполне закономерно - они сохраняются в системе $\text{Ca}, \text{Na}, \text{Rb} \parallel \text{SO}_4$ в виде тройных растворов и совершенно вырождаются в системе $\text{Ca}, \text{Na}, \text{Cs} \parallel \text{SO}_4$.

Тройные системы с участием сульфатов калия, рубидия и цезия чрезвычайно сходны между собой. Они имеют одинаковое количество сходных по составу и площади полей, среди которых преобладают прочие твердые растворы.

Составы и температуры тройных точек изученных систем приведены в таблице I.

В результате изучения фазовых диаграмм двойных и тройных сульфатных систем выявлен ряд соединений и сравнительно низкоплазких эвтектических сплавов, содержащих соли редких щелочных металлов и обладающих довольно высокой ионной проводимостью в интервале 400-600°C.

В шестой главе представлены результаты исследования взаимодействия в отдельных составных частях приэмы состава $\text{Li}, \text{Na}, \text{Ca}, \text{Ba} \parallel \text{Cl}, \text{SO}_4$ с целью подтверждения выводов, полученных при ее теоретическом анализе. Были изучены:

1. Линия конверсии четверной взаимной системы $\text{Li}, \text{Na}, \text{Ba} \parallel \text{Cl}, \text{SO}_4$.

Таблица I

Нонвариантные точки тройных сульфатных систем ряда Ca , M^I , $\text{M}^I \parallel \text{SO}_4$.

Система	Точ-ки	T, °C	С о с т а в (экв.%)		
Li, Rb, Ca \parallel SO ₄	E ₁	544	83,3 Li ₂ SO ₄	10,0 Rb ₂ SO ₄	6,7 CaSO ₄
	E ₂	552	72,7 "	20,3 "	7,0 "
	E ₃	654	32,8 "	54,55 "	12,65 "
	P ₁	668	47,0 "	34,0 "	19,0 "
	P ₂	672	35,5 "	48,0 "	16,5 "
Li, K, Ca \parallel SO ₄	E ₁	495	77,0 Li ₂ SO ₄	16,0 K ₂ SO ₄	7,0 CaSO ₄
	P ₁	512	71,0 "	21,0 "	8,0 "
	P ₂	633	48,0 "	33,0 "	19,0 "
	P ₃	650	39,0 "	41,5 "	19,5 "
	E ₂	624	30,5 "	52 "	17,5 "
Na, K, Ca \parallel SO ₄	P ₁	776	39,0 Na ₂ SO ₄	18,0 K ₂ SO ₄	43,0 CaSO ₄
	E	770	34,0 "	26,0 "	40,0 "
	P ₂	772	31,0 "	31,0 "	38,0 "
Na, Rb, Ca \parallel SO ₄	P ₁	750	48,0 Na ₂ SO ₄	14,5 Rb ₂ SO ₄	37,5 CaSO ₄
	E	660	46,5 "	29,0 "	24,5 "
	P ₂	694	35,0 "	41,0 "	24,0 "
	P ₃	742	25,0 "	49,0 "	26,0 "
Na, Cs, Ca \parallel SO ₄	P ₁	570	52,0 Na ₂ SO ₄	26,0 Cs ₂ SO ₄	22,0 CaSO ₄
	E	542	50,0 "	32,0 "	18,0 "
	P ₂	552	44,0 "	36,5 "	19,5 "
	P ₃	560	38,0 "	44,5 "	17,5 "
Li, Na, Ca \parallel SO ₄	E	550	6,5 Li ₂ SO ₄	63,5 Na ₂ SO ₄	30,0 CaSO ₄
	P ₁	560	10,5 "	59,0 "	30,5 "
	P ₂	660	18,0 "	45,5 "	36,5 "
	P ₃	696	5,0 "	52,0 "	43,0 "
		634	3,0 "	42,0 "	55,0 "

и её стабильные сечения $\text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{Na}_2\text{Cl}_2 - \text{BaSO}_4$ и $\text{Li}_2\text{Cl}_2 - \text{BaSO}_4 - \text{Na}_2\text{Cl}_2$.

2. Стабильный секущий тетраэдр $\text{Na}_2\text{Cl}_2 - \text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{CaSO}_4 - \text{BaSO}_4$.

3. Комплексообразование и обмен в четверной взаимной системе $\text{Li}, \text{Na}, \text{Ca} \parallel \text{Cl}, \text{SO}_4$.

Двойные системы. Из 16 двойных систем входящих в состав изучаемой пятерной взаимной системы, 13 относятся к эвтектическому типу: $\text{LiCl} - \text{CaCl}_2$, $\text{NaCl} - \text{CaCl}_2$, $\text{LiCl} - \text{BaCl}_2$, $\text{NaCl} - \text{BaCl}_2$, $\text{LiCl} - \text{Li}_2\text{SO}_4$, $\text{NaCl} - \text{Na}_2\text{SO}_4$, $\text{CaCl}_2 - \text{CaSO}_4$, $\text{BaCl}_2 - \text{BaSO}_4$, $\text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{BaSO}_4$, $\text{CaSO}_4 - \text{BaSO}_4$, $\text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{CaSO}_4$, $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{CaSO}_4$, $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{BaSO}_4$. В системе из сульфатов лития и натрия образуется два неконгруэнтных соединения $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$ и $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{Na}_2\text{SO}_4$; в системе из хлоридов кальция и бария - одно неконгруэнтно плавящееся соединение состава $\text{CaCl}_2 \cdot \text{BaCl}_2$. В системе из хлоридов лития и натрия образуется непрерывный ряд твердых растворов с минимумом и перитектикой. Наши результаты по исследованию этой системы согласуются с данными А.С.Чеснокова и А.В.Сторенкина с сотрудниками. Минимум на кривой ликвидус находится при 552° , 28% NaCl ; перитектика - при 580° , 40% NaCl .

1. Линии конверсии системы $\text{Li}, \text{Na}, \text{Ba} \parallel \text{Cl}, \text{SO}_4$. Вопросы прогнозирования и экспериментального изучения взаимодействия в данной системе решались посредством исследования ее фигуры конверсии. Характер граничных систем в виде развертки и диаграммы сосуществования линий конверсии системы представлены на рис.5.

Линия полной конверсии С-А образована пересечением стабильного ($\text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{Na}_2\text{Cl}_2 - \text{BaSO}_4$) и метастабильного ($\text{Li}_2\text{Cl}_2 - \text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{CaCl}_2$) диагональных сечений; линия А-В полной конверсии образована пересечением стабильного диагонального сечения $\text{Na}_2\text{Cl}_2 - \text{BaSO}_4 - \text{Li}_2\text{Cl}_2$ и нестабильного $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{BaCl}_2 - \text{Li}_2\text{SO}_4$. На диаграммах состояния линий конверсии выявлены кривые первичной кристаллизации сульфата бария и хлорида натрия и кривые совместной кристаллизации двух компонентов, пересекающихся в квазитройных точках соответствующих диагональных сечений. Изучены диаграммы плавкости стабильных сечений и определены составы и температур их тройных моновариантных точек:

1. $\text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{Na}_2\text{Cl}_2 - \text{BaSO}_4$ - E 2% BaSO_4 , 26% Na_2Cl_2 , 72% Li_2SO_4 ;
T пл. 460° ;

2. $\text{LiCl} - \text{NaCl} - \text{BaSO}_4$ E 67% Li_2Cl_2 , 10% Na_2Cl_2 , 23% CaSO_4 .

Т пл. 455°.

Доминирующими в системе являются объемы хлорида натрия и сульфата бария. Комплексообразование не оказывает сколько-нибудь существенного влияния на направление процесса обмена во взаимной системе, так как не находит своего отражения на линиях конверсии.

2. Четверная система $\text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{CaSO}_4 - \text{BaSO}_4$ исследована экспрессным проекционно-термографическим методом с целью подтверждения стабильности характера этого вакующего тетраэдра и нахождения координат четверной эвтектической точки. На рис. 6 показана развертка граней четверной системы и выбор рационального сечения abc для исследования. В двумерном сечении abc изучено одно политеермическое сечение АВ и определена проекция четверной эвтектической точки. Дополнительное исследование ряда составов концентрационного отрезка сечения АВ определило состав четверной инвариантной точки: 2,5% BaSO_4 , 58,5% Li_2SO_4 , 14,63% CaSO_4 , 24,37% Na_2Cl_2 ; Т пл. 465°.

3. Четверная взаимная система $\text{Li}, \text{Na}, \text{Ca} \parallel \text{Cl}, \text{SO}_4$. Диаграммы граничных систем, представленных в виде развертки, приведены на рис. 7.

В тройной системе $\text{Li}, \text{Na}, \text{Ca} \parallel \text{Cl}$, изученной нами повторно, кристаллизуются три твердых раствора из хлоридов лития и натрия и компонент CaCl_2 . Тройная эвтектическая точка, появляется в системе вследствие распада твердых растворов на базе хлорида лития и имеет состав 50% CaCl_2 , 10% Na_2Cl_2 и 40% Li_2Cl_2 ; Т пл. 444°. Перитектический процесс, отвечающий образованию твердых растворов на основе хлорида натрия с 42% LiCl в двойной системе, заканчивается в тройной переходной точке состава 51,0% CaCl_2 , 14,5% Na_2Cl_2 , 34,5 Li_2Cl_2 ; Т пл. 452°.

Ликвидус тройной системы $\text{Li}, \text{Na}, \text{Ca} \parallel \text{SO}_4$ кроме полей кристаллизации исходных солей имеет 3 поля кристаллизации сульфатных комплексов: $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$, $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{Na}_2\text{SO}_4$ и $\text{CaSO}_4 \cdot 3\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{Na}_2\text{SO}_4$ инконгруэнтного плавления. В системе пять тройных инвариантных точек, из которых одна эвтектическая, три переходных и одна проходная (табл. I). Полюс тройного соединения является центром триангуляции системы.

Тройные взаимные системы $\text{Li}, \text{Ca} \parallel \text{Cl}, \text{SO}_4$ и $\text{Na}, \text{Ca} \parallel \text{Cl}, \text{SO}_4$ необратимо-взаимные, без комплексообразования. Обменное равновесие сдвинуто в сторону пар $\text{Li}_2\text{Cl}_2 - \text{CaSO}_4$ и $\text{Na}_2\text{Cl}_2 - \text{CaSO}_4$.

По данным В.И.Ткаченко две тройные эвтектические точки в системе $Li, Ca \parallel Cl, SO_4$ имеют состав 10,0% $CaSO_4$, 47,0% Li_2Cl_2 , 43% Li_2SO_4 (Т пл. 469°) и 5,0% $CaSO_4$, 47,5% Li_2Cl_2 , 47,5% $CaCl_2$ (Т пл. 450°) соответственно. В системе $Na, Ca \parallel Cl, SO_4$ (изучена Т.Д.Зиминой) состав тройных эвтектик приводится как 29,5% Na_2Cl_2 , 3,5% $CaSO_4$, 67,0% $CaCl_2$ (Т пл. 478°) и 30,0% Na_2Cl_2 , 24,5% $CaSO_4$, 45,5% Na_2SO_4 (Т пл. 632°).

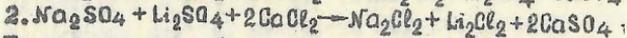
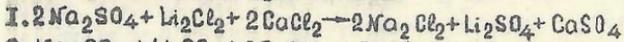
Система $Li, Na \parallel Cl, SO_4$ исследована нами повторно. Обнаружено семь полей кристаллизации, три из которых принадлежат твердым растворам из хлоридов лития и натрия, два — соединениям из сульфатов лития и натрия и два — компонентам Na_2SO_4 и Li_2SO_4 . В поле сульфата лития раграничено две полиморфные модификации. В системе пять тройных точек неинвариантных равновесий — две эвтектических с координатами: 15,0% Na_2Cl_2 , 38,0% Li_2Cl_2 , 47,0% Li_2SO_4 (Т пл. 455°) и 12,0% Na_2Cl_2 , 23,0% Na_2SO_4 , 65,0% Li_2SO_4 (Т пл. 458°); и три переходных:

P_1 — 18,0% Na_2Cl_2 , 32,0% Li_2Cl_2 , 50,0% Li_2SO_4 ; Т пл. 464°.

P_2 — 13,0% Na_2Cl_2 , 33,0% Na_2SO_4 , 54,0% Li_2SO_4 ; Т пл. 478°.

P_3 — 14,0% Na_2Cl_2 , 48,0% Na_2SO_4 , 38,0% Li_2SO_4 ; Т пл. 487°.

Процессы обмена в четверной взаимной системе можно выразить двумя независимыми уравнениями:



Первая реакция обмена смещена в сторону хлорида натрия и сульфатов кальция и лития с превращением условного теплового эффекта на 15 ккал/г-экв; вторая — в сторону хлоридов лития и натрия и сульфата кальция — на 11,485 ккал/г-экв. Однако, процессы обмена в четверной взаимной системе осложнены образованием тройных и двойных сульфатных комплексов и твердых растворов из хлоридов лития и натрия. Для определения границ объемов кристаллизующихся в системе компонентов, соединений и твердых растворов, выявления взаимного влияния хлорид- и сульфат-ионов, определения процессов, протекающих на конверсионных прямых и для нахождения четверных неинвариантных точек было изучено восемь внутренних сечений через призму состава — три диагональных:

I. $Li_2Cl_2 - Na_2Cl_2 - CaSO_4$; II $Li_2SO_4 - Na_2Cl_2 - CaSO_4$; III $Li_2SO_4 - Na_2SO_4 - CaCl_2$ и пять "книжных" (рис. 8).

Диагональные сечения $Li_2Cl_2 - Na_2Cl_2 - CaSO_4$ и $Li_2SO_4 - Na_2Cl_2 -$

- CaSO_4 имеют характер квазитройных систем.

Диагональное сечение $\text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{CaCl}_2$ нестабильное; диаграмма плавкости его содержит помимо исходных солей и продукты химического взаимодействия.

Выполненный экспериментальный материал по внутренним сечениям призмы подтверждает данные по граневым системам. В четверной взаимной системе установлено десять объемов кристаллизации (рис. 10), шесть из которых принадлежат компонентам системы, три соединения - $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$, $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{Na}_2\text{SO}_4$, $\text{CaSO}_4 \cdot 3\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{Na}_2\text{SO}_4$ и одно - твердым растворам с содержанием 63-75% LiCl с хлоридом натрия. Наибольший объем принадлежит сульфату кальция. Вместе с хлоридом натрия они занимают около половины всего объема призмы. Сульфат и хлорид лития занимают приблизительно равные и значительные объемы в призме состава; объемы наиболее активных солей Na_2SO_4 и CaCl_2 имеют небольшие размеры в призме состава. Фаза твердых растворов из хлоридов лития и натрия с содержанием 63-75% LiCl распространяется вдоль боковой грани $\text{Li, Na || Cl, SO}_4$ и заходит вглубь лишь до 7% кальция. Соединения $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$, $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{Na}_2\text{SO}_4$ и $\text{CaSO}_4 \cdot 3\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{Na}_2\text{SO}_4$ занимают приблизительно одинаковые объемы, распространяясь внутрь призмы до 15% хлоридов. Тройное соединение $\text{CaSO}_4 \cdot 3\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{Na}_2\text{SO}_4$ непрочное и выклинивается в четверной проходной точке. В гранях и сечениях выявлено 38 нон- и монвариантных точек, с помощью которых построены проекции кривых совместной кристаллизации на грани, основание и ребра призмы. В результате было определено девять четверных нонвариантных точек. Три из них являются эвтектическими, пять - переходных и одна проходная. Характеристика четверных точек приведена в таблице 2.

Характеристика четверных точек

Таблица 2

№	Обозначение точки	Характер точки	$T, ^\circ\text{C}$	Состав в солях	Равновесные фазы
1	2	3	4	5	6
I	ЕI	Эвтектическая	440	CaSO_4 - 5% CaCl_2 - 46% Na_2SO_4 - 8% Li_2SO_4 - 39%	LiCl CaCl_2 т.р.-с NaCl

ПРОДОЛЖЕНИЕ ТАБЛИЦЫ 2

I	2	3	4	5	6
2	E_2	Эвтектическая	453	$CaSO_4$ -4% Li_2SO_4 -40% Na_2Cl_2 -19,5% K_2Cl_2 -36,5%	$CaSO_4$ Li_2SO_4 $LiCl$ $T.P.P$
3	E_3	Эвтектическая	446	$CaSO_4$ -7% Li_2SO_4 -61% Na_2Cl_2 -11% Na_2SO_4 -21%	Li_2SO_4 $CaSO_4$ $Li_2SO_4 \cdot Na_2SO_4$ $NaCl$
4	P_1	Переходная	450	$CaSO_4$ -6% $CaCl_2$ -49% Na_2Cl_2 -8% Li_2Cl_2 -37%	$CaCl_2$ Na_2Cl_2 $CaSO_4$ $T.P.P$
5	P_2	Переходная	462	$CaSO_4$ -4,5% Li_2SO_4 -45% Na_2Cl_2 -20% Li_2Cl_2 -30,5%	Li_2SO_4 $T.P.P$ $NaCl$ $CaSO_4$
6	P_3	Переходная	472	$CaSO_4$ -3% Li_2SO_4 -50% Na_2Cl_2 -8% Na_2SO_4 -39%	$Li_2SO_4 \cdot Na_2SO_4$ $1:3:3$ $NaCl$ $Li_2SO_4 \cdot 2Na_2SO_4$
7	P_4	Переходная	475	$CaSO_4$ -10% Li_2SO_4 -40% Na_2Cl_2 -12,5% Na_2SO_4 -37,5%	$NaCl$ $CaSO_4$ $1:3:3$ Na_2SO_4
8	P_5	Переходная	484	$CaSO_4$ -2,0% Li_2SO_4 -42% Na_2Cl_2 -3% Na_2SO_4 -53%	Na_2SO_4 $Li_2SO_4 \cdot 2Na_2SO_4$ $1:3:3$ $NaCl$
9	R	Проходная	460	$CaSO_4$ -8% Li_2SO_4 -52% Na_2Cl_2 -15% Na_2SO_4 -25%	$CaSO_4$ $NaCl$ $1:3:3$ $Li_2SO_4 \cdot Na_2SO_4$

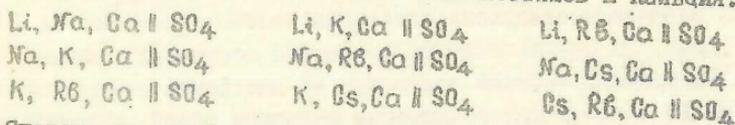
 $1:3:3 - CaSO_4 \cdot 3 Li_2SO_4 \cdot 3 Na_2SO_4$

Первичная тетраэдрация призмы состава осуществляется двумя диагональными сечениями $\text{Li}_2\text{Cl}_2 - \text{Na}_2\text{Cl}_2 - \text{CaSO}_4$ и $\text{Na}_2\text{Cl}_2 - \text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{CaSO}_4$ на три тетраэдра (рис. II). Один из первичных тетраэдров ($\text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{Na}_2\text{Cl}_2 - \text{CaSO}_4$) разбивается секущими плоскостями, исходящими из вершин составов образующихся соединений на пять вторичных. Всего в системе выявлено восемь тетраэдров, каждому из которых отвечает своя инвариантная точка. Проходная точка в триангуляции не участвует.

Проведенный экспериментальный и графический материал позволил представить древо кристаллизации четверной взаимной системы (рис. 9).

ВЫВОДЫ

1. Методами термического анализа изучены диаграммы плавкости тройных систем из сульфатов щелочных металлов и кальция:



Система из сульфатов лития, натрия и кальция исследована с привлечением высокотемпературной рентгенофазовой дифрактометрии. В ней впервые обнаружено образование тройного инконгруэнтно плавящегося соединения $\text{CaSO}_4 \cdot 3\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{Na}_2\text{SO}_4$. С помощью метода РФА в двойной системе из сульфатов лития и натрия при $500-550^\circ$ обнаружена высокотемпературная модификация соединения $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$; выявлены наиболее характерные линии соединения $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{Na}_2\text{SO}_4$ и определены условия его существования ($500-630^\circ$); исследованы кристаллооптические характеристики образующихся соединений.

В тройных системах $\text{Li, K, Ca} \parallel \text{SO}_4$, $\text{Li, Rb, Ca} \parallel \text{SO}_4$, $\text{Na, Rb, Ca} \parallel \text{SO}_4$, $\text{Na, Cs, Ca} \parallel \text{SO}_4$, $\text{Na, K, Ca} \parallel \text{SO}_4$ разграничены поля кристаллизации исходных компонентов и образуемых ими двойных соединений.

В системах $\text{K, Rb, Ca} \parallel \text{SO}_4$; $\text{K, Cs, Ca} \parallel \text{SO}_4$, $\text{Cs, Rb, Ca} \parallel \text{SO}_4$ кроме поля сульфата кальция, разграничены пояса твердых растворов из соединений $\text{M}_2^+ \text{SO}_4 \cdot 2\text{CaSO}_4$ и $\text{M}_2^+ \text{SO}_4 \cdot 3\text{CaSO}_4$, а также поля непрерывных твердых растворов из соответствующих сульфатов щелочных металлов.

2. Впервые изучена пятая взаимная система из хлоридов и

сульфатов лития, натрия, кальция и бария. Развита метод разбиения многокомпонентных систем на основе теории графов применительно к пятерной взаимной системе из восьми солей с тремя комплексами на ребрах пинакоида. Выявлено, что диаграмма состава системы $Li, Na, Ca, Ba \parallel Cl, SO_4$ разбивается шестью секущими тетраэдрами на семь стабильных пентатопов.

Построение фигуры конверсии пятерной взаимной системы из хлоридов и сульфатов лития, натрия, кальция и бария позволяло описать процессы обмена и комплексообразования четырнадцатью уравнениями реакций.

3. Впервые изучена фигура конверсии четверной взаимной системы $Li, Na, Ba \parallel SO_4$ и подтвержден прогноз кристаллизации фаз её секущего стабильного комплекса.

4. Исследовано взаимодействие в одном из секущих тетраэдров ($Li_2SO_4 - Na_2Cl_2 - CaSO_4 - BaSO_4$) пятерной взаимной системы $Li, Na, Ba, Ca \parallel Cl, SO_4$. Подтвержден его стабильный характер, определены состав и температура четверной эвтектической точки.

5. Впервые исследована четверная взаимная система $Li, Na, Ca \parallel Cl, SO_4$. По результатам исследования ограничивающих систем и восьми внутренних сечений построена её диаграмма плавкости. Обнаружено 10 объемов кристаллизации исходных солей, твердых растворов и образующихся соединений. Выявлено девять неинвариантных точек, из которых три являются эвтектическими, пять переходными и одна проходной. Разбиение призмы состава выявило восемь тетраэдров системы. Геометрическая взаимосвязь неинвариантных точек отдельных фаз показана в виде древа кристаллизации системы.

6. Исследование электропроводности ряда сплавов из сульфатов щелочных металлов и кальция и поведения их в электрохимической ячейке показало, что они обладают высокой катионной проводимостью в различных интервалах температур, что может явиться основой поиска твердых электролитов для заданных условий.

7. Проведена оценка флюсующей активности расплавов на основе некоторых эвтектических точек четверной взаимной системы из хлоридов и сульфатов лития, натрия и кальция. Полученные с добавками фторсодержащих соединений флюсы, хорошо зарекомендовали себя при пайке ряда ответственных алюминиевых конструкций криогенной техники.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ ОПУБЛИКОВАНО
В РАБОТАХ:

1. Шевелева Н.Н., Финкельштейн Н.А. Тройная система Na , K , CaSO_4 . - В сб.: "Некоторые вопросы химии расплавленных солей и продуктов деструкции сапропелитов, Иркутск, 1974, с.169-171.
2. Шевелева Н.Н., Максина Н.Н., Финкельштейн Н.А. Тройная система Na , Cs , CaSO_4 . - Материалы научно-технической конференции (секция технических наук), Иркутский политехнический институт, 1974, с.97-101.
3. Шевелева Н.Н., Финкельштейн Н.А. Тройная система Na , Rb , CaSO_4 . - В сб.: "Некоторые вопросы химии расплавленных солей и продуктов деструкции сапропелитов", Иркутск, 1974, с.172-176.
4. Дюганов Г.Г., Азымуко Т.Г., Белозерова Г.М., Максина Н.В., Шевелева Н.Н. Рентгенометрическое и термографическое исследование двойной системы из сульфатов натрия и рубидия. - В сб.: "Физико-химическое исследование расплавов солей", Иркутск, 1975, с.71-79.
5. Шевелева Н.Н., Финкельштейн Н.А. Тройная система K , Rb , CaSO_4 . - В сб.: "Физико-химическое исследование расплавов солей". Иркутск, 1975, с.113-116.
6. Максина Н.В., Шевелева Н.Н., Финкельштейн Н.А. Взаимодействие хлоридов и сульфатов натрия и рубидия в расплавах. - Ж.неорган. химии, 1975, 20, № 5, с.1373-1375.
7. Финкельштейн Н.А., Шевелева Н.Н., Тютина В.Ф. Тройная система из сульфатов кальция, лития и рубидия. - Изв. ВУЗов, Химия и хим.технология, 1975, 18, № 9, с.1507. Деп. ВИНТИ, № 1267-75.
8. Шевелева Н.Н., Финкельштейн Н.А. Характер кристаллизующихся фаз диагональных сечений призмы состава Li , Na , CaSO_4 . - В сб.: "Гидродинамика и явления переноса в двухфазных дисперсных системах, Иркутск, 1976, с.170-171.
9. Шевелева Н.Н., Финкельштейн Н.А. Физико-химическое исследование взаимодействия хлоридов и сульфатов лития, натрия и кальция в расплавах. - Тезисы докладов научно-технической конференции по использованию современных физико-химических методов в исследовании процессов и продуктов химических и углекислотных

- ких производств. Иркутск, 1976, с.150-151.
10. Шведова Н.Н., Финкельштейн Н.А., Диогенов Г.Г. Определение стабильного комплекса системы $Li, Na, Ca, BaCl_2, SO_4$ на основе теории графов. - В сб.: "Гидродинамика и явления переноса в двухфазных дисперсных системах", Иркутск, 1978, с.212-213.
11. Шведова Н.Н., Мидтахов Т.Т., Финкельштейн Н.А. Исследование четверной системы $Li_2SO_4 - CaSO_4 - Na_2Cl_2 - BaSO_4$. - Изв. ВУЗов. Химия и хим.технология, 1979, 22, № 5, с.85. Деп. ВИНТИ, № 2836-79.

Шведова

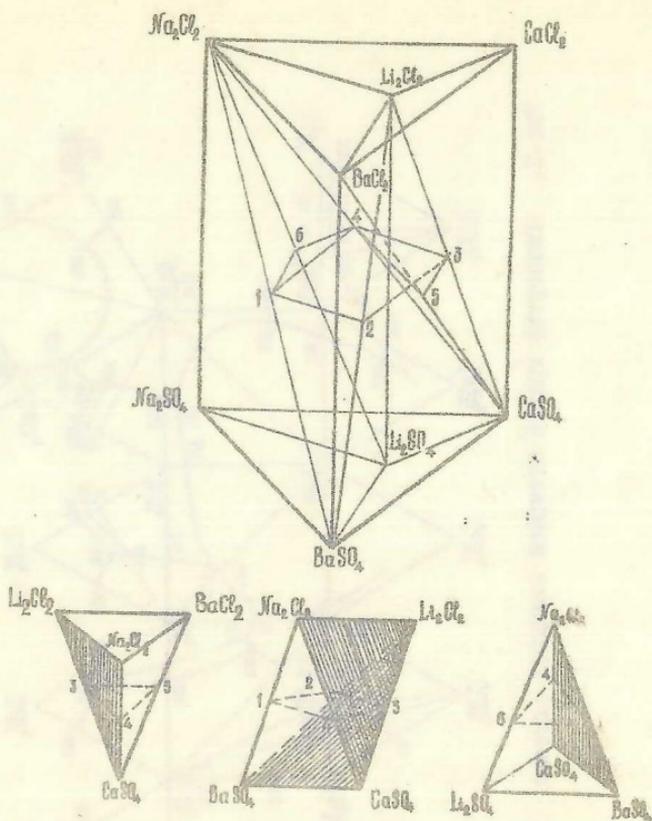


Рис. I. Призма состава пятерной взаимной системы
 $Li, Na, Ca, Ba \parallel Cl, SO_4$, ее сечения тетраэдра
и фигура конверсии

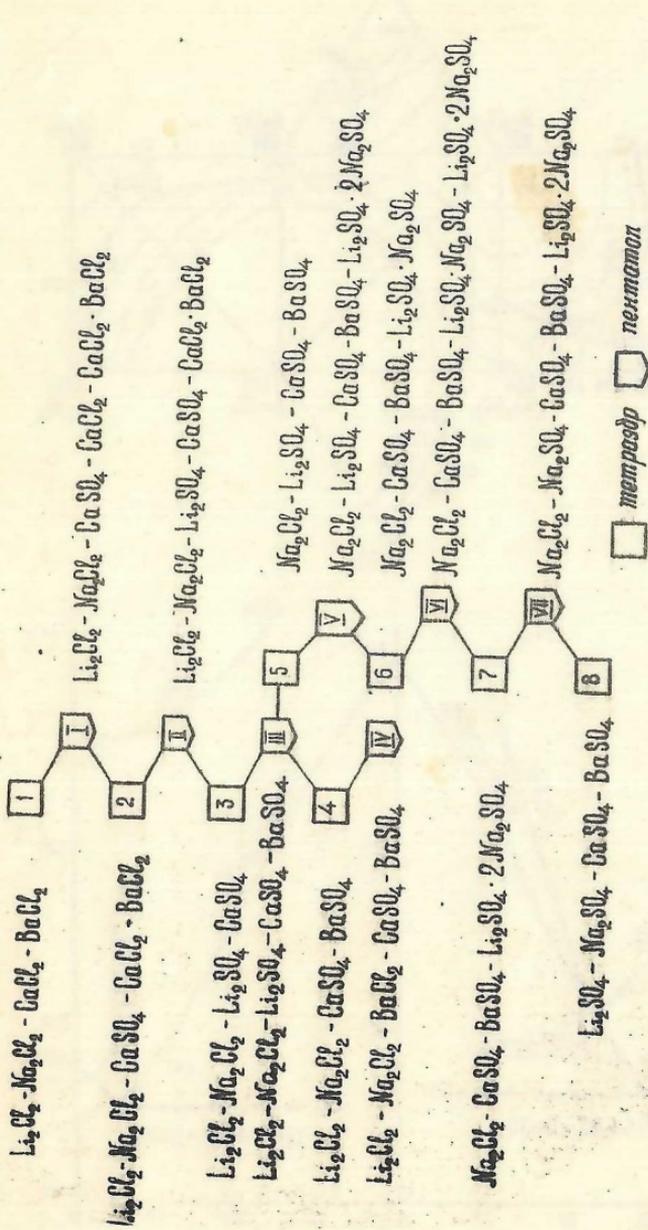


Рис. 3. Схема древа кристаллизации шестерной взаимной системы Li, Na, Ca, Ba, Mg, SO₄

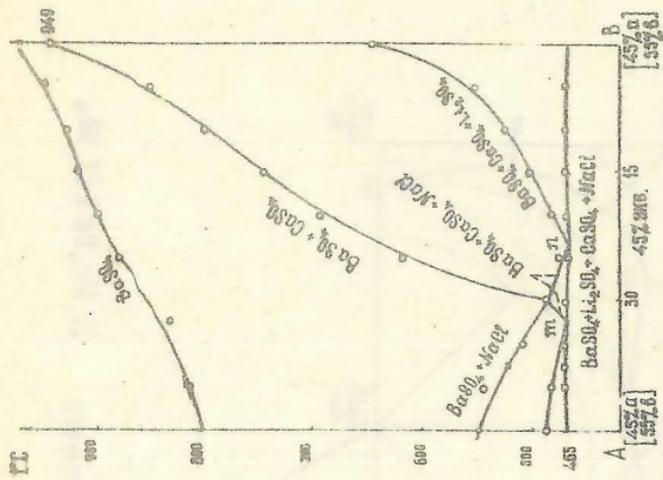
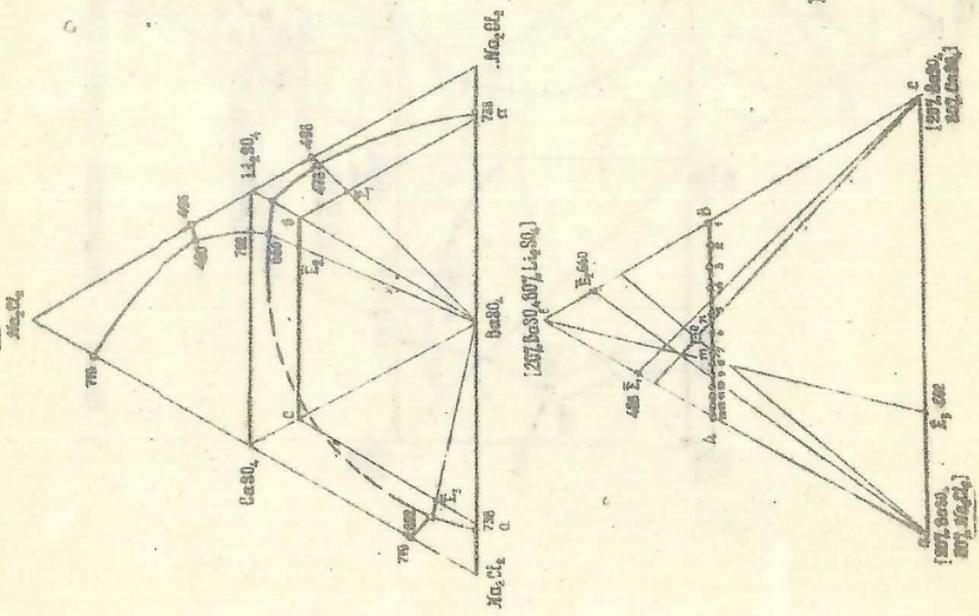


Рис. 6. Секунный тетраэдр Li_2SO_4 - CaSO_4 - BaSO_4 - MgO и двугранная состояния полимермического сечения А-В



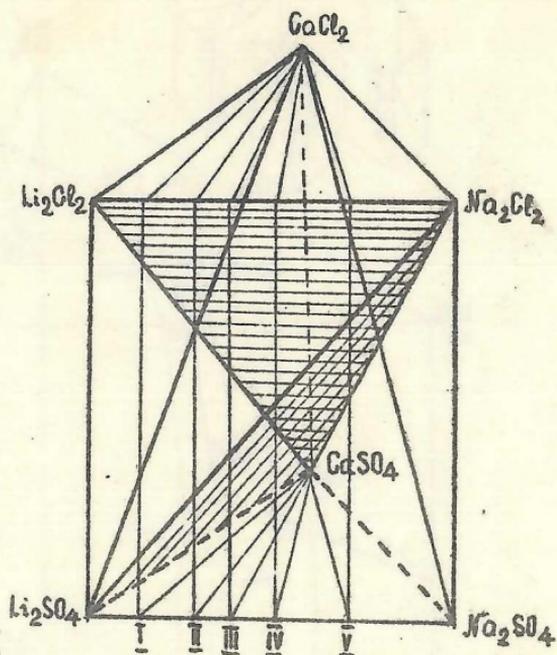


Рис. 8. Расположение сечений в призме состава Li, Na, Ca и Cl, SO_4

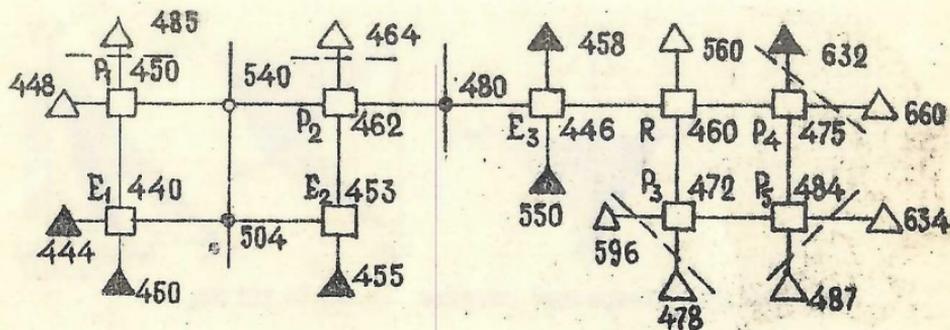


Рис. 9. Схема древа кристаллизации системы Li, Na, Ca и Cl, SO_4

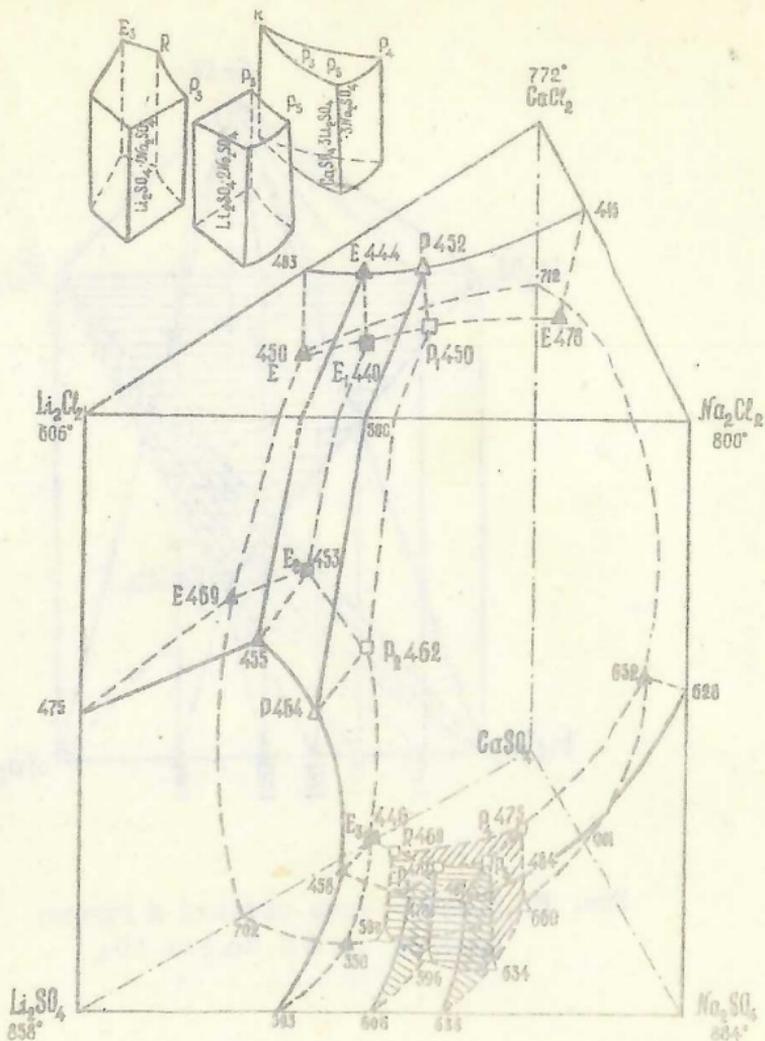


Рис. 10. Объемы кристаллизации системы $\text{Li, Na, Ca} | \text{Cl, SO}_4$

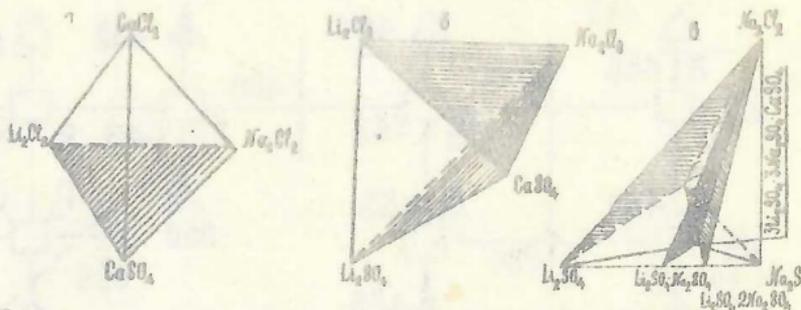


Рис. 11. Тетраэдры системы $\text{Li, Na, Ca} | \text{Cl, SO}_4$

Подписано к печати 2.11.79, № 12503;
Объем 1 печ. л., тираж 120. Зап. 575.

Отпечатано на роллоре Иркутского
политехнического института.
664028, Иркутск, Державина, 83.