ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXIV, № 4, 1971

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.123.35+546.32+456.33+546.34

ДИАГРАММА ПЛАВКОСТИ СИСТЕМЫ Na_2SiO_3—K_2SiO_3—Li_2SiO_3

I. ДИАГРАММА ПЛАВКОСТИ СИСТЕМЫ Na_2SiO_3—Li_2SiO_3

Г. Г. БАБАЯН и Т. Р. ОЗМАНЯН

Ереванский государственный университет,
Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР (Ереван)

Поступило 29 I 1970

Методами термографического, кристаллооптического и рентгенографического анализов изучена система Na_2SiO_3—Li_2SiO_3. Построена ее диаграмма плавкости.
Рис. 2, табл. 2, библ. ссылок 5.

Литературные данные об указанной в заголовке системе противоречивы и не дают ясного представления о ее диаграмме плавкости.

В бинарной системе Na_2SiO_3—Li_2SiO_3, по данным Уоллеса [1], изучавшего ее методом кривых охлаждения, образуется непрерывный ряд твердых растворов.

Крачек и Мервин [2] (методом обжига и закалки) показали, что получается диаграмма плавкости с твердыми растворами I типа по классификации Розебома [3]. По данным этих авторов, в интервале составов от 39,5 до 43 вес. % Li_2SiO_3 образуется соединение $Na_2SiO_3 \cdot Li_2SiO_3$, которое плавится инконгруентно. На диаграмме отсутствует линия солидуса метасиликата лития.

Бергман, Нестерова и Бычкова [4], изучавшие эту систему визуально (политермический метод), указывают на образование двух инконгруентно плавящихся соединений с предполагаемыми составами: $Li_2SiO_3 \cdot 2Na_2SiO_3$; $2Li_2SiO_3 \cdot Na_2SiO_3$.

Экспериментальная часть

Для построения диаграммы плавкости системы $Na_2SiO_3 \cdot Li_2SiO_3$ были использованы метасиликат натрия, полученный путем обезвоживания при 600°, $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$ марки „ч. д. а." [5] и сухой метасиликат лития марки „ч.". Плавление проводилось в корундовых тиглях. Термограммы снимались на саморегистрирующем пирометре Курнакова. Запись велась при помощи платино-платинородиевой термопары.

Для построения диаграммы плавкости были исследованы 20 образцов (табл. 1), содержащих 0—100% Li_2SiO_3. По полученным термограммам была построена диаграмма плавкости, содержащая три поля кристаллизации (рис. 1). Первое отвечает выделению твердого раствора на основе Na_2SiO_3-α (до (41,5 мол. % Li_2SiO_3). Эвтектиче-

ская точка E отвечает совместной кристаллизации твердого раствора α и новой фазы (t=807° состав 41,5 мол. % Li_2SiO_3). Повышение концентрации Li_2SiO_3 до 50 мол. % приводит к образованию соединения $Na_2SiO_3 \cdot Li_2SiO_3$ или $NaLiSiO_3$. Поле кристаллизации этого соединения простирается от 41,5 до 56 мол. % Li_2SiO_3.

Таблица 1

Данные термического анализа системы Na_2SiO_3—Li_2SiO_3

Молек. отнош., %		Вес. отнош., %		Эффекты	
Na_2SiO_3	Li_2SiO_3	Na_2SiO_3	Li_2SiO_3	t_1, °C	t_2, °C
100	00	100,0	0	1089	—
95	05	96,2	3,8	1018	—
92	8	93,9	6,1	994	965
90	10	92,4	7,6	979	962
87	13	89,5	9,5	959	942
80	20	84,4	15,6	920	910
75	25	80,2	19,8	890	850
70	30	76,4	23,6	880	820
65	35	71,2	28,8	850	—
60	40	66,7	33,3	817	—
55	45	60,2	39,8	828	809
50	50	56,3	43,7	832	—
45	55	52,4	47,6	828	—
40	60	47,3	52,7	825	838
35	65	43,3	56,6	960	822
30	70	36,6	63,4	982	800
25	75	31,0	69,0	1040	810
20	80	25,6	74,4	1077	795
15	85	19,2	80,8	1090	—
5	95	6,6	93,4	1154	—
0	100	0	100	1201	—

Температура плавления этого соединения равна 832°. Эвтектическая точка E_2 отвечает совместной кристаллизации $NaLiSiO_3$ и твердого раствора на основе Li_2SiO_3, которая обозначена буквой β.

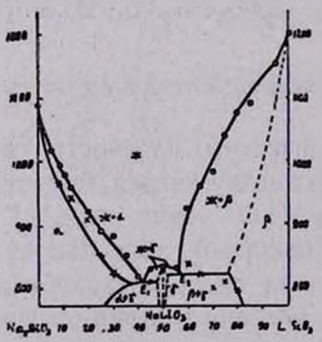

Рис. 1. Диаграмма плавкости системы Na_2SiO_3—Li_2SiO_3 по нашим данным.

Соединение $Na_2SiO_3 \cdot Li_2SiO_3$ частично растворяет исходные компоненты, образуя ограниченный твердый раствор γ.

По литературным данным, в системе образуется инконгруентно плавящееся соединение, однако по нашим данным, соединение плавится конгруентно.

Диаграмма плавкости системы Na_2SiO_3—Li_2SiO_3, построенная термографическим путем, подтверждается данными кристаллооптического (табл. 2) и рентгенографического (рис. 2) анализов.

Таблица 2

Показатели преломления некоторых образцов

Na_2SiO_3	Li_2SiO_3	Показатели преломления
100	0	1,517
87	13	1,527
75	25	1,529
70	30	1,529
60	40	1,534
55	45	1,539
50	50	1,541
45	55	1,547
0	100	1,557

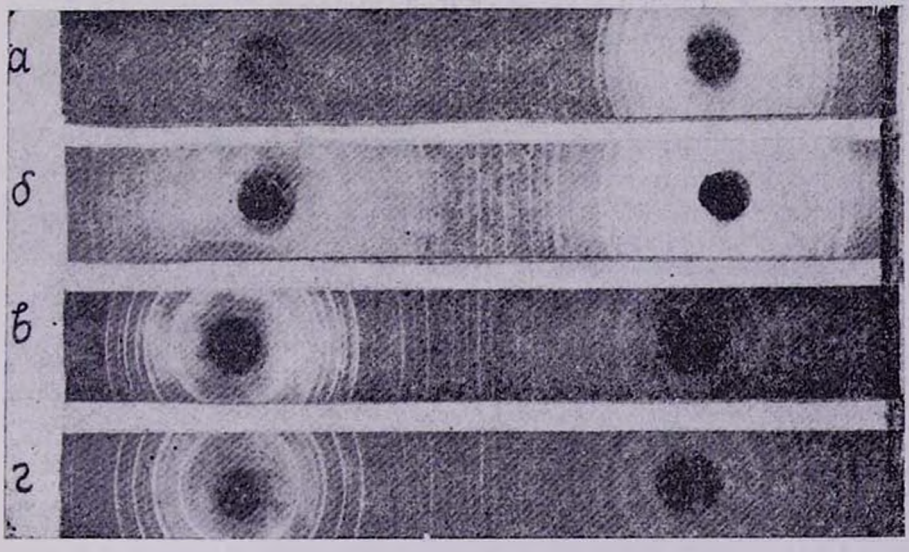

Рис. 2. Рентгенографический анализ сплавов состава: а — Na_2SiO_3; б — Na_2SiO_3 : Li_2SiO_3, 1 : 1; в — Na_2SiO_3 : Li_2SiO_3, 2 : 3; г — Li_2SiO_3.

На кривых охлаждения ниже 770° (табл. 1) имеются экзотермические эффекты, которые указывают на то, что почти все образцы подвергаются внутренним превращениям, природа которых нами еще не изучена. Нами были сняты четыре рентгенограммы следующих составов (в мольн. отн.): $Na_2SiO_3 : Li_2SiO_3 = 1 : 1$; 2 : 3 и чистых компонентов.

Сопоставление рентгенограмм показало, что на рентгенограмме состава 1 : 1 присутствуют интенсивные линии, соответствующие образовавшейся в системе двойной соли (рис. 2), а состава 2:3—твердому раствору по основе Li_2SiO_3.

Na_2SiO_3—K_2SiO_3—Li_2SiO_3 ՍԻՍՏԵՄԻ ՀԱԼՄԱՆ ԴԻԱԳՐԱՄՄԸ

I. Na_2SiO_3—Li_2SiO_3 ՍԻՍՏԵՄԻ ՀԱԼՄԱՆ ԴԻԱԳՐԱՄՄԸ

Հ. Հ. ԲԱԲԱՅԱՆ և Տ. Ռ. ՕՍՄԱՆՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո ւ մ

Տևրմոգրաֆիայի, բյուրեղաօպտիկայի և ռենտգենակառուցվածքային մեթոդներով ուսումնասիրված է Na_2SiO_3—Li_2SiO_3 սիստեմը։

Ցույց է տրված, որ ի տարբերություն գրականության մեջ եղած տվյալների, ստացվող քիմիական նոր միացությունը՝ $NaLiSiO_3$-ը 832°C-ում հալվում է կոնգրուենտ։

$NaLiSiO_3$ քիմիական միացության և Na_2SiO_3-ի համասեռ բյուրեղացումը տեղի է ունենում 41,5 մոլ. % Li_2SiO_3 բաղադրության, իսկ Li_2SiO_3-ի հետ՝ 56 մոլ. % Li_2SiO_3-ի բաղադրության դեպքում։

ЛИТЕРАТУРА

1. *R. Wallace*, Z. anorg. Chem., 63, 1 (1909).
2. *F. Kracek*, J. Am. Chem. Soc., 2157 (1939).
3. *В. Аносов, С. Погодин*, «Основные начала физико-химического анализа» Изд. АН СССР, Москва—Ленинград, 1947, стр. 385.
4. *А. Г. Бергман, А. К. Нестерова, Н. А. Бычкова*, ДАН СССР, 101, 483 (1955).
5. *М. Г. Манвелян, Г. Г. Бабаян, А. А. Абраамян, Э. А. Саямян*, Материалы совещания по химии и технологии глинозема, Новосибирск, Сибирское отд. АН СССР. 1960.