

Я. И. ОЛЬШАНСКИЙ

ОБ ИОННО-ЭЛЕКТРОННЫХ ЖИДКОСТЯХ

(Представлено академиком Д. С. Белянкиным 30 I 1950)

Все известные в настоящее время жидкости можно подразделить на три крайних типа: молекулярные, ионные и электронные.

Молекулярные жидкости включают самые разнообразные случаи как простых (таких, как бензол), так и ассоциированных жидкостей (например, вода или расплав SiO_2). Эти жидкости характеризуются ничтожной электропроводностью.

К ионным следует отнести жидкости, состоящие из ионов, способных к самостоятельному движению. Такими жидкостями являются расплавы типичных солей, таких, например, как галоиды щелочных металлов; они характеризуются большой ионной проводимостью.

К электронным жидкостям относятся расплавленные металлы, обладающие большой электронной проводимостью. Строение этих жидкостей можно представить себе аналогично строению кристаллических металлов в виде комплекса положительных ионов и «электронного газа». К этой же группе следует отнести и расплавы ряда соединений, обладающих электронной проводимостью (некоторые сульфиды и др.).

Эти три типа жидкостей являются предельными случаями. Реальные жидкости всегда содержат хотя бы небольшое количество частиц разных типов. Например, такая молекулярная жидкость, как вода, всегда содержит небольшое количество ионов H^+ и OH^- . В расплавленных металлах можно предполагать присутствие небольших количеств нейтральных атомов и т. д.

До настоящего времени, кроме этих крайних типов, большое внимание уделялось широко распространенным жидкостям, в которых, наряду с нейтральными молекулами, присутствует значительное количество ионов. Эти жидкости (электролиты) можно рассматривать как смеси ионных и молекулярных жидкостей. Таковы водные растворы многих солей и кислот, а также, возможно, и некоторые расплавы, например, расплавы силикатов, содержащих большое количество SiO_2 . Естественен вопрос: существуют ли другие жидкости, которые, подобно электролитам, также состоят из частиц различных типов? Т. е. существуют ли жидкости, в которых, наряду с нейтральными молекулами, имеются также и положительные ионы с характерными для металлов свободными электронами, или жидкости, содержащие одновременно частицы, характерные для ионных и электронных жидкостей.

Что касается взаимодействия молекулярных жидкостей с металлами, то при низких температурах (до $1000\text{--}1200^\circ$) оно в большинстве случаев ничтожно. Исключение составляют растворы щелочных и некоторых других металлов в жидком аммиаке, представляющие собой пример электронно-молекулярных жидкостей. Возможно, что при более высоких тем-

пературах могут образовываться и другие электронно-молекулярные жидкости, но каких-либо определенных данных для этого нет.

В настоящей статье обращается внимание на существование ионно-электронных жидкостей.

Согласно нашим экспериментальным исследованиям над сульфидно-силикатными системами, возможен непрерывный переход от чистого расплавленного железа к чистому расплаву силикатов закиси железа.

Действительно, прибавляя к жидкому железу серу, можно постепенно перевести его в расплав сернистого железа (в системе Fe — FeS существует только одна жидкая фаза). Добавляя к последнему вюстит (FeO), получаем расплав, способный растворять силикаты. Увеличивая постепенно содержание FeO и SiO₂ в этих расплавах, перейдем к чистому расплаву силикатов закиси железа, являющемуся типичной ионной жидкостью (см. диаграмму системы FeS — FeO — SiO₂ (1)).

Весь этот переход совершается непрерывно без образования второй жидкой фазы, и следовательно, также непрерывно совершается переход от типичной электронной жидкости к ионной. Тогда должна существовать такая область концентраций, в которой жидкость, наряду с металлическими свойствами (например, электронами проводимости), будет обладать также и ионными свойствами.

Непрерывный ряд жидких смесей FeS + FeO можно рассматривать как пример ионно-электронных жидкостей. Крайние члены этого ряда FeS и FeO являются чистыми (или, правильнее, почти чистыми*) электронной и ионной жидкостью, соответственно; промежуточные члены этого ряда обладают свойствами обоих видов жидкостей одновременно. Прямым и безупречным доказательством этого было бы измерение характера электропроводности этих расплавов, что до настоящего времени не сделано, так как такого рода измерения крайне затруднены. Вообще до настоящего времени не разработаны методы изучения этих жидкостей, так как не известны сосуды, в которых можно было бы вести исследование, не загрязняя жидкости посторонними примесями.

Для характеристики металлических и ионных свойств может быть, по нашему мнению, использована способность этих жидкостей растворять металлы или ионы. При этом большой доле металлических свойств жидкости будет соответствовать и большая растворимость в ней металла. Точно так же большая способность растворять ионы будет соответствовать большей ионной природе жидкостей.

Для нашего примера — жидкостных смесей FeS + FeO — можно воспользоваться растворимостью в них металлического железа для характеристики металлических свойств, и растворимостью SiO₂ для характеристики ионных свойств.

В последнем случае ионы O²⁻, присутствующие в смеси FeS — FeO, взаимодействуют с SiO₂ с образованием иона SiO₄⁴⁻ — SiO₂ + 2O²⁻ → SiO₄⁴⁻, которые и переходят в раствор. Можно также говорить о растворимости фаялита (FeSiO₄) в сульфидно-окисной жидкости.

На графике рис. 1 приведены результаты измерения растворимости Fe при 1290° и SiO₂ при 1200°, полученных частью плавлением смесей FeO + FeS в тиглях из соответствующих материалов (SiO₂ или Fe), частью методом фильтрования при высоких температурах (2).

Характерно быстрое уменьшение растворимости Fe и увеличение растворимости SiO₂ с ростом концентрации FeO в жидкостной смеси. Отрицательная растворимость Fe в расплавах, богатых FeO, соответствует тому факту, что расплавы FeO, находящиеся в равновесии с твердым железом, всегда содержат недостаток последнего по сравнению со стехиометрической формулой.

* Повидимому, в расплавленном FeS уже имеется заметная доля ионных свойств, точно так же как в расплавленном вюстите (FeO) можно предполагать наличие некоторой доли электронной проводимости.

Большой интерес представляет область *A* на графике, в которой находятся жидкости, способные растворять большие количества как металла, так и ионов. У жидкостей, расположенных в этой области, двойственная ионно-электронная природа выступает наиболее отчетливо. С ростом

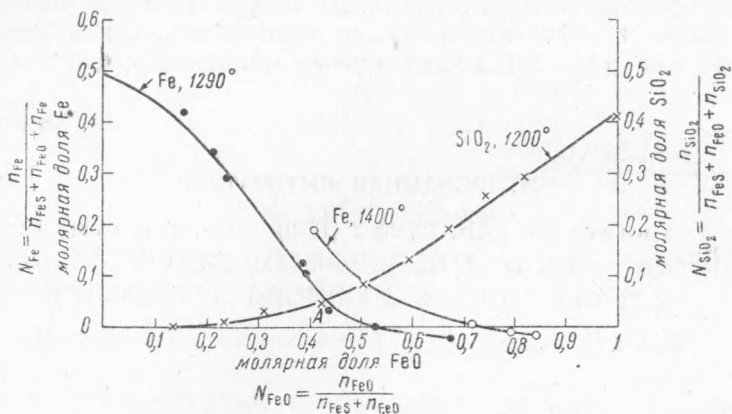


Рис. 1

температуры растворимость Fe и SiO₂ возрастает и область *A* расширяется. Вопрос о возможности одновременного растворения Fe и SiO₂ количественно нами еще не изучался. Однако существование растворов, содержащих одновременно значительные количества металла и силиката, несомненно.

На рис. 2 приведена микрофотография шлифа закристаллизовавшегося расплава, из которого выделилось металлическое железо (светлые выделения, расположенные в виде креста), вюстит — FeO (более темные округлые выделения), фаялит — Fe₂SiO₄ (мелкие темные кристаллы, напоминающие иероглифы) и, наконец, пирротин, вошедший в эвтектику.



Рис. 2

Расплав получен сплавлением Fe, FeS, FeO и Fe₂SiO₄ в железном тигле в атмосфере азота при 1300°.

Сопоставим приведенное выше с некоторыми другими фактами. Явление растворимости металлов в расплавленных солях известно уже давно («металлический туман»). Сведений о природе этого явления очень мало. Существовало предположение о коллоидном характере этого явления (пирозоли). Более правдоподобно для некоторых случаев предположение об образовании соединений металлов низкой валентности (например, субгалюиды — CaCl и т. д.). Нам кажется, что явление металлического тумана во многих случаях может быть объяснено простым растворением металла в ионном расплаве с образованием ионно-электронной жидкости. Следует отметить большую агрессивность ионно-электронных жидкостей, из-за которой невозможно применение (за редким исключением) как металлических, так и керамических тиглей: и те и другие не являются инертными. Это одна из важнейших причин, по которой свойства ионно-электронных жидкостей остаются до настоящего времени мало изученными. Достаточно просмотреть хотя бы данные по равнове-

сиям в системах, содержащих такие окислы, как Na_2O , K_2O , PbO , Si_2O и т. д., чтобы заметить, как экспериментаторы избегают исследования тех составов, в которых эти окислы присутствуют в больших количествах, ссылаясь при этом на разъедание тиглей (в том числе и платиновых).

Можно предположить, что расплавы этих, а также и многих других окислов являются ионно-электронными жидкостями, для изучения которых необходима разработка специальных методов исследования.

Поступило
6 XII 1949

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Я. И. Ольшанский, ДАН, 70, № 2 (1950). ² Я. И. Ольшанский, ДАН, 70, № 1 (1950).