

УДК 666.11.01

© 1990 г.

Кайбичева Е. А., Рудный Е. Б., Сидоров Л. Н., Столярова В. Л.

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ АКТИВНОСТИ
ОКСИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ
В РАСПЛАВАХ СИСТЕМЫ $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$
МЕТОДОМ ИОННО-МОЛЕКУЛЯРНЫХ РАВНОВЕСИЙ**

Многокомпонентные силикатные системы, содержащие несколько оксидов щелочных металлов, являются основой многих промышленных стекол и играют значительную роль в пирометаллургических процессах. Силикатные шлаки, включающие оксиды калия и натрия, находятся в центре внимания при разработке новых угольно-топливных энергетических технологий. Для исследования этих систем используются различные физико-химические методы, в том числе калориметрия растворения [1] и масс-спектрометрия, а также подход, основанный на модели идеального смешения комплексных фаз [2, 3].

Наиболее полную термодинамическую информацию позволяет получить высокотемпературная масс-спектрометрия. При изучении многокомпонентных силикатных систем чаще всего используют метод Белтона—Фруэханна [4–9], который рассматривает квазибинарный разрез многокомпонентной системы. Например, в случае системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ берут разрезы ($\eta = \text{const}$) $\{(1-\xi) \cdot \text{Na}_2\text{O} \cdot (\text{SiO}_2)_\eta + \xi \text{K}_2\text{O} \cdot (\text{SiO}_2)_\eta\}$ и для ряда составов вдоль этого сечения (изменение ξ от 0 до 1 при постоянстве η) получают отношения парциальных давлений натрия и калия. С этой целью экспериментально измеряют отношения ионных токов Na^+ и K^+ , полученных в результате ионизации электронной бомбардировкой молекулярного пучка. Интегрирование по уравнению Гиббса—Дюгема позволяет рассчитать активности выбранных компонентов в квазибинарном разрезе и избыточные термодинамические функции их смешения. Отметим, что для проведения интегрирования необходимо исследовать достаточное количество составов, что делает этот метод трудоемким.

Вагнер [10] предложил математические преобразования, с помощью которых в рамках метода Белтона—Фруэханна можно для трехкомпонентной системы определить активности всех трех оксидов, при этом объем экспериментальной работы и обработка данных сильно увеличиваются. В частности, становится необходимым проводить измерения для нескольких серий составов с различной мольной долей оксида кремния (с разным η).

В отличие от этого метод ионно-молекулярных равновесий позволяет определить активности оксидов щелочных металлов для каждого состава независимо друг от друга. Этот подход рассмотрен в работе [11] на примере системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$. Основная идея заключается в том, что в паре над исследуемым расплавом путем введения легкоионизирующейся добавки генерируют подходящие ионы, например CrO_3^- , CrO_4^- , NaCrO_4^- .

Тогда парциальное давление кислорода можно определить по следующему соотношению:

$$p(\text{O}_2) = \frac{p^2(\text{CrO}_4^-)}{p^2(\text{CrO}_3^-)} \frac{1}{K_p^2(1)},$$

где $K_p(1)$ — константа равновесия реакции



численные значения которой определены ранее. Отношение парциальных давлений ионов рассчитывают из измеряемых ионных токов [12, 13].

$$\frac{p(\text{CrO}_4^-)}{p(\text{CrO}_3^-)} = \frac{I(\text{CrO}_4^-)}{I(\text{CrO}_3^-)} = \frac{M(\text{CrO}_4^-)}{M(\text{CrO}_3^-)},$$

где I — ионный ток, измеренный на электронном умножителе, M — молекулярная масса иона.

Аналогичным образом определяется давление натрия из отношения ионных токов NaCrO_4^- и CrO_4^- и константы равновесия реакции



Для реакции



константа равновесия хорошо известна, поэтому из парциальных давлений натрия и кислорода можем рассчитать активность оксида натрия.

Степень влияния добавки на определяемые значения можно найти, специальным образом планируя эксперимент.

В данной работе метод ионно-молекулярных равновесий применен для определения активностей оксидов щелочных металлов в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$. Особое внимание уделено вопросу о влиянии природы добавки и материала тигля на результаты измерений.

Эксперимент. Для определения активностей оксидов щелочных металлов в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ использовали масс-спектрометр МХ-1303, переоборудованный для исследования ионно-молекулярных равновесий [13].

Карбонаты натрия и калия, а также оксид кремния, взятые для синтеза, были марки «чда». Процесс варки стекол осуществляли в платиновых тиглях. Анализы полученных образцов сделаны в Институте химии силикатов им. И. В. Гребенщикова АН СССР (г. Ленинград).

В интервале температур 1300—1430 К исследованы три состава:

$$\text{состав I} - 0.242\text{Na}_2\text{O} - 0.102\text{K}_2\text{O} - 0.656\text{SiO}_2,$$

$$\text{состав II} - 0.172\text{Na}_2\text{O} - 0.161\text{K}_2\text{O} - 0.667\text{SiO}_2,$$

$$\text{состав III} - 0.116\text{Na}_2\text{O} - 0.223\text{K}_2\text{O} - 0.661\text{SiO}_2.$$

Продолжительность проведения эксперимента выбрана таким образом, чтобы изменение концентрации каждого из оксидов щелочных металлов за счет испарения не превышало 0.0015 мол. доли.

Если не оговорено особо, то в работе использовался платиновый тигель (диаметр 12, высота 14 мм). Отношение площади испарения к площади диффузионного отверстия составило ~200—900. Тигель с помещенным в него веществом нагревали молибденовой печкой сопротивления. Температуру измеряли платина-платинородиевой (10 % Rh) термопарой с точностью ± 3 К. Постоянство температуры обеспечивалось регулятором ВРТ-3 с точностью 1 К.

Ионные токи измеряли каналным электронным умножителем ВЭУ-6. Для хромсодержащих ионов измерены изотопы ^{52}Cr , для калийсодержащих — ^{39}K .

Для генерации необходимых отрицательных ионов в парах исследуемой силикатной системы к ней делали небольшие добавки хромсодержащих соединений. Это обеспечивало присутствие в измеримых концентрациях ионов CrO_3^- , CrO_4^- , NaCrO_4^- , KCrO_4^- .

Для исследования влияния природы добавки в измерениях с одним и тем же составом системы использовали хроматы различных щелочных металлов и оксид хрома Cr_2O_3 .

В табл. 1 приведены относительные интенсивности ионных токов и величины добавок.

Т а б л и ц а 1

Масс-спектры отрицательных ионов в паре над расплавом системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ при 1387 К (в относительных единицах)

Номер эксперимента	Состав	Добавка, мол. дол.	$I(\text{CrO}_4^-)$	$I(\text{NaCrO}_4^-)$	$I(\text{KCrO}_4^-)$
1	I	Cr_2O_3 , 0.040	14.9	5.3	6.8
2		Li_2CrO_4 , 0.019	46.7	10.4	13.1
3		Cs_2CrO_4 , 0.015	38.6	15.4	19.2
4	II	Cr_2O_3 , 0.020	31.9	9.6	22.0
5		Li_2CrO_4 , 0.020	52.1	11.6	22.9
6	III	Cs_2CrO_4 , 0.032	14.8	7.1	16.5
7		Cr_2O_3 , 0.032	4.5	2.0	8.4
8		Li_2CrO_4 , 0.049	18.8	4.6	20.8

Примечание. $I(\text{CrO}_3^-) = 100\,000$ для всех составов.

Эксперимент проведен по предложенной в работе [11] схеме, что позволяет при сравнении данных отдельных экспериментов прибегнуть к помощи однофакторного дисперсионного анализа [14], т. е. дает возможность независимо оценить статистический разброс. Процедура заключалась в следующем. При одной температуре записывали несколько масс-спектров (одну серию), затем меняли температуру и также записывали несколько масс-спектров. Некоторое время спустя возвращались к первой температуре. Таким образом, при одной и той же температуре получали несколько серий масс-спектров, зарегистрированных в разные моменты эксперимента. Время измерения одной серии ≈ 10 мин, интервал между одинаковыми температурами ≈ 40 мин. Регистрацию масс-спектров начинали примерно через 20 мин после начала эксперимента.

Обсуждение результатов. Влияние добавки на парциальные давления кислорода, натрия и калия в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$. В табл. 2 представлены логарифмы отношений ионных токов CrO_4^- и CrO_3^- , NaCrO_4^- и CrO_4^- , KCrO_4^- и CrO_4^- , полученные путем усреднения по всем сериям измерений при данной температуре. Из этих данных рассчитаны парциальные давления кислорода, натрия и калия, устанавливающиеся в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ —добавка. Необходимые значения констант равновесия реакций (1), (2) и



рассчитаны из термодинамических характеристик ионов и O_2 , Na и K [15, 16]. Результаты приведены в табл. 2.

Как видно, парциальные давления кислорода, натрия и калия, соответствующие экспериментам с разными добавками для одного состава, сильно различаются (иногда в 10 раз). Подобный факт отмечался и ранее при внесении добавки в систему $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ [17]. Тем не менее, как будет показано ниже, произведения $p(\text{O}_2)^{1/2}p(\text{Na})^2$ и $p(\text{O}_2)^{1/2}p(\text{K})^2$ остаются постоянными в пределах погрешности эксперимента. Объясняется это тем, что добавка «искажает» давление кислорода в исходной системе, и измеря-

Таблица 2

Парциальные давления кислорода, натрия и калия в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ при 1387 К

Состав	Добавка	$\ln \frac{I(\text{CrO}_4^-)}{I(\text{CrO}_3)}$	$\ln \frac{I(\text{NaCrO}_4^-)}{I(\text{CrO}_4^-)}$	$\ln \frac{I(\text{KCrO}_4^-)}{I(\text{CrO}_4^-)}$	n_i	$p(\text{O}_2), \text{Па}$	$p(\text{Na}), \text{Па}$	$p(\text{K}), \text{Па}$
I	Cr_2O_3	-8.81	-1.04	-0.79	9	0.014	0.098	0.063
	Cs_2CrO_4	-7.86	-0.92	-0.70	6	0.090	0.110	0.069
	Li_2CrO_4	-7.67	-1.50	-1.27	6	0.130	0.062	0.039
II	Cr_2O_3	-8.05	-1.20	-0.37	9	0.062	0.083	0.097
	Li_2CrO_4	-7.56	-1.50	-0.82	12	0.174	0.062	0.062
	Cs_2CrO_4	-8.82	-0.73	0.11	3	0.013	0.130	0.160
III	Cr_2O_3	-10.00	-0.82	0.62	3	0.0013	0.120	0.260
	Li_2CrO_4	-8.58	-1.40	0.10	9	0.022	0.068	0.16

Примечание. n_i — число измерений.

емые величины $p(\text{O}_2)$ относятся уже к новой, четырехкомпонентной системе.

Таким образом, найденные парциальные давления кислорода, натрия и калия нельзя отнести к исходной системе.

Влияние природы добавки на активности оксидов щелочных металлов в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$. Измеренные давления кислорода и натрия в совокупности с константой равновесия реакции (3) позволяют определить активность оксида натрия. Выразив парциальные давления O_2 и Na через ионные токи, получаем расчетное уравнение (см. более подробно [11])

$$\ln a(\text{Na}_2\text{O}) = \ln \frac{I(\text{NaCrO}_4^-)^2}{I(\text{CrO}_3^-) \cdot I(\text{CrO}_4^-)} + 0.51 - \ln K_p(1) K_p(2)^2 K_p(3),$$

численная константа возникает при переходе к ионным токам.

Аналогичное выражение получается и для активности оксида калия

$$\ln a(\text{K}_2\text{O}) = \ln \frac{I(\text{KCrO}_4^-)^2}{I(\text{CrO}_3^-) \cdot I(\text{CrO}_4^-)} + 0.87 - \ln K_p(1) K_p(4)^2 K_p(5),$$

где $K_p(5)$ — константа равновесия реакции



Константы равновесия (3) и (5) рассчитаны из термодинамических характеристик Na_2O , SiO_2 [18] и K_2O [2].

Как и давления O_2 , Na и K , полученные активности оксидов натрия и калия, вообще говоря, относятся к четырехкомпонентной системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ —добавка. Однако, поскольку величина добавки невелика, есть основания считать, что она не может существенно изменить активности основных компонентов. Так, ранее нами было экспериментально исследовано влияние величины добавки хромата калия к системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ на активность оксида натрия. Показано, что полученная активность оксида натрия в пределах погрешности эксперимента не меняется при изменении мольной доли K_2CrO_4 от 0.003 до 0.04 и удовлетворительно согласуется с литературными данными по активности Na_2O в бинарной системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ [11].

В настоящей работе исследовано влияние природы добавки при ее содержании ≈ 0.03 мол. доли на измеряемые активности Na_2O и K_2O .

Таблица 3

Активности оксидов натрия и калия, полученные в экспериментах с различными добавками при 1387 К

Состав	Добавка	Y_{Na_2O}	s_i	$\ln a_{Na_2O}$	Y_{K_2O}	s_i	$\ln a_{K_2O}$	n_i
I	Cr_2O_3	-10.89	0.31	-18.57	-10.39	0.24	-24.16	9
	Li_2CrO_4	-10.67	0.12	-18.35	-10.20	0.13	-23.97	6
	Cs_2CrO_4	-9.69	0.09	-17.37	-9.26	0.27	-23.03	6
II	Cr_2O_3	-10.46	0.13	-18.14	-8.78	0.11	-22.55	9
	Li_2CrO_4	-10.51	0.23	-18.19	-9.15	0.17	-22.92	12
	Cs_2CrO_4	-10.28	0.62	-17.96	-8.60	0.10	-22.37	3
III	Cr_2O_3	-11.64	0.39	-19.32	-8.76	0.57	-22.53	3
	Li_2CrO_4	-11.38	0.14	-19.06	-8.39	0.15	-22.16	9

Примечание. s_i — стандартное отклонение отдельного измерения от среднего, n_i — число измерений, $Y_{Na_2O} = \ln \frac{I(NaCrO_4^-)^2}{I(CrO_3^-) \cdot I(CrO_4^-)}$, $Y_{K_2O} = \ln \frac{I(KCrO_4^-)^2}{I(CrO_3^-) \cdot I(CrO_4^-)}$.

Для всех составов в качестве добавок, генерирующих необходимые отрицательные ионы, использованы оксид хрома и хромат лития, а для составов I и II также и хромат цезия. Хроматы натрия и калия не использованы, чтобы избежать прямого увеличения мольных долей Na_2O и K_2O . Результаты измерений при 1387 К представлены в табл. 3.

Полученные активности оксидов щелочных металлов в экспериментах с добавками оксида хрома и хромата лития удовлетворительно согласуются друг с другом. Результаты эксперимента с хроматом цезия для состава II в целом согласуются с величинами, полученными с добавками Cr_2O_3 и Li_2CrO_4 . В случае же состава I, в более богатой оксидом натрия области, введение хромата цезия привело к увеличению активности оксидов щелочных металлов в два с половиной раза.

Можно предложить следующую интерпретацию полученных результатов. Химическое сродство оксида хрома и оксида лития к оксиду кремния меньше, чем химическое сродство оксида цезия, поэтому эксперименты с добавками Li_2CrO_4 и Cr_2O_3 обнаруживают активности оксидов щелочных металлов более близкие к исходной трехкомпонентной системе. В случае введения хромата цезия наблюдается, по-видимому, полищелочной эффект [19], причем его действие сказывается в области, более богатой оксидом натрия. Отметим, что конкретный механизм влияния добавки хромата цезия на активности оксидов щелочных металлов пока не ясен и требует отдельного рассмотрения.

С методической точки зрения можно сделать достаточно очевидный вывод. В качестве добавки при использовании метода полно-молекулярных равновесий необходимо применять соединения, химически инертные в данной среде.

Активности оксидов натрия и калия. Сравнение с моделью идеального смешения комплексных фаз. В табл. 4 приведены средние логарифмы отношений ионных токов, необходимые для определения активностей оксидов натрия и калия. Усреднение проведено только по экспериментам с добавками оксида хрома и хромата лития, эксперименты с добавкой хромата цезия не принимались во внимание. Показаны также результаты однофакторного дисперсионного анализа — внутрисерийная s_p и межсерийная s_h дисперсии. В целом, согласно критерию Фишера, они незначительно отличаются друг от друга. Это является подтверждением того, что в пределах экспериментальных погрешностей результаты опытов с добавками оксида хрома и хромата лития совпадают между собой [11, 14].

Таблица 4

Логарифмы отношения ионных токов,
необходимые для расчета активностей оксидов натрия и калия

Состав	T, К	Y_{Na_2O}	s_h	s_p	Y_{K_2O}	s_h	s_p	$\Sigma_i J_i$	I
I	1300	-10.44	0.06	0.16	-9.93	0.09	0.24	6	2
	1344	-10.43	0.33	0.12	-9.97	0.27	0.17	15	5
	1387	-10.81	0.34	0.23	-10.32	0.33	0.16	15	5
	1430	-10.44	0.32	0.23	-10.10	0.23	0.22	15	5
II	1300	-10.46	0.41	0.23	-8.72	0.38	0.11	19	7
	1344	-10.51	0.16	0.08	-8.89	0.15	0.05	17	6
	1387	-10.49	0.27	0.14	-8.97	0.40	0.10	21	7
	1430	-10.26	0.03	0.15	-9.03	0.00	0.11	6	2
III	1344	-11.46	0.15	0.28	-8.11	0.23	0.21	12	4
	1387	-11.44	0.30	0.21	-8.48	0.38	0.30	12	4
	1430	-11.52	0.21	0.27	-8.64	0.44	0.20	11	4

Примечание. s_h — межсерийное стандартное отклонение, s_p — внутрисерийное стандартное отклонение, $\Sigma_i J_i$ — число измерений, I — число серий, $Y_{Na_2O} = \ln \frac{I (NaCrO_4^-)^2}{I (CrO_3^-) \cdot I (CrO_4^-)}$,

$$Y_{K_2O} = \ln \frac{I (KCrO_4^-)^2}{I (CrO_3^-) \cdot I (CrO_4^-)}$$

Хотя исследованию системы $Na_2O-K_2O-SiO_2$ посвящено несколько работ [7-9], непосредственное сравнение результатов невозможно, поскольку требуются дополнительные преобразования и пересчет найденных значений. Это планируется обсудить отдельно.

На данном этапе проводится сопоставление экспериментальных данных для активностей Na_2O и K_2O с рассчитанными согласно модели идеального смешения комплексных фаз, предложенной Хасты и Боннеллом [2]. Раствор рассматривается как идеальная смесь компонентов и известных или гипотетических жидкостей, которые могут образовываться в результате взаимодействий. В качестве составляющих выбраны соединения, известные по диаграмме состояния [20, 21]. Термодинамические данные для констант образования этих комплексов взяты из работы [2]. Сравнивая полученные результаты с найденными таким образом значениями (табл. 5),

Таблица 5

Активности оксидов натрия и калия в системе

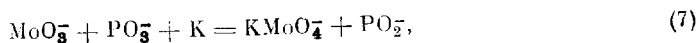
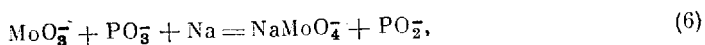
Состав	T, К	$\ln a_{Na_2O}$		$\ln a_{K_2O}$	
		эксперимент	модель *	эксперимент	модель *
I	1300	-19.04	-20.68	-25.16	-24.91
	1344	-18.55	-20.12	-24.23	-24.15
	1387	-18.49	-19.43	-24.09	-23.35
	1430	-17.71	-18.88	-23.21	-22.61
II	1300	-19.06	-21.00	-23.95	-24.50
	1344	-18.63	-20.47	-23.35	-23.72
	1387	-18.17	-19.83	-22.74	-22.98
	1430	-17.53	-19.30	-22.14	-22.27
III	1344	-19.58	-20.52	-22.57	-22.93
	1387	-19.12	-19.99	-22.25	-22.22
	1430	-18.79	-19.39	-21.75	-21.55

* Рассчитано согласно модели идеального смешения комплексных компонентов.

можно заключить, что модельный расчет отражает качественный ход изменения активностей и дает величины, довольно близкие к опытным.

Влияние материала тигля на испарение силикатных систем. В масс-спектральных исследованиях наряду с платиновыми часто используют эффузионные ячейки из других металлов (Mo, Ta, Ni) [7, 22]. В то же время можно предположить, что материал тигля будет вступать в химическое взаимодействие с исходными реактивами и тем самым понижать давление кислорода. Для проверки проведены эксперименты с составом II в молибденовом тигле. Однако в этом случае добавка хромата лития не обеспечила измеримых концентраций всех необходимых ионов, и обычно самый интенсивный CrO_3^- появился лишь при высоких температурах в незначительных количествах. Наблюдались ионы MoO_3^- , KMnO_4^- и NaMoO_4^- , возникшие в результате участия во взаимодействии материала тигля. В связи с этим в качестве добавки в следующем эксперименте использовали MoO_3 и LiPO_3 . Фосфорсодержащие отрицательные ионы применялись для определения малых давлений кислорода и ранее [23]. В масс-спектре зарегистрированы ионы PO_2^- (13), PO_3^- (100), MoO_3^- (44), KMnO_4^- (5.5), NaMoO_4^- (3.5) (в скобках указаны относительные интенсивности). Для молибденосодержащих ионов измерены токи изотопов ^{98}Mo .

Обработка результатов проведена аналогичным образом. Из измеренных ионных токов и констант равновесия реакций



определены парциальные давления Na, K и O_2 . При расчете констант равновесия реакций (6)—(8) использованы термодинамические функции ионов, рекомендованные в работах [15, 23].

Парциальные давления O_2 , Na, K и активности Na_2O , K_2O , полученные в экспериментах с молибденовым тиглем, приведены в табл. 6. Эти

Таблица 6
Испарение системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ из молибденового тигля

T, K	$p(\text{O}_2)$, Па	$p(\text{Na})$, Па	$p(\text{K})$, Па	$\ln a_{\text{Na}_2\text{O}}$	$\ln a_{\text{K}_2\text{O}}$
1344	$1.8 \cdot 10^{-7}$	0.060	0.039	-24.11	-30.14
1387	$6.4 \cdot 10^{-7}$	0.074	0.043	-24.65	-30.68

величины подтверждают предположения о взаимодействии материала эффузионной ячейки с системой. В результате давление кислорода резко понижается (ср. табл. 6 и 2), и значения активностей Na_2O и K_2O оказываются значительно меньше, чем в экспериментах с Pt-тиглем.

Авторы благодарны Д. Ю. Кручипину, Ю. П. Гилеву, М. Н. Кайбичевой и А. В. Кайбичеву за помощь, оказанную в работе.

Выводы. Методом ИМР определены активности Na_2O и K_2O в расплавах системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$. Показано, что в качестве добавок для генерации необходимых ионов надо использовать Li_2CrO_4 и Cr_2O_3 . Применение Cs_2CrO_4 дает завышенные значения активностей Na_2O и K_2O . Установлено существенное влияние материала тигля на давление кислорода, в то время как парциальные давления щелочных металлов при испарении из разных эффузионных ячеек не меняются.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

1. *Rogez J., Mathieu J.-C.* Enthalpie de formation dans le systeme $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ // *Phys. Chem. Liq.* 1985. V. 14. N 4. P. 259—272.
2. *Hastie J. W., Bonnell D. W.* A predictive phase equilibrium model for multicomponent oxide mixtures. Part 2 // *High Temp. Sci.* 1985. V. 19. P. 275—306.
3. *Hastie J. W., Horton W. S., Plante E. R., Bonnell D. W.* Thermodynamic models of alkali vapor transport on silicate systems // *High Temp.-High. Pres.* 1982. V. 14. N 6. P. 669—679.
4. *Rammensee W., Fraser D. G.* Determination of activities in silicate melts by Knudsen cell mass spectrometry. 1. The system $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8-\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1982. V. 46. N 11. P. 2269—2278.
5. *Fraser D. G., Rammensee W., Jones R. H.* The mixing properties of melts in the system $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8-\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ determined by Knudsen cell mass spectrometry // *Bull. Mineral.* 1983. V. 106. N 1—2. P. 111—117.
6. *Rammensee W., Fraser D. G.* The effects of changing Si/Al ratio on the mixing of melts in the system $\text{NaAlSiO}_4-\text{KAlSiO}_4-\text{SiO}_2$ // *Chem. Geology.* 1987. V. 62. N 1—2. P. 103—110.
7. *Belton G. R., Choudary U. V., Gaskell D. R.* Thermodynamics of mixing in molten sodium-potassium silicates // *Phys. Chem. Process Metall Richardson. Conf. pap.* — London, 1974. P. 247—253.
8. *Choudary U. V., Gaskell D. R., Belton G. R.* Thermodynamics of mixing in molten sodium-potassium silicates at 1100 °C: The effect of a calcium oxide addition // *Metall. Trans. B.* 1977. V. 8B. N 1. P. 67—71.
9. *Chastel R., Bergman C., Rogez J., Mathieu J.-C.* Excess thermodynamic functions in ternary $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ melts by Knudsen cell mass spectrometry // *Chem. Geology.* 1987. V. 62. N 1—2. P. 19—29.
10. *Wagner C.* The evaluation of the equilibria of displacement reaction involving slags // *Metall. Trans. B.* 1975. V. 6B. P. 395—398.
11. *Рудный Е. Б., Вовк О. М., Сидоров Л. Н., Столярова В. Л., Шахматкин Б. А., Рахимов В. И.* Применение метода ионно-молекулярных равновесий для определения активности щелочного оксида в натриевосиликатных расплавах // *Физ. и хим. стекла.* 1988. Т. 14. N 2. С. 218—225.
12. *Sidorov L. N., Zhuravleva L. V., Sorokin I. D.* High-temperature mass spectrometry and studies of ion—ion, ion—molecule and molecule—molecule equilibria // *Mass Spectr. Rev.* 1986. V. 5. N 1. P. 75—97.
13. *Сидоров Л. Н., Коробов М. В., Журавлева Л. В.* Масс-спектральные термодинамические исследования. — М., 1985. — 208 с.
14. *Шеффе Г.* Дисперсионный анализ. — М., 1980. — 512 с.
15. *Rudnyi E. B., Vovk O. M., Kaibicheva E. A., Sidorov L. N.* Formation enthalpies of oxygen-containing anions of group VI elements in the gas phase and the electron affinities of CrO_3 , MoO_3 and WO_3 // *J. Chem. Thermod.* 1989. V. 21. N 3. P. 247—258.
16. Термодинамические свойства индивидуальных веществ / Под ред. В. П. Глушко. — М., 1978—1982 гг.
17. *Rudney E. B., Korobov M. V., Vovk O. M., Kaibicheva E. A., Sidorov L. N.* High Temperature negative ion chemistry and oxygen pressure measurements // VI Inter. conf. on high temperatures chemistry of inorganic materials. — Gaithersburg (USA). 1989. 1. 16/1C.
18. *JANAF Thermochemical Tables, 2nd ed.* NSRDS-NBS 37. — Washington, 1971.
19. *Dietzel A. H.* On the so-called mixed alkali effect // *Phys. Chem. Glasses.* 1983. V. 24. N 6. P. 172—180.
20. *Торопов П. А., Барзаковский В. П., Лапин В. В., Курцева Н. П., Бойкова А. И.* Диаграммы состояния силикатных систем. Вып. 3. — Л., 1972. — 447 с.
21. *Kracek F. C.* The ternary system, $\text{K}_2\text{SiO}_3-\text{Na}_2\text{SiO}_3-\text{SiO}_2$ // *J. Phys. Chem.* 1932. V. 36. N 8. P. 2529—2542.
22. *Piacente V., Maloušek J.* Mass spectrometric determination of sodium partial pressures over the system $\text{Na}_2\text{O}-2\text{SiO}_2$ // *Silikáty.* 8. 4. 1973. P. 269—279.
23. *Рудный Е. Б., Вовк О. М., Сидоров Л. Н., Сорокин И. Д., Алиханян А. С.* Энтальпии образования PO_2 , PO_3 и NaPO_2 // *ТВГ.* 1986. Т. 24. № 1. С. 62—69.

Московский государственный университет

им. М. В. Ломоносова
Институт химии силикатов
им. И. В. Гребенщикова
АН СССР
Ленинград

Поступило 3 июля 1989 г.