

ХИМИЯ

Н. А. ТОРОПОВ и П. Ф. КОНОВАЛОВ

ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ ОРТОСИЛИКАТОВ КАЛЬЦИЯ И БАРИЯ

(Представлено академиком Ф. Ю. Левинсон-Лессингом 2 VII 1938)

Двойные силикаты кальция и бария частично изучались П. Эскола (1). Была изучена диаграмма плавкости и кристаллические фазы метасиликатной системы $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 - \text{BaO} \cdot \text{SiO}_2$. В этой системе было обнаружено одно бинарное соединение состава $2\text{CaO} \cdot \text{BaO} \cdot 3\text{SiO}_2$, плавящееся с разложением при $1320 \pm 4^\circ$. Соединение это кристаллизуется в гексагональных волокнах с призматической спайностью. Его светопреломление $N_g = 1.681$, $N_p = 1.668$. Нами изучена бинарная ортосиликатная система: ортосиликат бария—ортосиликат кальция. Препараты готовились путем тщательного смешения углекислого бария (Кальбаума), углекислого кальция (реактивный) и горного хрусталя, после выпаривания с плавиковой кислотой дававшего остаток в 0.15%.

Из смесей прессовались цилиндрики, проплавлявшиеся в пламени гремучего газа. Полученные сплавы изучались микроскопически, в иммерсионных препаратах и пикнометрически измерялись их удельные веса. Первым, наиболее существенным моментом нашего исследования явилась констатация полной однородности всех наших расплавов. Все они при микроскопическом исследовании обнаружили полную микроскопическую гомогенность, однофазность; светопреломление полученных однородных смешанных кристаллов неизменно повышалось по мере перехода к более высоким концентрациям двухбариевого силиката в твердом растворе.

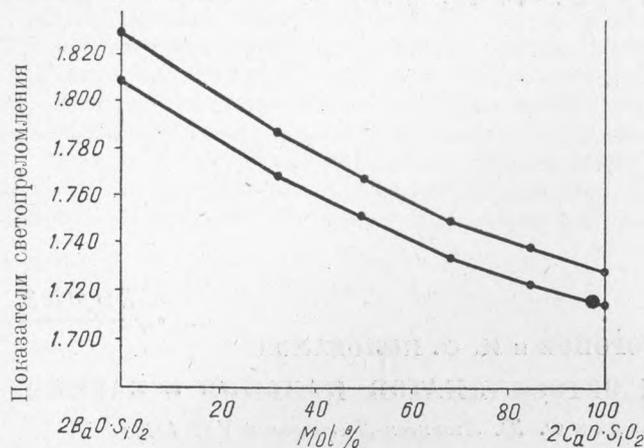
Далее были проведены точные измерения величины показателей светопреломления полученных нами твердых растворов (см. таблицу).

Показатели светопреломления и удельные веса твердых растворов $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ и $2\text{BaO} \cdot \text{SiO}_2$

Вес. % $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	100	90	70	50	30	15	0
Вес. % $2\text{BaO} \cdot \text{SiO}_2$	0	10	30	50	70	85	100
Мол. % $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	100	95.1	83.2	68.3	48.2	26.6	0
Мол. % $2\text{BaO} \cdot \text{SiO}_2$	0	4.9	16.8	31.7	51.8	73.4	100
N_g Na	1.735	1.737	1.720	1.757	1.763	1.783	1.830
N_p Na	1.717	1.719	1.725	1.737	1.749	1.768	1.810
Уд. вес $d_{25}^{4^\circ}$	3.28	3.51	3.83	4.18	4.4	4.8	5.2

Характерно то, что ортосиликат кальция участвует в наших твердых растворах в высокотемпературной своей форме (α или β).

В обоих случаях и для удельных весов, определявшихся с большими предосторожностями, с применением керосина, вследствие растворимости в воде и бариевого и кальциевого ортосиликата, и для случая показателей преломления мы наблюдаем постепенное, плавное изменение указанных физических величин по мере изменения концентрации компонентов в изучаемых сплавах. Этот факт в сочетании с выше отмеченной гомогенностью сплавов ортосиликатов является достаточным доказательством наличия в ортосиликатном



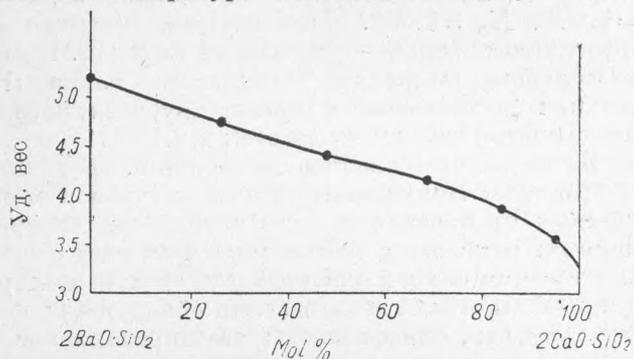
Фиг. 1.—Показатели светопреломления твердых растворов $2CaO \cdot SiO_2$ и $2BaO \cdot SiO_2$.

ряде элементов барий — кальций непрерывной серии твердых растворов. Соответствующие графики приведены на фиг. 1 и 2.

До настоящего времени в литературе был описан только один случай образования непрерывного ряда твердых растворов между ортосиликатом кальция и ортосиликатом другого металла (Mn^{++})^(2, 3).

В других случаях: лития⁽⁴⁾, натрия⁽⁵⁾, магния⁽⁶⁾, двухвалентного железа⁽⁷⁾ констатировалось либо образование химических соединений, например типа $NaCaSiO_4$ ⁽⁵⁾ или $CaMg \cdot SiO_4$ ⁽⁶⁾, или же твердых растворов ограниченных концентраций.

В виду исключительно важного технического значения ортосиликата кальция представляется весьма интересным получение материала, свойства которого будут представлять собой нечто промежуточное между свойствами этого силиката и ортосиликата бария. Работа в указанном направлении нами продолжается.



Фиг. 2.—Удельные веса твердых растворов $2BaO \cdot SiO_2$ и $2CaO \cdot SiO_2$.

Лаборатория силикатов.
Краснознаменный химико-технологический институт.
Ленинград.

Поступило
17 VII 1938.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ P. Escola, Amer. J. Sc., (5), 4, 353 (1922). ² St. Kallenberg, ZS. f. anorg. Chem., 88, 355—363 (1914). ³ L. Tokody, ZS. f. anorg. u. allg. Chem., 169, 51—56 (1928). ⁴ R. Schwarz, ZS. f. anorg. u. allg. Chem., 115, 94—99 (1921) (экспериментальная работа совместно с A. Haake). ⁵ G. W. Morey a. N. L. Bowen, Journ. Soc. Class Technol., 9, 226—264 (1925). ⁶ J. B. Ferguson a. H. E. Merwin, Amer. Journ. of Sci., (4), 48, 81—123 (1919). ⁷ N. L. Bowen, J. F. Schairer a. E. Posnjak, Amer. J. of Sci., 25, 273—297 (1933) a. 26, 483—284 (1933).