

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Я. И. ОЛЬШАНСКИЙ

**РАВНОВЕСИЕ ДВУХ НЕСМЕШИВАЮЩИХСЯ ЖИДКОСТЕЙ
В СИЛИКАТНЫХ СИСТЕМАХ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ**

(Представлено академиком Д. С. Белянкиным 11 XI 1950)

Области гетерогенного равновесия двух жидкостей в силикатных системах до настоящего времени не определены ни для одного случая. Д. В. Грейг ⁽¹⁾, открывший явление образования несмешивающихся жидкостей в расплавах систем $\text{SiO}_2 - \text{CaO}$, $\text{SiO}_2 - \text{MgO}$, $\text{SiO}_2 - \text{SrO}$, $\text{SiO}_2 - \text{FeO}$ и др., мог определить только границы области расслоения при температурах около 1700° и показать для двух случаев, что с возрастанием температуры взаимная растворимость двух жидких фаз увеличивается. Ограниченный, однако, в своих экспериментальных исследованиях температурой плавления платиновых тиглей, он не мог исследовать всю область расслоения в жидком состоянии, лежащую при более высоких температурах.

Между тем, определение бинодальных кривых, ограничивающих область несмесимости жидких фаз, представляет существенный интерес как с точки зрения завершения построения диаграмм состояния важнейших силикатных систем, так и в связи с теоретическими представлениями о природе силикатных расплавов. С явлением образования несмешивающихся жидкостей в силикатных системах связана также гипотеза о двух магмах, давших начало кислым и основным горным породам.

Теория силикатных расплавов интенсивно разрабатывается в последнее время советскими учеными. Для затрагиваемого в настоящем исследовании вопроса в особенности ценными являются представления О. А. Есина ⁽²⁾, согласно которому расплавленные силикаты можно рассматривать как микрогетерогенные электролиты.

Микрогетерогенность возникает вследствие различия в энергии взаимодействия разных ионов. В электролите, состоящем из нескольких видов ионов, образуются микрообласти, в которых находятся главным образом наиболее энергично взаимодействующие ионы. Тем самым слабо взаимодействующие ионы вытесняются из другие микрообласти.

При достаточно большой разности энергий взаимодействия различных ионных пар микрогетерогенные области могут увеличиться настолько, что в пределах некоторых концентраций наступает микрорасслоение жидкости на две фазы. После опубликования работы О. А. Есина сходные идеи были высказаны Бартом и Розенквистом ⁽³⁾. Представления последних авторов, однако, существенно (хотя, быть может, на первый взгляд и неотчетливо) отличаются от теории Есина.

Барт и Розенквист считают силикатные расплавы сильно полимеризованными жидкостями и предполагают, что те из них, в которых расслоение не наблюдается вплоть до температуры плавления чистого SiO_2

(1715°), будут образовывать две несмешивающиеся жидкости при более высоких температурах. По представлениям этих авторов, такое расслоение должно наблюдаться, например, в системе $\text{SiO}_2 - \text{BaO}$ (в которой до 1740° расслоения нет), если нагреть расплав выше 1740°.

Согласно теории О. А. Есина, расслоение расплава на две несмешивающиеся жидкости в таких случаях невозможно, так как с ростом температуры ожидать увеличения микрогетерогенности расплава нет оснований.

В связи с этим интересно было исследовать также и поведение смесей $\text{SiO}_2 + \text{BaO}$ при высоких температурах.

Для определения границ области расслоения в жидкой фазе при высоких температурах была использована следующая экспериментальная методика.

Тщательно истертые смеси $\text{SiO}_2 + \text{Ca}_2\text{SiO}_4$, $\text{SiO}_2 + \text{Mg}_2\text{SiO}_4$, $\text{SiO}_2 +$

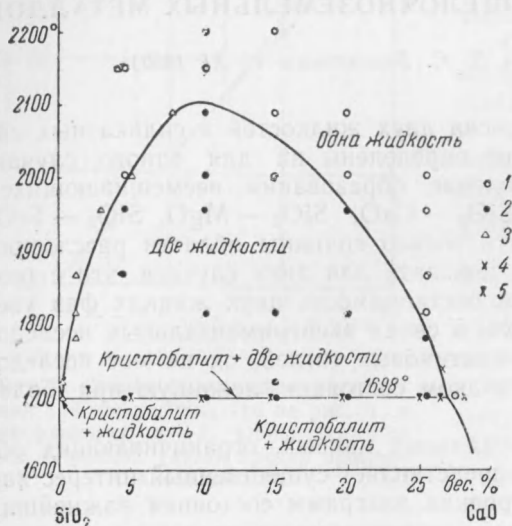


Рис. 1. 1 — одна жидкость, 2 — две жидкости, 3 — составы стекол, найденные интерполяцией по коэффициенту преломления, 4 — одна жидкость по Грейгу, 5 — две жидкости по Грейгу

$[\text{SrO}]$, $\text{SiO}_2 + \text{BaO}$ плавилась в электрической печи с молибденовым нагревателем в атмосфере водорода. Смеси $\text{SiO}_2 + \text{BaO}$ и $\text{SiO}_2 + \text{SrO}$ предварительно прессовались в таблетки и обжигались в течение 7—8 час. при 1400° в силиковой печи. Так как во всех смесях содержалось большое количество SiO_2 , то этого времени было достаточно, чтобы в препаратах не содержалось свободных SrO или BaO (а также SrCO_3 и BaCO_3), присутствие которых вследствие большой гигроскопичности их было нежелательным. Для плавков при высоких температурах использовались либо маленькие молибденовые тигельки, либо молибденовые блоки, снабженные несколькими отверстиями, в которые помещались исследуе-

мые смеси, что позволяло одновременно нагревать несколько проб. Молибденовый тигель или блок при нагревании помещался в модель абсолютно черного тела. Температура измерялась оптическим пирометром.

Выдержка при высокой температуре длилась обычно от 3 до 20 мин., после чего печь выключалась и тигель с препаратом остывал вместе с печью. Так как применявшаяся молибденовая печь обладала ничтожной тепловой инерцией, то скорость охлаждения, в особенности при высоких температурах, была вполне достаточна для резкой закалки препарата (200—300° в сек.). После охлаждения тигли распиливались и содержимое их подвергалось микроскопическому исследованию в иммерсионных препаратах.

В тех случаях, когда наступало образование двух несмешивающихся жидкостей, микроскопическая картина препаратов полностью совпадала с описанием, приведенным в работе Грейга. Расплавы, состоящие из двух жидкостей, образовывали два стекла с различными коэффициентами преломления. В особенности характерны шарообразные включения сильно преломляющего стекла в слабо преломляющем. Точно так же были подтверждены и границы области несмесимости систем

$\text{SiO}_2 - \text{CaO}$, $\text{SiO}_2 - \text{MgO}$ при температуре 1700° , приведенные в этой работе. Образование двух жидких фаз при нагревании смесей $\text{SiO}_2 + \text{CaO}$ и $\text{SiO}_2 + \text{MgO}$ происходит очень резко при 1700° , и эта точка использовалась нами, согласно предложению Грейга, для проверки оптического пирометра. При повышении температуры взаимная растворимость жидкостей возрастает и может наступить полная гомогенизация расплава. Тогда в препаратах обнаруживалось только одно стекло. Стекла, содержавшие много SiO_2 , были чистыми и состав их приблизительно мог быть определен по коэффициенту преломления. Стекла, содержавшие менее 85–90% SiO_2 , всегда успевали частично закристаллизоваться (кристобалит), и коэффициент преломления их не определялся.

При нагревании окисных смесей в атмосфере водорода происходит довольно быстрое испарение компонентов шихты. Присутствие водорода ускоряет испарение вследствие восстановления окислов. Это обстоятельство не исключило, однако, возможности экспериментирования, потому что, как показала специальная проверка, изменение состава шихты, происходящее вследствие неодина-

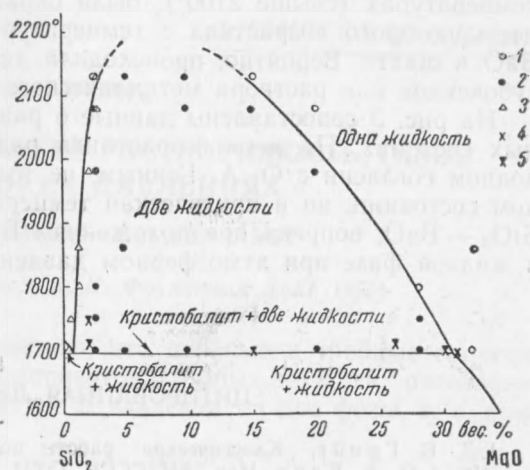


Рис. 2. Обозначения те же, что на рис. 1

ковой скорости испарения различных компонентов, ограничивается верхними слоями расплава. Нижние, удаленные от поверхности части расплава остаются практически неизменными. Объясняется это очень большой вязкостью жидкостей, содержащих большое количество SiO_2 , диффузия в которых протекает медленно, а конвекционное перемешивание практически отсутствует. С увеличением содержания CaO или MgO в шихте и ростом

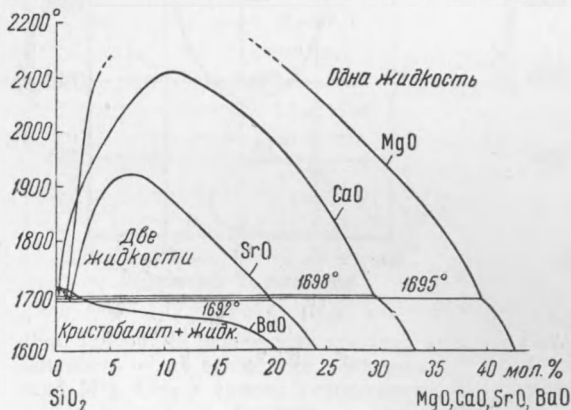


Рис. 3

температуры плавки изменение состава становится все более значительным. Тем не менее, используя для микроскопического изучения в иммерсионных препаратах только нижние части остывшего расплава, без большой ошибки (не более 1–2%) можно считать состав неизменным.

Результаты плавок в системе $\text{SiO}_2 - \text{CaO}$ представлены на рис. 1, из которого видно, что критическая температура растворимости лежит при 2110° и 10% CaO .

При исследовании системы $\text{SiO}_2 - \text{MgO}$ (рис. 2) критическая точка достигнута не была. Она лежит не намного выше 2200° . При этих температурах испарение шихты шло слишком быстро.

Несколько плавок было проведено со смесями SiO_2 — SrO . Критическая точка растворимости в этой системе лежит около 1900° .

Область предполагавшегося расслоения в системе BaO — SiO_2 была изучена систематически от 1800 до 2570° . До 2165° плавки велись в молибденовой печи. От 2100 до 2570° нагревание шихты производилось методом падающей крупинки ⁽⁴⁾. Признаков образования несмешивающихся жидкостей обнаружено не было. Стекла, нагревавшиеся при высоких температурах (свыше 2100°), были окрашены в желтый цвет, интенсивность которого возрастала с температурой и увеличением содержания BaO в шихте. Вероятно, происходила диссоциация BaO с образованием субоксидов или раствора металлического Ba в силикатном расплаве.

На рис. 3 сопоставлены данные о равновесии жидких фаз в силикатных системах. По мере возрастания радиуса катиона уменьшается, в полном согласии с О. А. Есиным, не только разрыв смесимости в жидком состоянии, но и критическая температура растворимости. В системе SiO_2 — BaO , вопреки предположениям Барта и Розенквиста, расслоения в жидкой фазе при атмосферном давлении не наблюдалось.

Поступило
11 XI 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Д. В. Грейг, Классические работы по физико-химии силикатов, Л., 1937, стр. 125. ² О. А. Есин, Изв. АН СССР, ОХН, № 6, 561 (1948). ³ T. F. W. Barth and T. Rosenqvist, Am. Journ Sci., 247 [5], 316 (1949). ⁴ Я. И. Ольшанский, ДАН, 59, № 6 (1948).