

А. С. БЕРЕЖНОЙ, Л. И. КАРЯКИН и И. Е. ДУДАВСКИЙ

## О СИСТЕМЕ $\text{Cu}_2\text{O} - \text{SiO}_2$ И О СУЩЕСТВОВАНИИ БЕЗВОДНЫХ СИЛИКАТОВ МЕДИ

(Представлено академиком Д. С. Белянкиным 22 I 1952)

В настоящее время сколько-нибудь достоверные сведения о системе  $\text{Cu}_2\text{O} - \text{SiO}_2$  и безводных силикатах меди отсутствуют. В большинстве случаев цитируется устаревшая работа Отина (1), в результате которой указывалось 4 силиката закиси меди. Б. С. Швецов (2) отмечал, что при варке стекла образуется метасиликат окиси меди  $\text{CuSiO}_3$ . М. А. Абдеев (3) произвел несколько опытов сплавления  $\text{Cu}_2\text{O}$  и  $\text{SiO}_2$  и пришел к выводу, что существует только ортосиликат закиси меди; никаких констант этого соединения автор не привел. Среди природных минералов безводные силикаты меди неизвестны. В работах по петрографическому изучению шлаков медеплавильных печей (4, 5) и процессов износа динаса в них (6) не было констатировано образования простых силикатов меди.

В связи с указанными противоречиями были поставлены работы по изучению образования силикатов меди путем реакций в твердой фазе и при сплавлении в атмосфере воздуха. Исходными материалами служили химически чистые закись и окись меди и кварц (98,93%  $\text{SiO}_2$ ). Препараты изготовлялись путем обжига тщательно смешанных и спрессованных порошков с размерами зерен менее 0,1 мм. Продолжительность выдержки при максимальной температуре обжига 2 часа.

Полученные препараты исследовались с помощью микроскопического, рентгеновского и химического методов (растворение окислов меди в  $\text{NH}_4\text{OH}$ ). В дополнение к этому определялись кривые плавкости смесей  $\text{CuO} - \text{SiO}_2$  и  $\text{Cu}_2\text{O} - \text{SiO}_2$  в атмосфере воздуха.

Результаты исследования фазового состава некоторых обожженных смесей приведены в табл. 1.

Из этой таблицы следует, что образования силикатов меди констатировано не было. Оптические константы окислов меди (куприт, тенорит), кварца, тридимита и кристобалита были обычными. Межплоскостные расстояния, вычисленные из дебаеграмм, также практически не отличались от нормы. Новых линий обнаружено не было. Имело место значительное ослабление линий кварца на дебаеграммах препаратов, обожженных при температурах 600—1000°, что, возможно, указывает на наличие первых стадий реакций в твердой фазе — «покрывание» окислами меди кварца, но без образования определенного химического соединения. Окислы меди из таких препаратов полностью извлекались при обработке  $\text{NH}_4\text{OH}$ .

При сплавлении препаратов наблюдалось образование двух типов стекол: с малым содержанием  $\text{Cu}_2\text{O}$  и показателем светопреломления 1,481 (около 5%  $\text{Cu}_2\text{O}$ ) и бурого цвета с высоким светопреломлением — около 2,08 (приблизительно 60—65%  $\text{Cu}_2\text{O}$ ). Из микрофотографии рис. 1

Таблица 1

Фазы, найденные в обожженных смесях окислов меди и кварца

| Молекул. состав исходной смеси        | Т-ра обжига в ° | Фазы, найденные в обожженных смесях |     |       |             |          |        | Примечания  |
|---------------------------------------|-----------------|-------------------------------------|-----|-------|-------------|----------|--------|---|
|                                       |                 | Cu <sub>2</sub> O                   | CuO | кварц | кристобалит | тридимит | стекло |   |
| 2Cu <sub>2</sub> O + SiO <sub>2</sub> | 600             | +                                   | +   | +     | -           | -        | -      | -   |
|                                       | 800             | +                                   | +   | +     | -           | -        | -      | -   |
|                                       | 800             | -                                   | +   | +     | -           | -        | (+)    | Трехкратный обжиг с промежуточным измельчением препаратов. Стекло в мал. колич.   |
|                                       | 1000            | +                                   | +   | +     | (+)         | -        | -      | -   |
|                                       | 1200            | +                                   | (+) | (+)   | (+)         | +        | +      | Тенорита и кварца мало  |
|                                       | 1400            | +                                   | -   | (+)   | -           | -        | +      | Образец расплавлен в платиновом тигле и закален в воде. Кварц в очень мал. колич. |
|                                       |                 |                                     |     |       |             |          |        |   |
| Cu <sub>2</sub> O + SiO <sub>2</sub>  | 600             | +                                   | +   | +     | -           | -        | -      | -   |
|                                       | 800             | +                                   | +   | +     | -           | -        | -      | -   |
|                                       | 800             | -                                   | +   | +     | -           | -        | (+)    | Трехкратный обжиг с промежуточным измельчением препарата. Стекла мало             |
|                                       | 1000            | +                                   | +   | +     | -           | -        | +      | -   |
|                                       | 1200            | +                                   | (+) | -     | +           | +        | +      | Тенорит в мал. колич.   |
|                                       | 1400            | +                                   | (+) | -     | +           | +        | +      | Образец сплавлен в виде пирамидки. Тенорит в мал. колич.                          |
|                                       | 1600            | +                                   | -   | -     | +           | -        | +      | Образец расплавлен в платиновом тигле и закален в воде                            |
| 2CuO + SiO <sub>2</sub>               | 600             | (+)                                 | +   | +     | -           | -        | -      | Куприта мало  |
|                                       | 800             | (+)                                 | +   | +     | -           | -        | -      | То же   |
|                                       | 800             | -                                   | +   | +     | -           | -        | (+)    | Трехкратный обжиг с промежуточным измельчением препарата. Стекла мало             |
|                                       | 1000            | +                                   | +   | +     | (+)         | (+)      | -      | Тридимита и кристобалита мало   |
|                                       | 1200            | +                                   | (+) | -     | +           | +        | +      | Тенорит в мал. колич.   |
|                                       | 1400            | +                                   | (+) | -     | +           | +        | +      | То же   |
| CuO + SiO <sub>2</sub>                | 600             | (+)                                 | +   | +     | -           | -        | -      | Куприта мало  |
|                                       | 800             | (+)                                 | +   | +     | -           | -        | -      | То же   |
|                                       | 800             | -                                   | +   | +     | -           | -        | (+)    | Трехкратный обжиг с промежуточным измельчением. Стекла мало                       |
|                                       | 1000            | +                                   | +   | +     | +           | +        | +      | -   |
|                                       | 1200            | +                                   | (+) | (+)   | +           | +        | +      | Тенорит в мал. колич., кварц тоже   |
|                                       | 1400            | +                                   | (+) | -     | +           | +        | +      | Тенорит в малых колич., кварца нет  |
|                                       |                 |                                     |     |       |             |          |        |   |

(на вклейке к стр. 398) видно, что эти два стекла не смешиваются. Из стекла с большим содержанием  $\text{Cu}_2\text{O}$  легко кристаллизуется куприт.

В системе  $\text{CuO} - \text{SiO}_2$  при быстром сплавлении препаратов удалось установить эвтектику, плавящуюся при  $1070^\circ$  и содержащую  $\text{CuO}$  около 7%.

Кривая плавкости системы  $\text{Cu}_2\text{O} - \text{SiO}_2$  приведена на рис. 2. Горизонтальная часть этой кривой, как показали эксперименты с другими системами (например,  $\text{MgO} - \text{SiO}_2$ ), соответствует области образования двух несмешивающихся расплавов, существование и область концентрации которых были найдены также и на основании микроскопических исследований сплавленных препаратов.

Обработка данных о плавкости и строении сплавленных препаратов позволяет предложить диаграмму состояния системы  $\text{Cu}_2\text{O} - \text{SiO}_2$ , приведенную на рис. 3.

Эта система характеризуется наличием одной эвтектики, плавящейся при температуре  $1060 \pm 10^\circ$ , и области образования двух несмешивающихся расплавов. Твердых растворов в этой системе не обнаружено. В этом отношении система  $\text{Cu}_2\text{O} - \text{SiO}_2$  приближается к силикатным системам окислов группы железа и цинка, но не окислов щелочных металлов.

Никаких химических соединений в системах  $\text{CuO} - \text{SiO}_2$  и  $\text{Cu}_2\text{O} - \text{SiO}_2$  обнаружено не было, что полностью согласуется с вышеотмеченными исследованиями шлаков медеплавильных печей и процессов износа динаса.

Сообщения о наличии безводных силикатов меди, таким образом, не подтверждаются. Результаты экспериментов показывают, что такие силикаты не существуют.

Всесоюзный научно-исследовательский институт огнеупоров

Поступило  
25 XII 1951

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> С. N. Otin, Metallurgia, 9, 92 (1912). <sup>2</sup> Б. С. Швецов, Введение в химию кремния, М., 1936, стр. 132. <sup>3</sup> М. А. Аблеев, Цветн. мет., № 3, 68 (1947). <sup>4</sup> Д. С. Белянкин и В. В. Лапин, Тр. Ин-та геол. наук, 58, сер. петрограф., № 1 (1941). <sup>5</sup> В. В. Лапин, там же, 77, 36 (1945). <sup>6</sup> Б. В. Иванов и А. И. Цветков, Тр. 3-го совещ. экспер. минерал. и петрографии, 1940, стр. 187.