

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

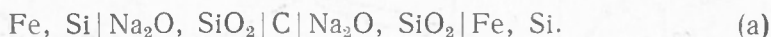
О. А. ЕСИН и Б. М. ЛЕПИНСКИХ

**ВЛИЯНИЕ КАТИОНОВ НА ПРОЧНОСТЬ АНИОНОВ
В РАСПЛАВЛЕННЫХ ШЛАКАХ**

(Представлено академиком И. П. Бардиным 26 XII 1953)

Ранее было установлено, что на изотерме электродвижущих сил, полученной ⁽¹⁾ для расплавов $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, имеются два перегиба, отвечающие соединениям Ca_2SiO_4 и CaSiO_3 (см. рис. 1, 1). Согласно диаграмме состояния системы $\text{CaO} - \text{SiO}_2$, более кислый силикат CaSi_2O_5 в жидком состоянии неустойчив.

Приведенные факты говорят о достаточной прочности анионов SiO_4^{4-} и $(\text{SiO}_3^{2-})_n$ при 1470° в присутствии катионов Ca^{2+} и о малой устойчивости в этих условиях комплекса $(\text{Si}_2\text{O}_5^{2-})_m$. Последний распадается на анионы $(\text{SiO}_3^{2-})_n$ и более сложные группы $(\text{SiO}_{2+x}^{2-x})_y$, образующие в конечном итоге новую жидкую фазу. Напротив, из диаграммы состояния системы $\text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2$ следует, что анионы $(\text{Si}_2\text{O}_5^{2-})_m$ устойчивы в присутствии катионов Na^+ , так же как и ионы $(\text{SiO}_3^{2-})_n$. Чтобы подтвердить это не только для температур линии ликвидуса, нами были измерены электродвижущие силы цепей:



Кремниевыми электродами в них служил ферросилиций заданного состава (43% Si), а кислородным — графит, контактирующий со шлаком и атмосферой печи. Один из электролитов содержал неизменный процент кремнезема (37% SiO_2), а у другого концентрация SiO_2 варьировала от 37 до 70%. Как и ранее ⁽¹⁾, величина электродвижущей силы такой цепи определяется лишь отношением активностей кремнезема:

$$E = \frac{RT}{4F} \ln \frac{a_{\text{SiO}_2}}{a_{\text{SiO}_2}^0} \quad (1)$$

Опыты проводились при температуре 1380° . Конструкция тигля и методика исследования были прежними ⁽¹⁾. В соответствии с ожиданиями, на изотерме электродвижущих сил (см. рис. 1, 2) отчетливо видны два перегиба, отвечающие стабильному существованию в расплаве анионов $(\text{Si}_2\text{O}_5^{2-})_m$ и $(\text{SiO}_3^{2-})_n$.

Аналогичные изломы имеются, по данным К. С. Евстропьева и Н. А. Торопова ⁽²⁾, на кривых плотности (1300°) и коэффициента A в температурной зависимости вязкости:

$$\lg \eta = A + \frac{B}{T^2} \quad (2)$$

(см. рис. 1, 3 и 4). Напротив, анионы $(\text{SiO}_3^{2-})_n$ и $(\text{Si}_2\text{O}_5^{2-})_m$, согласно диаграмме состояния системы $\text{FeO} - \text{SiO}_2$, совершенно неустойчивы в присутствии катионов Fe^{2+} , по крайней мере, в условиях линии ликвидуса. Для выяснения их прочности в расплаве изучались при 1380° электродвижущие силы элемента:



Концентрация FeO в одном из шлаков была 53,6%, а в другом изменялась от 55 до 90%. Содержание Fe_2O_3 колебалось от 0,8 до 5%. Electroдами служили плавная магnezия и стержни из технической чистого железа. Электродвижущая сила была функцией отношения активностей FeO :

$$E = \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{FeO}}}{a_{\text{FeO}}^0}. \quad (3)$$

Полученные результаты представлены на рис. 1, 5. На кривой отсутствуют четкие изломы, и только вблизи 23% SiO_2 намечается весьма слабый изгиб. Последний обнаружен при 25% SiO_2 и на кривой электропроводности этих расплавов при 1400° (3). Другими словами, при этих температурах в присутствии катионов Fe^{2+} не только неустойчивы ионы $(\text{Si}_2\text{O}_5^{2-})_m$ и $(\text{SiO}_3^{2-})_n$, но становится малопрочным и анион SiO_4^{4-} .

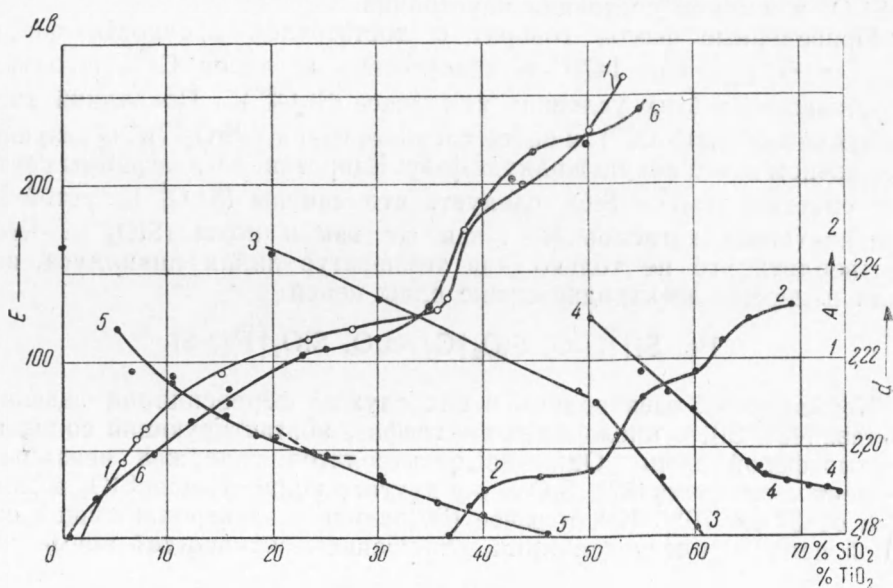


Рис. 1. Зависимость электродвижущей силы E от состава шлака (вес. % SiO_2 и TiO_2): 1 — $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$; 2 — $\text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2$; 5 — $\text{FeO} - \text{SiO}_2$; 6 — $\text{FeO} - \text{TiO}_2$; 3 — плотность d расплавов $\text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2$; 4 — коэффициент A в температурной зависимости вязкости расплавов $\text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2$

Иначе должны вести себя анионы TiO_4^{4-} и $(\text{TiO}_3^{2-})_n$. На их большую прочность указывает форма максимумов линии ликвидуса диаграммы состояния системы $\text{FeO} - \text{TiO}_2$ (4). Для проверки сказанного при температуре 1460° измерялись электродвижущие силы концентрационной цепи:

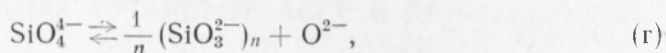


Состав одного из шлаков был постоянным (0,8% TiO_2), а содержание TiO_2 в другом изменялось от 0,8 до 55%. Как и следовало

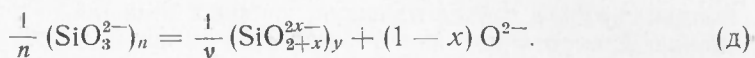
ожидать, на полученной изотерме электродвижущих сил (см. рис. 1, б), имеются два явных перегиба, отвечающие *o*- и *m*-титанитам железа. Другими словами, анионы TiO_4^{4-} и $(\text{TiO}_3^{2-})_n$ вполне устойчивы в присутствии катионов Fe^{2+} в расплавленных шлаках.

Изложенное является экспериментальной иллюстрацией влияния центрального (Si^{4+} и Ti^{4+}) и внешнего (Na^+ , Ca^{2+} и Fe^{2+}) катионов на прочность комплексных анионов в оксидных расплавах.

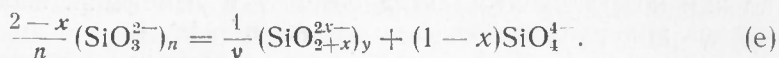
Возникает, однако, вопрос, почему менее устойчивым оказывается более сложный анион, хотя оторвать у него ион кислорода труднее, чем у более простого. Дело в том, что диссоциация ионов SiO_4^{4-} и $(\text{SiO}_3^{2-})_n$ осуществляется по-разному. В первом случае имеет место отщепление аниона кислорода



в то время как во втором процесс не протекает по схеме (д)



Здесь, в согласии с диаграммой состояния системы $\text{CaO} - \text{SiO}_2$, образуются не «свободные» ионы O^{2-} , а анионы SiO_4^{4-} :



Иначе говоря, затрата энергии на отщепление O^{2-} по реакции (д) частично компенсируется ее выигрышем от присоединения иона кислорода (реакция (г) в обратном направлении) к $(\text{SiO}_3^{2-})_n$. Поэтому диссоциация аниона метасиликата может осуществляться легче, чем аниона ортосиликата, а максимум на линии ликвидуса для Me_2SiO_4 может быть более острым, чем для MeSiO_3 .

Таблица 1

Зависимость электродвижущих сил E , коэффициентов активности γ и изменений изобарного потенциала при разбавлении $-\Delta g$ от состава

$\text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2, 1380^\circ$				$\text{FeO} - \text{SiO}_2, 1380^\circ$				$\text{FeO} - \text{TiO}_2, 1460^*$			
N_{SiO_2}	$E, \text{ мВ}$	γ_{SiO_2}	$-\Delta g, \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$	N_{FeO}	E	γ_{FeO}	$-\Delta g$	N_{FeO}	E	γ_{FeO}	$-\Delta g$
0,38	0	1	0	0,94	118	2,72	22775	0,99	0	1	0
0,39	18	1,30	1650	0,92	95	2,0	18335	0,97	22	0,73	4246
0,41	25	2,0	2300	0,87	87	1,88	16790	0,91	43	0,52	8300
0,46	31	2,15	2850	0,87	90	1,96	17370	0,88	65	0,38	12545
0,51	37	2,35	3400	0,82	70	1,59	13510	0,85	78	0,28	15050
0,53	58	4,33	5330	0,81	51	1,45	11390	0,79	102	0,20	19490
0,56	79	8,0	7260	0,79	58	1,39	11195	0,77	107	0,17	20650
0,61	91	10,6	8360	0,77	58	1,43	11195	0,72	114	0,16	22000
0,64	110	18,46	10110	0,72	49	1,36	9460	0,67	130	0,12	25090
0,66	122	25,97	11210	0,71	46	1,31	8880	0,62	190	0,05	36670
0,70	129	30,26	11850	0,66	35	1,21	6755	0,60	203	0,046	39170
				0,65	32	1,11	6175	0,58	220	0,03	42460
				0,60	20	1,07	3860	0,53	225	0,027	43425
				0,55	12,5	1,05	2410	0,47	242	0,020	46700
				0,49	0	1	0				

Константы равновесия реакций (г), (д) и (е) связаны друг с другом уравнением:

$$k_e = \frac{k_d}{k_r^{(1-x)}} \quad (4)$$

Выделение почти чистого SiO_2 в системе $\text{CaO} - \text{SiO}_2$ начинается до состава, отвечающего $\text{Ca} \cdot \text{Si}_2\text{O}_5$. Поэтому $x \ll 1$, и им можно пренебречь. Величина k_r должна быть также меньше единицы*, так как соединение Ca_2SiO_4 достаточно прочно. Но $k_d < k_r$, т. е. и $k_d < 1$. Кроме того, k_d не может слишком сильно отличаться от k_r (разрыв родственных связей) и удовлетворяет, повидимому, неравенству

$$k_r > k_d > k_r^2 \quad (5)$$

Отсюда

$$k_e \cong \frac{k_d}{k_r} > \frac{k_r^2}{k_r} \quad (6)$$

или

$$k_e > k_r \quad (7)$$

Следовательно, константа диссоциации аниона SiO_4^{4-} может быть меньше, чем для иона $(\text{SiO}_3^{2-})_n$.

Значения измеренных электродвижущих сил E , а также рассчитанных по ним коэффициентов активностей γ и изменений изобарных потенциалов при разбавлении Δg собраны в табл. 1.

Институт химии и металлургии
Уральского филиала Академии наук СССР

Поступило
25 XII 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ О. А. Есин, Л. К. Гаврилов, Б. М. Лепинских, ДАН, 88, 713 (1953).
² К. С. Евстропьев, Н. А. Торопов, Химия кремния и физическая химия силикатов, 1950, стр. 306—308. ³ В. Фишер, Г. Энде, Проблемы совр. металлургии, № 6, 11 (1952). ⁴ J. Grieve, J. White, J. Roy. Techn. Coll. (Glasgow), 4, 444 (1939). ⁵ О. А. Есин, ЖФХ, 21, 479 (1947).

* Как показывают приближенные расчеты (⁵), значение k_r остается правильной дробью даже для Fe_2SiO_4 в точке плавления.