

Я. И. ОЛЬШАНСКИЙ

## О ПРИРОДЕ ЖЕЛЕЗИСТЫХ СИЛИКАТНЫХ РАСПЛАВОВ И РАСТВОРОВ FeS В НИХ

(Представлено академиком Д. С. Белянкиным 21 VIII 1951)

Сернистое железо в значительных количествах растворяется в расплавах, состоящих из  $\text{FeO} + \text{SiO}_2$ . Согласно диаграмме системы  $\text{FeS} - \text{FeO} - \text{SiO}_2$  <sup>(1)</sup>, растворение FeS в таких расплавах может сопровождаться одновременной кристаллизацией  $\text{SiO}_2$ , в результате чего относительное содержание FeO в них увеличивается. Расплавы, содержащие достаточно большое количество FeO, смешиваются с жидким FeS во всех отношениях и при больших концентрациях последнего могут растворять металлическое железо. Эти наблюдения позволили высказать предположение о существовании ионно-электронных жидкостей <sup>(2)</sup>. В настоящем сообщении приводятся факты, для объяснения которых необходимо дальнейшее развитие этих предположений.

При изучении влияния различных добавок к силикатным расплавам было выяснено, что замена части FeO на CaO приводит к уменьшению растворимости FeS. Подобное же влияние CaO на растворимость медного штейна (30%  $\text{Cu}_2\text{S}$ ) наблюдал В. А. Ванюков <sup>(3)</sup>. Эти результаты противоречат представлениям о ионной природе железистых силикатных расплавов. Поэтому они вначале казались сомнительными и проверялись нами несколькими способами.

Плавки в железных тиглях дали результаты, представленные на рис. 1,а. Содержание сульфида в силикатной фазе определялось химическим анализом верхнего слоя в тигле, образовавшегося в результате плавки сульфидно-силикатных смесей. Проверка с помощью поверхностного течения сульфидного расплава <sup>(4)</sup> показала, что химический анализ расплава, быстро остывшего в наших условиях, дает достаточно точные данные о концентрации FeS при высоких температурах.

Результаты плавки в кварцевых и корундовых тиглях, представленные на рис. 1,б и 2, дали возможность исследовать растворимость FeS, не содержащего значительного избытка Fe.

Результаты, полученные в корундовых тиглях, были проверены, кроме того, опытами, в которых слои анализировались не после совместного охлаждения их в тигле, а пробы силикатной фазы отбирались при высоких температурах\*.

Замена части  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  на  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  (до 15%) не вызывает значительного изменения растворимости FeS. Исследовать влияние больших количеств  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  не представлялось возможным потому, что присутствие его резко повышает температуру плавления шихты. Тем не менее, боль-

\* Все плавки и другие операции с расплавами велись в атмосфере азота, очищенного от следов кислорода сплавом  $\text{Na} + \text{K}$  при 170°.

шое различие во влиянии добавок CaO и MgO можно было установить совершенно отчетливо. Добавки Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> снижают растворимость FeS, что хорошо объясняется кислотными свойствами первого.

Что касается CaO, то вызываемое им уменьшение расплаваемости FeS не может быть объяснено, исходя из представлений о железистых силикатных расплавах как о чисто ионных жидкостях. Действительно, если принять, что замена FeO на CaO меняет только количество Fe<sup>2+</sup> и Ca<sup>2+</sup>, то увеличение концентрации последнего должно увеличить растворимость FeS. Как показывают расчеты\*, увеличение растворимости должно было бы наблюдаться также, если принять, что замена FeO на CaO приводит к уменьшению концентрации ионов O<sup>2-</sup> в расплаве. Считая даже, что диссоциация силикатов кальция происходит только по схеме

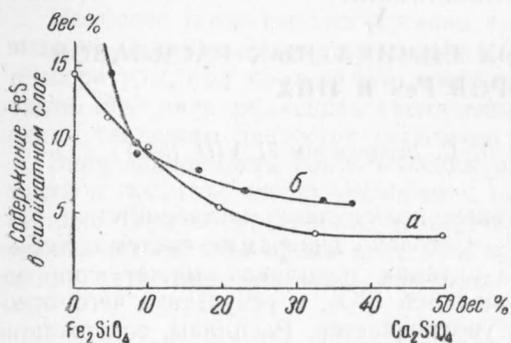


Рис. 1. Содержание FeS в силикатной фазе. а — плавки в железных тиглях при 1290°; б — плавки в кварцевых тиглях при 1240°

Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> = 2Ca<sup>2+</sup> + SiO<sub>4</sub><sup>4-</sup>, а силикатов железа только по схеме Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> = 2Fe<sup>2+</sup> + 2O<sup>2-</sup> + SiO<sub>2</sub>, получаем увеличение растворимости FeS в 1,5 раза при замене половины FeO на CaO. Фактически же в этом случае наблюдалось уменьшение растворимости в 4 раза.

Следует отметить, что расплавы FeO + SiO<sub>2</sub> имеют и другие замечательные особенности: электропроводность их аномально велика и резко снижается при замене FeO на CaO. О. А. Есин<sup>(5)</sup> подробно разобрал эти явления и пришел к выводу о том, что большое количество ионов O<sup>2-</sup>, предполагаемое в железисто-силикатных расплавах, не может объяснить высокую электропроводности их даже в том случае, если принять схемы диссоциации Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> и Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, приведенные выше. В связи с этим О. А. Есиным было высказано предположение об особом механизме электропроводности в этих расплавах, заключающемся в том, «что при ударе иона кислорода и внедрении его в один конец длинной цепи тетраэдров комплексного аниона на другом конце ее отщепляется новый ион O<sup>2-</sup>. Он продолжает движение первого, резко сократив обычный путь переноса электрического заряда в электролитах».

Таким образом, предположение о большом количестве ионов O<sup>2-</sup> в расплаве FeO + SiO<sub>2</sub> само по себе не объясняет ни аномально высокой проводимости этих расплавов, ни понижения растворимости FeS при добавлении CaO. Гипотеза О. А. Есина об особом механизме электропроводности также не достаточна, так как она не объясняет резкого снижения растворимости FeS при замене FeO на CaO в силикатном расплаве.

Представляется целесообразным предложить для обсуждения ниже следующее объяснение наблюдаемых явлений.

Расплавленное сернистое железо не может рассматриваться как совокупность ионов Fe<sup>2+</sup> и S<sup>2-</sup>. Известна большая электронная проводимость этой жидкости. Поэтому расплавленное FeS является жидкостью, в которой большое значение имеют металлические связи. Это подтверждается

\* По теории совершенных жидкостей (?):

$$a_{\text{FeS}} = \frac{n_{\text{Fe}^{2+}}}{n_{\text{Fe}^{2+}} + n_{\text{Ca}^{2+}}} \cdot \frac{n_{\text{S}^{2-}}}{n_{\text{S}^{2-}} + n_{\text{O}^{2-}} + n_{\text{SiO}_4^{4-}}}$$

где  $a_{\text{FeS}}$  — активность FeS,  $n_i$  — ионная доля  $i$  в расплаве.

также и полной взаимной сместимостью Fe и FeS в жидком состоянии. Расплавы окислов железа также не могут считаться чисто ионными жидкостями. Известно, что твердый магнетит обладает электронной проводимостью. Нет оснований предполагать поэтому, что расплавленный  $Fe_3O_4$  имеет только ионную проводимость. Наоборот, кажется несомненным, что расплав  $Fe_3O_4$  должен обладать значительной электронной проводимостью. К сожалению, данных о прямом измерении электрохимических свойств этого расплава по литературным источникам обнаружить не удалось. Расплавы, приближающиеся по своему составу к FeO, также, вероятно, обладают значительной электронной проводимостью. В пользу последнего предположения говорят следующие факты. Расплавы FeO и  $Fe_3O_4$  смешиваются во всех отношениях. Электропроводность расплавленного FeO должна быть очень высокой. Это следует из резкого увеличения электропроводности расплавов FeO + SiO<sub>2</sub> при уменьшении содержания SiO<sub>2</sub> в них (5). Можно полагать, что в рассматриваемом ряде жидкостей Fe, FeS, FeO, FeO + SiO<sub>2</sub> происходит непрерывная замена металлических связей ионными (2). Поэтому воз-

можно допустить, наряду с ионной, также и электронную проводимость железистых силикатных расплавов.

Принимая представление о микрогетерогенности\* силикатных расплавов, следует предположить, что богатые FeO сиботаксические области в железистых силикатных расплавах образуются с участием металлических связей; они-то и обладают электронной проводимостью. Тогда естественно допустить, что частицы FeS, растворяющиеся в силикатном расплаве, входят в эти богатые FeO области, в образовании которых значительное участие принимают металлические связи. Такие микрообласти можно назвать ионно-электронными. По своей химической природе они ближе к расплавленному FeS, чем остальные части силикатного расплава. Чем больше FeO в расплаве, тем больший объем занимают благоприятные для растворения FeS ионно-электронные области. Этим можно объяснить большую растворимость FeS в расплавах, содержащих много FeO. По мере увеличения содержания SiO<sub>2</sub>, наоборот, все большие и большие количества FeO покидают ионно-электронные области и растворимость FeS уменьшается. Растворение FeS в расплаве FeO + SiO<sub>2</sub> усиливает значение металлических связей в ионно-электронных областях и тем самым уменьшает количество ионов SiO<sub>4</sub><sup>4-</sup>, которые могут в них размещаться. Это приводит к уменьшению растворимости SiO<sub>2</sub> в силикатных расплавах по мере прибавления к ним FeS (см. диаграмму FeS — FeO — SiO<sub>2</sub> (1)).

Прибавления в расплаву CaO благоприятствуют уменьшению объема ионно-электронных областей, так как присутствие Ca<sup>2+</sup> увеличивает ко-

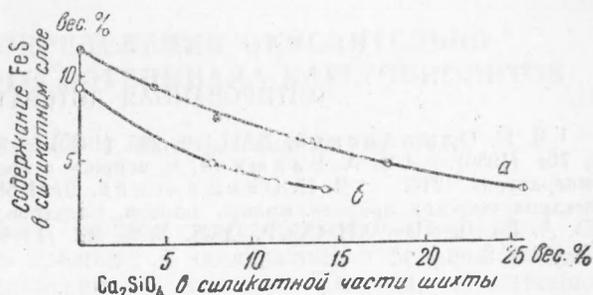


Рис. 2. Содержание FeS в силикатной фазе. Плавки в корундовых тиглях при 1240°. а — нуль абсциссы 87%  $Fe_2SiO_4$  + 13%  $Al_2O_3$ ; б — нуль абсциссы 83,3%  $Fe_2SiO_4$  + 16,7%  $Al_2O_3$

\* Микрогетерогенность жидкостей является проявлением ближнего порядка в них. Микрогетерогенность возникает потому, что наиболее энергично взаимодействующие частицы образуют микрообласти (сиботаксические группы), где они присутствуют в большем количестве, чем в остальном объеме. Менее энергично взаимодействующие частицы оказываются вытесненными в другие микрообласти. Теория микрогетерогенности в приложении к силикатным расплавам развита О. А. Есиным (6).

личество Fe, покидающего эти области. Это приводит к уменьшению растворимости FeS. Влияние ионов  $Mg^{2+}$  отличается, вероятно, тем, что они, благодаря близости ионных радиусов с  $Fe^{2+}$ , кроме того же воздействия, какое оказывает  $Ca^{2+}$ , могут и сами входить в состав микрообластей, богатых FeO. Тогда изменение растворимости не будет столь значительным.

Все вышеизложенное не исключает того, что некоторая часть ионов  $S^{2-}$  может находиться в чисто ионных (или ионно-молекулярных) областях расплава.

Предлагаемая гипотеза может быть проверена измерениями электропроводности железистых силикатных расплавов при замене в них части FeO на эквивалентное количество FeS.

Поступило  
27 VII 1951

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Я. И. Ольшанский, ДАН, 70, 245 (1949). <sup>2</sup> Я. И. Ольшанский, ДАН, 71, 701 (1950). <sup>3</sup> В. А. Ванюков, К вопросу о сродстве элементов при высоких температурах, 1916. <sup>4</sup> Я. И. Ольшанский, ДАН, 58, 2005 (1947). <sup>5</sup> О. А. Есин, Электролитическая природа жидких шлаков, Свердловск, 1946; ЖФХ, 21, 479 (1947). <sup>6</sup> О. А. Есин, Изв. АН СССР, ОХН, № 6, 561 (1948). <sup>7</sup> М. Темкин, ЖФХ, 20, 105 (1946).