

Původní práce

THE STRUCTURE OF THE METASILICATE ANION
IN THE MELT WITH HIGH CONCENTRATION
OF PYROSILICATE IN THE SYSTEM
 $2 \text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2 \text{SiO}_2 - \text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2 \text{SiO}_2$

Ivo PROKS, MÁRIA ELIÁŠOVÁ

Institute of Inorganic Chemistry of the Slovak Academy of Sciences
809 34 Bratislava, Dúbravská cesta 5

Received 16. 6. 1977

The paper presents a discussion of a structural model of highly dilute solutions of $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2 \text{SiO}_2$ in $2 \text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2 \text{SiO}_2$. The melt of pure C_2MS_2 probably comprises mainly pyrosilicate anions besides the Ca^{2+} and Mg^{2+} cations. When liquid CMS_2 is added to C_2MS_2 melt the $[(\text{SiO}_3)^2]_p$ metasilicate chains are split into type $[(\text{Si}_2\text{O}_6)_u \cdot \text{O}]^{(4u+2)-}$. The weight of the dissociated chains was determined:

a) from the Le Chatelier-Šreder relation between equilibrium concentration (activity), equilibrium temperature and heat of fusion of akermanite. The value of $\Delta H_{\text{fus}, A, \text{theor}}(0, T_{\text{eq}}(0,0))$, calculated by means of the equation using the formal "formula" weight of diopside, amounted to $502 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Substitution of the corrected mole fractions with about four-fold molar weight of diopside yielded the value $\Delta H_{\text{fus}, A, \text{theor}}(0, T_{\text{eq}}(0,0)) = 125.5 \text{ kJ mol}^{-1}$, which is practically identical with the experimental value of $123.9 \pm 5.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ [4]. The standard deviation was estimated at $\pm 10 \%$ as usual in this type of calculations. The agreement between the two values was not affected by the introduction of the assumption according to which solid solutions of CMS_2 are formed in C_2MS_2 at a concentration of $\text{CMS}_2 y \leq 0.05$;

b) from the course of isothermal dependence of C_2MS_{2-} activity on concentration.

INTRODUCTION

Knowledge of the thermodynamic properties of the system $\text{C}_2\text{MS}_2-\text{CMS}_2$, supplemented with the results of spectroscopic measurements, permits to construct a tentative structural model of melts in the system. The relation between the melt structure and thermodynamic properties may be interpreted relatively simply in the region of limit concentrations of the solutions of the components, i.e. close to the fusion temperatures of the pure components. In the present study the authors pay attention to highly dilute solutions of CMS_2 in C_2MS_2 . The symbols employed in the present paper are identical with those used in [1].

The IR spectra of glasses obtained by quenching the molten akermanite indicate that the C_2MS_2 melt probably comprises mainly pyrosilicate anions $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$ besides the Ca^{2+} and Mg^{2+} cations (in a 2 : 1 ratio). In addition to these particles the glasses were found spectroscopically to contain silicate

chains with the number of members $r > 2$, arising by association of pyrosilicate anions [2]. Orthosilicate ions $[\text{SiO}_4]^{4-}$ or free oxygen ions O^{2-} may obviously be likewise in equilibrium with the ions mentioned above.

When liquid $\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$ is added into the $\text{Ca}_2\text{Mg}(\text{Si}_2\text{O}_7)$ melt the concentrations of the individual cations remain virtually unchanged. However, the metasilicate $[(\text{SiO}_3)^{2-}]_p$ chains are mixed with the pyrosilicate groups while the original long chains of silicate tetrahedra are split.

The mass of the dissociated "metasilicate" anions was determined in the following two ways:

a) from the relation between the heat of fusion of akermanite at the fusion temperature of 1727 K and the concentration and temperature values of systems exhibiting equilibrium co-existence of phases (cryoscopic principle);

b) from the course of isothermal dependence of C_2MS_2 activity on concentration (i.e. from the deviation from the Raoult law).

The phase diagram of the system C_2MS_2 — CMS_2 [3] indicates that within the concentration range of 93.1 to 100 mole % of CMS_2 akermanite solid solutions are formed in diopside. On the other hand, in a solid solution with a high akermanite concentration (e.g. according to [4]) there is less than 5 % by wt. of diopside at 1623 K. The possibility of formation of solid solutions containing 1, 3 and 5 mole % of diopside is considered in the present study.

THE "METASILICATE" ANION MASS CALCULATION BY MEANS OF THE LE CHATELIER—ŠREDER EQUATION

The relationship between equilibrium activity, equilibrium temperature and fusion enthalpy of a component is described under constant pressure by the Le Chatelier—Šreder equation which has the following form for the region containing solid solutions

$$\frac{d \left[\ln \frac{a_{A,1}(T_{\text{eq}}(x,y))}{a_{A,s}(T_{\text{eq}}(x,y))} \right]}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{fus},A}(T_{\text{eq}}(0,0))}{RT_{\text{eq}}^2(0,0)}. \quad (1)$$

In the case of highly dilute solutions both activity coefficients of the solvent A (C_2MS_2) in the two phases are approximately equal to unity, concentrations may therefore be substituted into (1) instead of the activities. When expressing the concentration in the system by mole fraction of metasilicate (in liquid phase x , in solid phase y), equation (1) can be written in the form

$$\lim_{(x \rightarrow 0, y \rightarrow 0)} \left\{ \frac{d \left[\ln \frac{1-x(T_{\text{eq}}(x,y))}{1-y(T_{\text{eq}}(x,y))} \right]}{dT} \right\} = - \left[\frac{dx(T_{\text{eq}}(x,y))}{dT} - \frac{dy(T_{\text{eq}}(x,y))}{dT} \right] = \frac{\Delta H_{\text{fus},A}(T_{\text{eq}}(0,0))}{RT_{\text{eq}}^2(0,0)}. \quad (2)$$

The equilibrium concentration of C_2MS_2 along the "liquidus" line was expressed as a function of equilibrium temperature in the approximate form

$$1-x(T_{\text{eq}}) = -1.98 \times 10^4 + 3.51 \times 10^1 T_{\text{eq}} - 2.07 \times 10^{-2} T_{\text{eq}}^2 + 4.08 \times 10^{-6} T_{\text{eq}}^3. \quad (3)$$

When substituting for $1 - x(T_{\text{eq}})$ from (3) into (2) the akermanite fusion enthalpy may be calculated when neglecting formation of diopside solid solutions in akermanite ($y = 0$):

$$\Delta H_{\text{fus}, A, \text{theor}}(T_{\text{eq}}(0,0)) = -RT_{\text{eq}}^2(0,0) \frac{dx((T_{\text{eq}}(0,0)))}{dT} = \\ = RT_{\text{eq}}^2(0,0) \frac{d[(1-x(T_{\text{eq}}(0,0)))]}{dT} = (502 \pm 50) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}. \quad (4)$$

The standard deviation estimate $\delta = \pm 50 \text{ kJ mole}^{-1}$ was determined as a 10 % value of the calculated quantity on the basis of experience gained in calculations of similar type. The calculated value of $\Delta H_{\text{fus}, A, \text{theor}}$ is in disagreement with the measured value of $(123.9 \pm 5.5) \text{ kJ mole}^{-1}$ [4] because of the use of formal "formula" weights of the components regardless of the structure of the particles present in the melt.

The long $[(\text{SiO}_3)^{2-}]_p$ metasilicate anions are probably subject to the greatest changes during the formation of the mixture in question which contains mostly C_2MS_2 . Let us assume that these ions may dissociate into $[(\text{Si}_2\text{O}_6)_u \cdot 0]^{(4u+2)-}$ chains where $u = 1, 2, 3, 4 \dots$. The molecular weight of "metasilicate" may then be expressed by then relation

$$M_{B, \text{real}} = u' M_{B, \text{formal}}. \quad (5)$$

For the number n of CMS_2 moles it holds that

$$n_{B, \text{real}} = \frac{1}{u'} n_{B, \text{formal}}. \quad (6)$$

The formal and the real mole fractions of CMS_2 are given by the respective relations

$$x_{\text{formal}} = \frac{n_{B, \text{formal}}}{n_A + n_{B, \text{formal}}} \quad (7)$$

and

$$x_{\text{real}} = \frac{\frac{1}{u'} n_{B, \text{formal}}}{\frac{1}{u'} n_{B, \text{formal}} + n_A} = \frac{\frac{1}{u'} n_{B, \text{formal}}}{n_A + \frac{1}{u'} n_{B, \text{formal}}}. \quad (8)$$

As the formal number of moles $n_{B, \text{formal}}$ is given by equation

$$n_{B, \text{formal}} = \frac{x_{\text{formal}} \cdot n_A}{(1 - x_{\text{formal}})} \quad (9)$$

the following relationship is obtained after substitution of (9) into (8) for the corrected mole fraction of CMS_2 :

$$x_{\text{real}} = \frac{\frac{1}{u'} \cdot x_{\text{formal}}}{1 - x_{\text{formal}} \cdot \left(1 - \frac{1}{u'}\right)}. \quad (10)$$

The real mole fraction of C_2MS_2 is $1 - x_{\text{real}}$.

Let us assume that in the system in question the solid solutions are formed within the eutectic concentration range of $y_{\text{eut}} \doteq 0$ to 0.05 and that the particles in them have a structure similar to that of the melt. When the composition of "metasilicate" chains in melt is $[(\text{Si}_2\text{O}_6)_u \cdot 0]^{(4u+2)-}$ and that of "metasilicate" chains in solid solution is $[(\text{Si}_2\text{O}_6)_v \cdot 0]^{(4v+2)-}$, the real mole fraction of "metasilicate" in melt is given by equation (10) and the real mole fraction of CMS₂ in solid solution is given by equation

$$y_{\text{real}} = \frac{\frac{1}{v'} y_{\text{formal}}}{1 - y_{\text{formal}} \cdot \left(1 - \frac{1}{v'}\right)}. \quad (11)$$

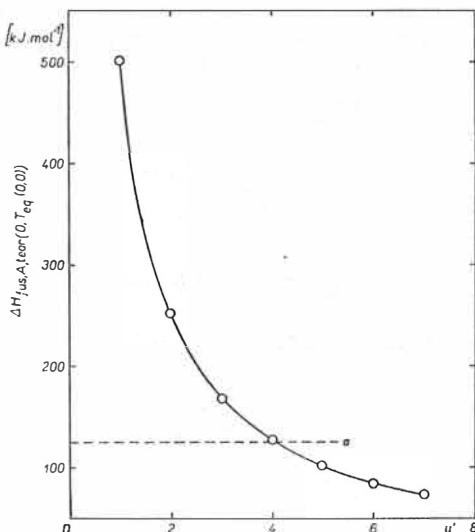


Fig. 1. Plot of fusion enthalpy of akermanite $\Delta H_{\text{fus},A, \text{theor}}(0, T_{\text{eq}}(0,0))$ calculated from the Le Chatelier-Šreder equation, vs. the size of metasilicate anion $[(\text{Si}_2\text{O}_6)_u \cdot 0]^{(4u+2)-}$ in dilute solution of CMS₂ in C₂MS₂. The ordinates of points marked by rings were calculated for integer values of u' ; a — fusion enthalpy value of akermanite at $u' = 4$.

The indexes "real" and "formal" have the same meaning as in the above equations (7) and (8).

By substituting from (10) and (11) into equation (2) the following relation is obtained for $1 - x_{\text{real}} \rightarrow 1$:

$$\lim_{\substack{x_{\text{real}} \rightarrow 0, \\ y_{\text{real}} \rightarrow 0}} \left\{ - \left[\frac{\frac{1}{u'}}{\left[1 - x_{\text{formal}} \left(1 - \frac{1}{u'} \right) \right]^2} \cdot \frac{dx_{\text{formal}}(T_{\text{eq}}(x, y))}{dT} \right] \right\}$$

$$\left. -\frac{1}{v'} \cdot \frac{dy_{\text{formal}}(T_{\text{eq}}(x, y))}{dT} \right\} = \\
 = \frac{\Delta H_{\text{fus}, A, \text{theor}}(T_{\text{eq}}(0,0))}{RT_{\text{eq}}^2(0,0)}. \quad (12)$$

Fig. 1 shows the graphic plot of $\Delta H_{\text{fus}, A, \text{theor}}(T_{\text{eq}}(0,0))$ vs. u' for the case when no solid solutions arise within the given concentration range ($y = 0$). The experimental value of fusion enthalpy is approached most closely by $\Delta H_{A, \text{fus, theor}}(T_{\text{eq}}(0,0)) = 125.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ for $u' = 4$ ($u' \doteq u$).

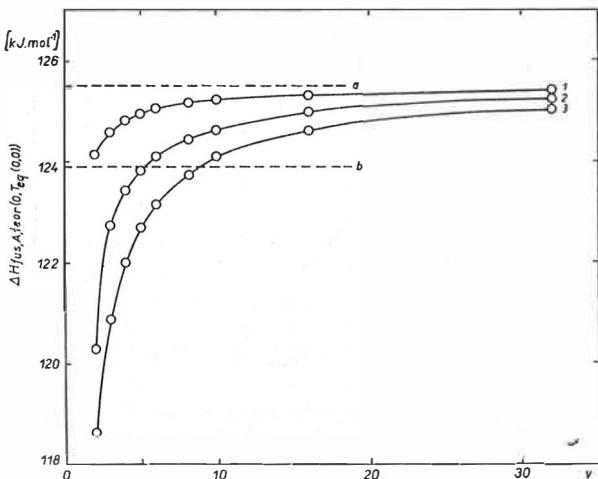


Fig. 2. Plot of fusion enthalpy of akermanite $\Delta H_{\text{fus}, A, \text{theor}}(0, T_{\text{eq}}(0,0))$ (calculated for a solution containing $[(\text{Si}_2\text{O}_6)_4 \cdot 0]^{18-}(u = u')$) vs. the size of metasilicate anion $[(\text{Si}_2\text{O}_6)_v \cdot 0]^{(4v+2)-}$ in hypothetical solid solution of CMS₂ in C₂MS₂:
 1 — CMS₂ concentration in solid solution $y_{\text{formal,eut}} = 0.01$,
 2 — CMS₂ concentration in solid solution $y_{\text{formal,eut}} = 0.03$,
 3 — CMS₂ concentration in solid solution $y_{\text{formal,eut}} = 0.05$.

The ordinates of points marked by rings were calculated for integer values of v' :
 a — fusion enthalpy value of akermanite at $u' = 4$ (no solid solutions), b — experimental value of the fusion heat of akermanite.

Graphic relationships of fusion enthalpy of akermanite $\Delta H_{\text{fus}, A, \text{theor}} \cdot (T_{\text{eq}}(0,0))$ vs. the size of "metasilicate" chains $[(\text{Si}_2\text{O}_6)_v \cdot 0]^{(4v+2)-}$ for the case when solid solutions are formed in the system and linear solidus line are plotted in Fig. 2 (u' of "metasilicate" anions in the melt being 4). The eutectic concentrations $y_{\text{formal,eut}} = 0.01; 0.03$ and 0.05 were chosen.

The diagrams indicate that the calculated akermanite fusion enthalpy approaches best the experimental value at $y_{\text{formal,eut}} = 0.03$ and $v' \doteq 3$ to 6 ($v' \doteq v$).

**DETERMINING THE WEIGHT OF THE "METASILICATE" ANION
FROM THE COURSE OF ISOTHERMIC CONCENTRATION
DEPENDENCE OF C_2MS_2 ACTIVITY**

The solutions in the system CMS_2 — C_2MS_2 are nonideal throughout the entire concentration range. The activity values of C_2MS_2 -component are higher even at the limit concentrations than their "formal" mole fractions (Fig. 3), [1]. The Raoult law therefore does not hold in this case.

When assuming that the molecular weight of the "metasilicate" anions of the CMS_2 component is equal to u' — fold of the formal molecular weight, relation (10) holds for the x_{real} concentration of CMS_2 , and the concentration of the C_2MS_2 "solvent" is equal to $1 - x_{real}$.

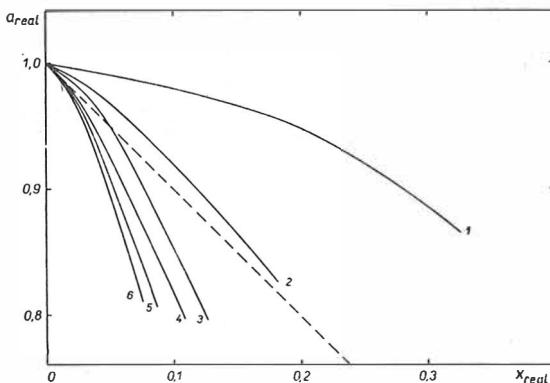


Fig. 3. Activity a_{real} of akermanite vs. solution concentration x_{real} at $u' = 1$ to 6. (Numbers of curves agree with the value of u').

On the assumption that equation (6) holds, the activities of components $a_{i,1}(x_{real}, T)$ may be expressed by the following relationships:

$$\begin{aligned} a_{A,1}(x_{real}, T) &= \exp \left\{ \frac{1}{RT} \cdot \left[\frac{\partial(\Delta G_{mix,1}(x_{real}, T))}{\partial n_{A,real}} \right]_{n_{B,T}} \right\} = \\ &= \exp \left[\frac{1}{RT} \cdot \Delta \bar{G}_{mix,A,1}(x_{real}, T) \right] \end{aligned} \quad (13)$$

and

$$a_{B,1}(x_{real}, T) = \exp \left[\frac{1}{RT} \cdot \Delta \bar{G}_{mix,B,1}(x_{real}, T) \right]. \quad (14)$$

The experimental values of the Gibbs mixing energy for the given system are related to 1 formal mole of the mixture in [1]. The value $\Delta G_{mix,1}(x_{formal}, T)$ therefore corresponds to 1 mole of the mixture

$$(1 - x)_{formal} + x_{formal} = 1. \quad (15)$$

By introducing the corrected molecular weight of metasilicate into the above equation one obtains for

$$1 - x_{real} \rightarrow 1 ((1 - x_{formal}) \equiv n_{A,real})$$

$$(1 - x_{\text{formal}}) + x_{\text{formal}} \frac{M_{B, \text{formal}}}{M_{B, \text{real}}} = n_{A, \text{real}} + n_{B, \text{real}} = b \quad (16)$$

and

$$\frac{n_{A, \text{real}}}{b} + \frac{n_{B, \text{real}}}{b} = (1 - x_{\text{real}}) + x_{\text{real}} = 1, \quad (17)$$

where b is the number of real mixture moles.

In agreement with (17) the following Gibbs mixing energy value corresponds to 1 mole of the $\text{CMS}_2 - \text{C}_2\text{MS}_2$ melt:

$$\Delta G_{\text{mix}, 1}(x_{\text{real}}, T) = \frac{\Delta \bar{G}_{\text{mix}, A, 1}(x_{\text{real}}, T)}{b}. \quad (18)$$

The values of $\Delta \bar{G}_{\text{mix}, A, 1}(x_{\text{real}}, T)$ for the determination of C_2MS_2 activity according to (14) were calculated from $\Delta G_{\text{mix}, 1}(x_{\text{real}}, T)$ by the section method.

Fig. 3 shows the plots of C_2MS_2 -activity $a_{A, 1}(x_{\text{real}}, T)$ for $u' = 1$ to 6 at $T_m = 1723$ K. The curves for $u' = 4$ to 6 approach the straight line ($a = x$) at high dilutions of CMS_2 (for $1 - x_{\text{real}} \rightarrow 1$).

CONCLUSION

The two methods for the calculation of the size of dissociated "metasilicate" anions in dilute solutions of CMS_2 in C_2MS_2 indicate that in these solutions the most probable composition of the anions is $[(\text{Si}_2\text{O}_6)_4 \cdot \text{O}]^{18-}$ (so that their weight is about fourfold of the "formula" diopside weight). The calculated fusion enthalpy of akermanite is virtually identical with the value established experimentally, when assuming that in the system in question the eutectic concentration of diopside solid solutions in akermanite is lower than 5 mole %. The composition of CMS_2 particles in solid solutions with C_2MS_2 obviously does not differ from the composition of these particles in liquid solutions.

References

- [1] Eliášová M., Adamkovičová K., Proks I.: Thermodynamic analysis of the system $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2 \text{SiO}_2 - 2 \text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2 \text{SiO}_2$, to be printed.
- [2] Pisářčík M., Proks I., Jansta V.: Silikáty 20, 207 (1976).
- [3] Gupta A.: *The System Forsterite-Diopside-Akermanite-Leucite ...*, University Microfilms Ltd, High Wycomb, England (1969).
- [4] Proks I., Eliášová M., Kosa L.: Silikáty 21, 3 (1977).

**ŠTRUKTÚRA METAKREMIČITANOVÉHO ANIÓNU V TAVENINE
S VYSOKOU KONCENTRÁCIOU PYROKREMIČITANU V SÚSTAVE**
 $2 \text{CaO} \cdot 2 \text{SiO}_2 - \text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2 \text{SiO}_2$

Ivo Proks, Mária Eliášová

Ústav anorganickej chémie SA V, Bratislava

Na základe doterajších znalostí je tvorená tavenina čistého akermanitu ($\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$) okrem kationov Ca^{2+} a Mg^{2+} (2 : 1) prevažne pyrokremičitanovými aniónmi $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$ a malým množstvom asociovaných retazcov s počtom kremičitanových tetraedrov $r > 2$, voľných kyslíkových iónov O^{2-} a ortokremičitanových iónov $[\text{SiO}_4]^{4-}$ [2]. Pri rozpuštaní diopsisu CMS_2 do taveniny C_2MS_2 dochádza vo veľmi zriadenom roztoku k rozpadu metakremičitanových aniónových retazcov $[(\text{SiO}_3)^{2-}]_p$ z pôvodného usporiadania na kratšie „metakremičitanové“ retazce typu $[(\text{Si}_2\text{O}_6)_u \cdot \text{O}]^{(4u+2)-}$. Hmotnosť disociovaných „metakremičitanových“ aniónov sa stanovila v tejto práci dvoma spôsobmi:

a) zo vzťahu medzi teplom topenia akermanitu pri teplote topenia 1727 K a hodnotami koncentrácií a teplôt systémov s rovnovážnou koexistenciou fáz (kryoskopický princíp);

b) z priebehu izotermickej závislosti aktivity C_2MS_2 od koncentrácie (z minimizácie odchýlky od Raoultovoho zákona).

1. Hodnota tepla topenia akermanitu, vypočítaná pomocou limitného tvaru Le Chatelierovej–Šrederovej rovnice pre veľmi zriadený roztok CMS_2 v C_2MS_2 s použitím rovnovážnych údajov, odčítaných z čiary liquidus fázového diagramu [3], je (502 ± 50) kJ mol $^{-1}$. Táto hodnota je v rozpore s nameranou hodnotou $123,9 \pm \pm 5,5$ kJ mol $^{-1}$ [4]. Príčinou rozporu je skutočnosť, že rovnovážne fázové diagramy sú konštruované s použitím formálnych „vzorcových“ molekulových hmotností zložiek namiesto molekulových hmotností, zodpovedajúcich skutočným veľkosťiam prítomných častíc v sústave.

Dosadením korigovaných rovnovážnych molových zlomkov zložiek do Le Chatelierovej–Šrederovej rovnice pre násobok molekulovej hmotnosti diopsisu $u = 4$ sa vypočítala hodnota tepla topenia akermanitu $\Delta H_{\text{fus},A,\text{teor}}(0, T_{\text{eq}}(0,0)) = 125,5$ kJ mol $^{-1}$. V práci sa predpokladá aj tvorba tuhých roztokov diopsisu v akermanite s medznou eutektickou koncentráciou diopsisu 5 mólových %. Pre $u = 4$ sa vypočítaná hodnota entalpie topenia akermanitu najviac približuje k experimentálnej hodnote pre zloženie 3 % mol. diopsisu v tuhom roztoku a pre v -násobok formálnej molekulovej hmotnosti diopsisu ($v = 3\text{--}6$).

2. Veľkosť disociovaných retazcov $[(\text{Si}_2\text{O}_6)_u \cdot \text{O}]^{(4u+2)-}$ v tavenine $\text{CMS}_2 - \text{C}_2\text{MS}_2$ sa vypočítala minimalizačiou odchýlky od Raoultovoho zákona v oblasti vysokých koncentrácií C_2MS_2 . Opravou formálneho mólového zlomku akermanitu s použitím $u = 4\text{--}6$ sa získali izotermické krivky závislosti aktivity C_2MS_2 od koncentrácie, ktoré sa na rozdiel od jej experimentálne zisteného priebehu primykajú pri vysokých zriadeniach CMS_2 ku priamke ($a = x$) $(a_{4,1}(x_{\text{real}}, T) \doteq 1 - x_{\text{real}})$.

Výsledky výpočtov nasvedčujú tomu, že pri rozpúštaní kvapalného diopsisu v tavenine akermanitu dochádza k disociácii metakremičitanových aniónov $[(\text{SiO}_3)^{2-}]_p$ na anióny s hmotnosťou priemerne 4 × väčšou, ako je formálna molekulová hmotnosť diopsisu.

Obr. 1. Grafická závislosť enthalpie topenia akermanitu $\Delta H_{\text{fus},A,\text{teor}}(0, T_{\text{eq}}(0,0))$, vypočítanej z Le Chatelierovej–Šrederovej rovnice, od veľkosti metakremičitanového aniónu $[(\text{Si}_2\text{O}_6)_u \cdot \text{O}]^{(4u+2)-}$ v zriadenom roztoku CMS_2 v C_2MS_2 . Poradnice bodov, označených krúžkami, sa vypočítali pre celočíselné hodnoty u' ; a — hodnota enthalpie topenia akermanitu pri $u' = 4$.

Obr. 2. Grafické závislosti enthalpie topenia akermanitu $\Delta H_{\text{fus},A,\text{teor}}(0, T_{\text{eq}}(0,0))$, (vypočítané pre roztok s prítomnosťou $[(\text{Si}_2\text{O}_6)_4 \cdot \text{O}]^{18-}(u = u')$) od veľkosti metakremičitanového aniónu $[(\text{Si}_6\text{O}_6)_v \cdot \text{O}]^{(4v+2)-}$ v hypotetickom tuhom roztoku CMS_2 v C_2MS_2 ;

- 1 — koncentrácia CMS_2 v tuhom roztoku $y^{\text{formal}, \text{eut}} = 0,01$,
- 2 — koncentrácia CMS_2 v tuhom roztoku $y^{\text{formal}, \text{eut}} = 0,03$,
- 3 — koncentrácia CMS_2 v tuhom roztoku $y^{\text{formal}, \text{eut}} = 0,05$.

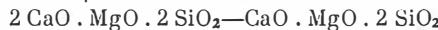
The Structure of the Metasilicate Anion...

*Poradnice bodov, označených krúžkami, sa vypočítali pre celočíselné hodnoty v' :
 a — hodnota enthalpie topenia akermanitu pre $u' = 4$ (bez tuhého roztoku),
 b — experimentálna hodnota tepla topenia akermanitu.*

Obr. 3. Grafické závislosti aktivity akermanitu a_{real} od koncentrácie roztoku x_{real} pre $u' = 1-6$.

(Čísla v závorkách souhlasí s hodnotami u').

СТРУКТУРА МЕТАСИЛИКАТНОГО АНИОНА В РАСПЛАВЕ С ВЫСОКОЙ КОНЦЕНТРАЦИЕЙ ПИРОСИЛИКАТА В СИСТЕМЕ



Иво Прокс, Мария Элиашова

Институт неорганической химии САН, Братислава

На основании до сих пор имеющихся данных расплавов чистого акерманита ($\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$) образуется кроме катионов Ca^{2+} и Mg^{2+} (2 : 1) преимущественно с пиросиликатными анионами $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$ и небольшим количеством ассоциированных цепей с числом силикатных тетраэдров $r > 2$, свободных кислородных ионов O^{2-} и ортосиликатных ионов $[\text{SiO}_4]^{4-}$ [2]. При растворении диопсида CMS_2 в расплав C_2MS_2 происходит в весьма разбавленном растворе распад пироксеновых анионных цепей $[(\text{SiO}_3)]_p^{2-}$ из первоначального упорядочения на более короткие „метасиликатные“ цепи типа $[(\text{Si}_2\text{O}_6)_u\text{O}]^{(4u+2)-}$. Массы диссоциированных „метасиликатных“ анионов установлены двумя способами:

а) на основании отношения между теплотой плавления акерманита при температуре плавления 1727 К и величинами концентраций и температур систем с равновесным сосуществованием фаз (криоскопический принцип);

б) на основании хода изотермической зависимости активности C_2MS_2 от концентрации (на основании минимизации отклонения от закона Раульта).

1. Величина теплоты плавления акерманита, рассчитанная с помощью лимитирующей формы уравнения Ле-Шателье-Шредера для очень разбавленного раствора CMS_2 в C_2MS_2 с применением данных по равновесию при отсчете из линии ликвидус диаграммы фаз [3], составляет 502 ± 50 кДж.моль $^{-1}$. Эта величина не находится в согласии с измеренной величиной $(123,9 \pm 3,2)$ кДж.моль $^{-1}$ [4]. Причиной несоответствия является то, что диаграммы фазового равновесия составляются с применением формальных „образцовых“ молекулярных весов компонентов вместо молекулярных весов, соответствующих величинам присутствующих в системе частиц.

Подставляя корректированные равновесные молярные доли компонентов в уравнение Шателье-Шредера для кратного числа молярного веса диопсида $u = 4$, рассчитали величину теплоты плавления акерманита $\Delta H_{\text{fus}, A, \text{teor}} (0, T_{\text{eq}} (0,0)) = 125,5$ кДж.моль $^{-1}$. В работе предполагается также образование твердых растворов диопсида в акерманите с предельной эвтектической концентрацией диопсида 5 молярных %. Для $u = 4$ рассчитанная величина энталпии плавления акерманита наиболее близка экспериментальной величине для состава 3 % мол. диопсида в растворе и для v — кратного числа формального молекулярного веса диопсида ($v = 3-6$).

2. Величину диссоциированных цепей $[(\text{Si}_2\text{O}_6)_u \cdot \text{O}]^{(4u+2)-}$ в расплаве $\text{CMS}_2 - \text{C}_2\text{MS}_2$ рассчитали минимизацией отклонения от закона Раульта в области высоких концентраций C_2MS_2 . Уточняя формальную молярную долю акерманита с применением $u = 4-6$, получали изотермические кривые зависимости активности C_2MS_2 от концентрации, которые в отличие от ее хода, определенного экспериментом, соприкасаются при высоких раз давлениях CMS_2 к прямой ($a = x$) $a_{A,1}(x_{\text{real}}, T) = (1-x)$.

Результаты расчетов являются свидетельством того, что при растворении жидкого диопсида в расплаве акерманита происходит диссоциация метасиликатных анионов $[(\text{SiO}_3)^2]_p$ приблизительно в 4 раза выше по сравнению с формальным молекулярным весом диопсида.

Рис. 1. Графическая зависимость энталпии плавления акерманита $\Delta H_{\text{fus}, A, \text{teor}} (0, T_{\text{eq}} (0,0))$ рассчитанной из уравнения Шателье-Шредера, от размера метасиликатного аниона $[(\text{Si}_2\text{O}_6)_u \cdot \text{O}]^{(4u+2)-}$ в разбавленном растворе CMS_2 в C_2MS_2 . Координаты точек, обозначенных через кружочки, рассчитали для величин целых чисел u' ; а величина энталпии плавления сплава акерманита при $u' = 4$.

Рис. 2. Графические зависимости энталпии плавления акерманита:

$\Delta H_{\text{fus}, A, \text{teor}}(0, T_{\text{eq}}(0,0))$, (расчитанного для раствора с присутствием $[(\text{Si}_2\text{O}_6)_4 \cdot \text{O}]^{18-}$ ($u = u'$)) от размера метасиликатного аниона $[(\text{Si}_2\text{O}_6)_v \cdot \text{O}]^{(4v+2)-}$ в гипотетическом твердом растворе CMS_2 в C_2MS_2 ;

1 — концентрация CMS_2 в твердом растворе $y_{\text{formal.eut}} = 0,01$,

2 — концентрация CMS_2 в твердом растворе $y_{\text{formal.eut}} = 0,03$,

3 — концентрация CMS_2 в твердом растворе $y_{\text{formal.eut}} = 0,05$.

Координаты точек, обозначенных кружочками, рассчитали для величин целых чисел v' :

a — величина энталпии плавления акерманита для $u' = 4$,

b — экспериментальная величина, теплоты плавления акерманита (твёрдые растворы отсутствуют).

Рис. 3. Графические зависимости активности акерманита a_{real} от концентрации раствора x_{real} для $u' = 1 - 6$. (Числа кривых совпадают с величинами u' .)

OXIDES AND OXIDE FILMS, VOL. 3 (Kysličníky a kysličníkové filmy, sv. 3). Redakce J. W. Diggle a A. K. Vijh, vydal Marcel Dekker, New York a Basilej 1976, 333 str. vč. četných obr. a tab., cena 118 SFr.

Po prvních dvou svazcích série o kysličnících a kysličníkových filmech — viz Silikáty 19, 280 (1975) — vyšel již třetí. Obsahuje pouze dvě kapitoly:

První, která zaujímá většinu rozsahu svazku, se zabývá vlivem prostorového náboje na tvorbu anodického filmu (autor A. T. Fromhold). V úvodní části kapitoly jsou podány kvalitativní poznatky a formulován matematický model problému. Převážná část kapitoly (a celé knihy) je pak věnována analytickým, popř. numerickým řešením pro jednotlivé případy. V četných tabulkách a grafech jsou uvedeny průběhy příslušných funkcí získané počítacem. Problém je analyzován velmi zevrubně, jsou např. odvozeny i vztahy pro napětí vznikající v rostoucím filmu. Přehlednosti napomáhá, že detaily řešení jsou uvedeny v dodatech.

Druhá kapitola o rozsahu 45 stran se zabývá chemisorpčními vlastnostmi kysličníku zinečnatého v závislosti na povrchové krystalografii a topografii (autoři P. Mark a Shih-Chia Chang). Mnoho z popsaných zákonitostí lze jistě aplikovat i na další kysličníky.

Knihu by měli číst všichni, kdo se zabývají elektrochemickými ději spojenými s tvorbou kysličníkových vrstev a vůbec transportem iontů v pevných látkách za působení elektrického pole, dále pak ti, kdo se zabývají heterogenní katalýzou, včetně problematiky nosičů, oxidací kovů na kysličníky a reaktivitou kysličnísků vůbec.

J. Matěj