Доклады Академии наук СССР
1955. Том 101, № 3

ХИМИЯ

А. Г. БЕРГМАН, А. К. НЕСТЕРОВА и Н. А. БЫЧКОВА

ПРИМЕНЕНИЕ ВИЗУАЛЬНО-ПОЛИТЕРМИЧЕСКОГО МЕТОДА К ИЗУЧЕНИЮ СИЛИКАТНЫХ СИСТЕМ

(Представлено академиком Г. Г. Уразовым 24 VI 1954)

Исследование диаграмм плавкости силикатных систем представляет большие трудности вследствие тугоплавкости, большой вязкости, склонности к стеклообразованию этих систем.

Наиболее точные данные получены методом закалки и отжига, являющимся до настоящего времени основным, наиболее распространенным методом исследования силикатных систем. Анализ большого литературного материала показывает, однако, что существующие методы нередко не дают однозначных результатов, что говорит о недостаточной точности этих методов, очень трудоемких и требующих длительного времени на постановку эксперимента и его применение.

В химии расплавленных солей очень плодотворным оказался визуально-политермический метод, при помощи которого накоплен богатейший экспериментальный материал. Этим методом изучены также системы, в состав которых входят тетрабораты ([1]) и метафосфаты ([2]), обладающие, подобно силикатам, большой вязкостью, склонностью к переохлаждению и образованию стекол.

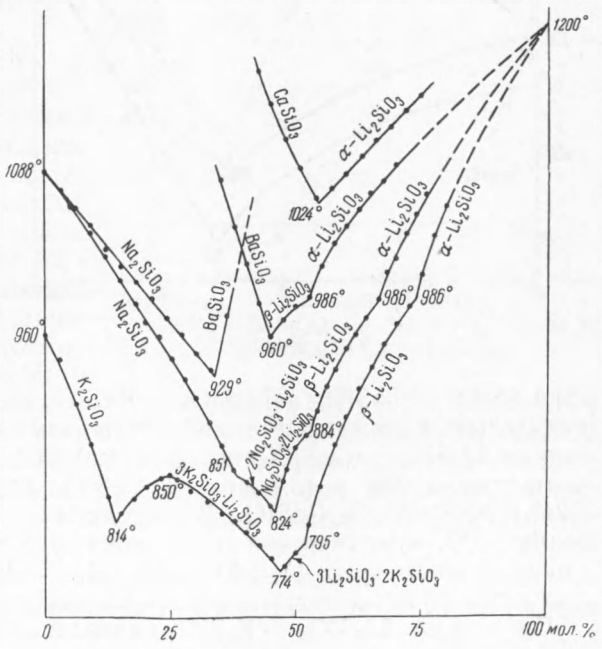


Рис. 1

Для изучения двойных силикатных и силикатно-солевых систем нами впервые был применен визуально-политермический метод, преимуществом которого является его простота, несложность установки, быстрота исследования, а также высокая чувствительность. В отношении силикатных систем особенно ценны возможности для достижения наиболее точных результатов — очень медленное нагревание и охлаждение при энергичном перемешивании расплава, внесение затравки, многократное определение каждой точки как по появлению, так и по исчезновению кристаллов до максимального сближения температур появления и исчезновения кристаллов.

Доказательством большей точности визуально-политермического метода могут служить уточнения, внесенные нами в ряд двойных силикатных систем, ранее изученных другими авторами.

Система Li_2SiO_3 — Na_2SiO_3, по данным Уоллеса (3), изучавшего методом кривых охлаждения, образует непрерывные твердые растворы; по данным Крачека (4), применявшего метод закалки и отжига, образуется инконгруентное соединение $Li_2SiO_2 \cdot Na_2SiO_3$.

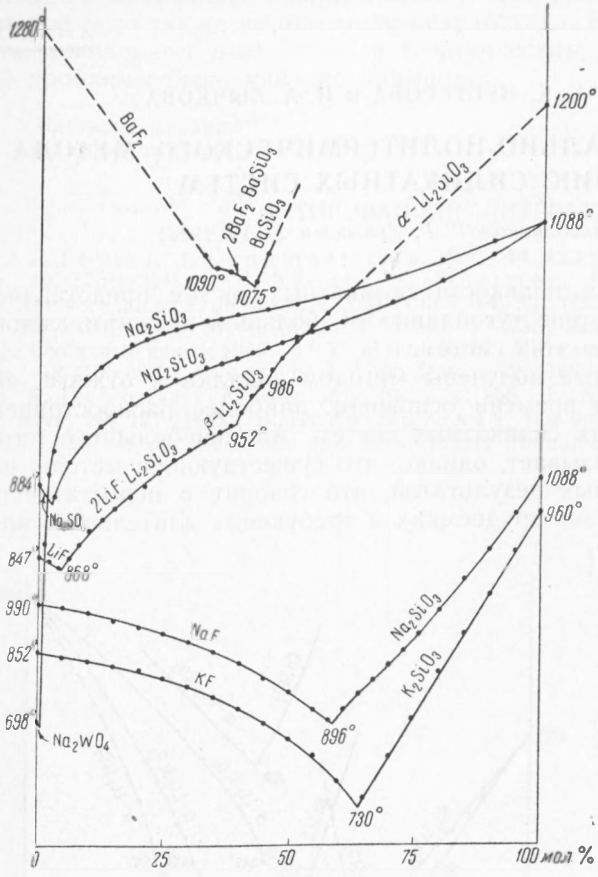


Рис. 2

По нашим данным (рис. 1), образуется два инконгруентных соединения предполагаемого состава $Li_2SiO_3 \cdot 2Na_2SiO_3$ и $2Li_2SiO_3 \cdot Na_2SiO_3$. Кроме того, обнаружено полиморфное превращение силиката лития при 986°, прослеженное нами в ряде взаимных систем. Указанные соединения имеют самостоятельные поля кристаллизации внутри изученной нами взаимной системы Li, Na || F, SiO_3.

Система Na_2SiO_3—$BaSiO_3$ (рис. 1); по данным К. Г. Куманина, эвтектика соответствует 45 мол. % $BaSiO_3$ и температуре около 800°. По нашим данным, эвтектика при 45 мол. % $BaSiO_3$ и 929°.

Двойные системы Li_2SiO_3 — $CaSiO_3$ и Li_2SiO_3 — $BaSiO_3$. Термографический метод дал значительно заниженные температуры для эвтектических точек. Так, в системе Li_2SiO_3 — $CaSiO_3$, по данным Уоллеса (3), эвтектической точке соответствует 979° и 43,7 мол. % $CaSiO_3$; по нашим данным (рис. 1), 1024° и 45,5 мол. % $CaSiO_3$. В системе же Li_2SiO_3 — $BaSiO_3$, по данным Уоллеса (3), эвтектическая точка лежит при 877° и 57 мол. % $BaSiO_3$; по нашим данным (рис. 1), 960° и 55 мол. % $BaSiO_3$. Для силиката лития также обнаружено полиморфное превращение при 986 (рис. 1).

Система Li_2SiO_3 — K_2SiO_3 оказалась наиболее трудной вследствие большой вязкости. Уоллесом (3) эта система отмечена как не поддающаяся изучению термографическим методом. Нам удалось изучить эту систему визуально-политермическим методом благодаря возможности непрерывно перемешивать расплав, подбирать нужную скорость нагрева и охлаждения, длительно выдерживать расплав около температуры кристаллизации, находя ее постепенным сужением интервалов между появлением и исчезновением кристаллов.

В системе Li_2SiO_3 — K_2SiO_3 (рис. 1) обнаружено два соединения: конгруентно плавящееся при 850° $Li_2SiO_3 \cdot 3K_2SiO_3$ и инконгруентное предполагаемого состава $3Li_2SiO_3 \cdot 2K_2SiO_3$. Для силиката лития в этой

системе также имеется две ветви кристаллизации, соответствующие его α- и β-модификациям. Оба соединения и α- и β-модификации Li_2SiO_3 имеют самостоятельные поля кристаллизации внутри изученной нами взаимной системы Li, K || F, SiO_3.

Система Li_2F_2 — Li_2SiO_3 (рис. 2) изучена нами; обнаружено соединение предполагаемого состава $2LiF \cdot Li_2SiO_3$, плавящееся инконгруентно при 952°.

Система Na_2F_2 — Na_2SiO_3 (рис. 2) — эвтектика при 896° и 58,5 мол.% Na_2SiO_3; Бус и Старс ([5]) получили методом закалки 913° и 62,8 мол. % Na_2SiO_3 (в пересчете на равномолекулярные проценты Na_2F_2).

Системы Na_2SO_4 — Na_2SiO_3 и Na_2WO_4 — Na_2SiO_3 (рис. 2) были исследованы другими авторами методом кривых охлаждения. В последней системе, по данным ван-Клостера ([6]), имеется расслоение на две жидкие фазы. По нашим данным, расслоение в этой системе отсутствует, но на ветви кристаллизации силиката натрия в обеих системах имеется пологий участок, свидетельствующий о тенденции к достижению предельной взаимной растворимости в жидком состоянии.

Системы K_2F_2 — K_2SiO_3 и BaF_2 — $BaSiO_3$. Нами обнаружены: эвтектика при 730° в системе K_2F_2 — K_2SiO_3 и инконгруентное соединение предполагаемого состава $2BaF_2 \cdot BaSiO_3$ в системе BaF_2 — $BaSiO_3$, изученной нами только в области составов от 32,5 до 45 мол. % $BaSiO_3$ вследствие тугоплавкости системы. Соединение $2BaF_2 \cdot BaSiO_3$ имеет самостоятельные поля кристаллизации в двух изученных нами взаимных системах Li, Ba||F, SiO_3 и Na, Ba||F, SiO_3.

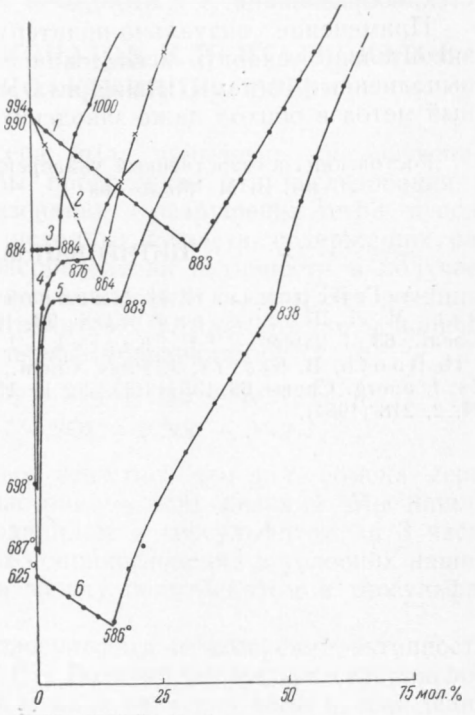


Рис. 3. *1* — Na_2F_2 — $BaSiO_3$; *2* — $Na_4P_2O_7$ — $(BaSiO_3)_2$; *3* — Na_2SO_4 — $BaSiO_3$; *4* — Na_2WO_4 — $BaSiO_3$; *5* — Na_2MoO_4 — $BaSiO_3$; *6* — $(Na_2VO_3)_2$ — $BaSiO_3$

Диагональные сечения: $BaSiO_3$ — Na_2F_2, $Na_4P_2O_7$, Na_2SO_4, Na_2WO_4, Na_2MoO_4, $NaVO_3$. С целью выяснения взаимодействия силиката бария с различными расплавленными солями был изучен ряд диагональных сечений взаимных систем с участием силиката бария и других солей (рис. 3). Это исследование представляет особый интерес для сравнения свойств силиката и титаната бария. Растворимость последнего в расплавленных солях была довольно детально изучена И. Н. Беляевым и М. Л. Шолохович ([7]).

Изучение диагональных сечений с участием фторида, пирофосфата и метаванадата натрия и силиката бария показало, что силикат бария хорошо растворяется в указанных солях. Системы с молибдатом и вольфраматом натрия с силикатом бария характеризуются очень крутым подъемом ветви кристаллизации и наличием затем горизонтальных участков, возможно, отражающих расслоение. Полный характер этого взаимодействия может быть выяснен лишь путем детального изучения соответствующих взаимных систем. Сравнение с аналогичными системами с участием $BaTiO_3$ показывает сходство между $BaSiO_3$ и $BaTiO_3$ в их отношении к расплавленным солям. Растворимость как силиката, так и

титаната Ba в расплавленных солях в большей степени определяется характером анионов, чем характером катионов взаимодействующих солей.

Заключение. Приведенный экспериментальный материал показывает полную применимость визуально-политермического метода к изучению силикатных систем, особенно сравнительно хорошо кристаллизующихся. Визуально-политермическим методом трудно изучать системы, дающие устойчивые стекла, однако при помощи этого метода легко определяются границы области устойчивого, трудно разрешаемого стеклообразования.

Применение визуально-политермического метода позволит весьма значительно ускорить исследование силикатных систем, уточнить ранее выполненные системы и внедрить этот в высшей степени простой и точный метод в обиход даже заводских лабораторий.

Ростовский государственный университет
им. В. М. Молотова

Поступило
3 IV 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] А. Г. Бергман, И. Н. Никонова, ЖОХ, **12**, 449 (1942). [2] А. Г. Бергман, М. Л. Шолохович, ЖОХ, **23**, 1075 (1953). [3] R. Wallace, Zs. f. anorg. Chem., **63**, 1 (1909). [4] F. Kracek, J. Am. Chem. Soc., **61**, 8, 215 (1939). [5] H. Booth, B. Starrs, J. Phys. Chem., **35**, 3553 (1931). [6] H. S. van Klooster, Zs. f. anorg. Chem., **69**, 135 (1911). [7] И. Н. Беляев, М. Л. Шолохович, ЖОХ, **24**, 2, 218 (1954).