Physical Chemistry

Incremental Calculation Method of Melting Temperatures of Triple Oxides

Archil Nadiradze[*], **Ilia Baratashvili**[**], **Roland Razmadze**[*], **Nana Nadiradze**[#], **Anzor Avaliani**[*]

* *F. Tavadze Institute of Metallurgy and Materials Science, Tbilisi*
** *Academy Member, F. Tavadze Institute of Metallurgy and Materials Science, Tbilisi*
\# *P.Melikishvili Institute of Physical and Organical Chemistry, Tbilisi*

ABSTRACT. An equation for determining the melting temperatures of triple oxides is offered. It is shown that this equation enables determination of T_m with precision acceptable for thermodynamic calculation. In particular, for 45 % of compounds deviation ranges are from 0 to 10 % for 37 % – between 10-20 %, for 12 % – between 20 – 25 % and only for 6 % of compounds this characteristic exceeds the acceptable limit i.e., is more than 30 %. © 2008 Bull. Georg. Natl. Acad. Sci.

Key words: ternary oxides, equation, melting temperature.

On the basis of existing data [1] on triple oxides melting temperatures (T_m), we determined that to work out a searching calculation method it is necessary to introduce these compounds in binary form. If a general formula of a triple oxide is $A_mB_nC_pO_q$, then in binary form it will be $A_{N_A}B_{N_B}C_{N_C}O_{q/(m+n+p)}$, where $N_A=m/(m+n+p)$, $N_B=n/(m+n+p)$, $N_C=p/(m+n+p)$ are cation mole functions and $N_A+N_B+N_c=1$. For example, the

Table 1

Melting temperature increment values of cations (Ic) in triple oxides

Cations	Ic		Cations	Ic		Cations	Ic		Cations	Ic
Li	1500		Sn	800		V	1100		Sm	1610
Na	1180		Pb	800		Nb	1980		Eu	1990
K	950		As	15		Ta	2040		Gd	1880
Rb	920		Sb	420		Cr	1070		Tb	1790
Cs	900		Bi	415		Mo	1570		Dy	1620
Be	1750		Zn	1400		W	1850		Ho	1760
Mg	1900		Cd	900		Mn	1280		Er	1600
Ca	1910		Hg	670		Re	930		Tu	1770
Sr	1590		Co	450		Fe	860		Yb	1830
Ba	1370		Ag	400		Co	980		Lu	1850
B	300		Au	840		Ni	910		Th	2000
Al	1000		Sc	1630		Pd	890		U	1820
Ga	900		Y	1585		Pt	1270		Np	1770
In	700		La	1700		Ce	1760		Pu	1660
Tl	240		Ti	800		Pr	1820		Am	1610
Si	400		Zr	1800		Nd	1830		Cm	1670
Ge	460		Hf	2150		Pt	1270			

general formula of the triple oxide $Al_2O_3 . 4PbO. 2SiO_2$ is $Al_2Pb_4Si_2O_{11}$ while in binary form it will be $Al_{1/4}Pb_{1/2}Si_{1/4}O_{11/8}$. The sum of cations in such formula equals one. According to these principles and experimental data [1], we calculated melting temperature increments

for the triple oxide cations (Ic), that are presented in Table 1. The melting temperature increment values for oxygen-ion (I_o) were defined by the electronic configuration of the cations and formal values of their charge (Z_c) in a compound. The obtained results are given in Table 2.

Table 2

Melting temperature increments (I_o) of oxygen ions (O^{-2}) according to electric configuration of cations and formal values of their charge (Z_c) in triple oxides

Electronic configuration of cations	Formal charge of cations, Z_c	O^{-2} increment, I_o	Electronic configuration of cations	Formal charge of cations, Z_c	O^{-2} increment, I_o
S	+ 1	360	d	+ 1	1800
				+ 2	1000
	+ 2	1100		+ 3	733
				+ 4	450
				+ 5	80
				+ 6	- 167
P	+ 1	1200	f	+ 2	320
	+ 2	300		+ 3	580
	+ 3	560		+ 4	530
	+ 4	530			

Table 3

The values of some triple oxide melting temperatures determined by the proposed equation and their experimental values.

Triple oxides	General formula	T,K Calculated	T,K Experimental	Δ T, k	Δ, %
1	2	3	4	5	6
$Al_2O_3.4Pb0.2SiO_2$	$AL_2Pb_2Si_2O_{11}$	1088	1110	-22	-2.0
$ZnO.2PbO.B_2O_3$	$ZnPb_2B_2O_6$	1005	848	+157	+18.5
$2ZnO.PbO.B_2O_3$	$Zn_2PbB_2O_6$	1126	1003	+122	+12.1
$2ZnO.4PbO.5B_2O_3$	$Zn_2Pb_4B_{10}O_{21}$	882	953	-71	-7.4
$CdO.2ZnO.B_2O_3$	$CdZn_2B_2O_6$	1392	1133	+259	+22.8
$2La_2O_3.2Al_2O_3.5SiO_2$	$La_4Al_4Si_5O_{22}$	1785	1553	+239	+15.4
$PbO.ZrO_2.B_2O_3$	$PbZrB_2O_6$	1125	1133	-8	-0.7
$3BeO.Al_2O_3.6SiO_2$	$Be_3Al_2Si_6O_{18}$	1612	1723	-111	-6.4
$2CaO.Al_2O_3.B_2O_3$	$Ca_2Al_2B_2O_8$	1677	1371	+306	+22.3
$CaO.FeO.SiO_2$	$CaFeSiO_4$	1631	1477	+154	+10.4
$CaO.FeO.2GeO_2$	$CaFeGe_2O_6$	1587	1493	+94	+6.3
$2CaO.CoO.2SiO_2$	$Ca_2CoSi_2O_7$	1730	1558	+172	+11.0
$CaO.NiO.2SiO_2$	$CaNiSi_2O_6$	1569	1623	-56	-3.4
$6CaO.3TiO_2.Nb_2O_5$	$Ca_6Ti_3Nb_2O_{17}$	1723	2147	-424	-19.7
$7CaO.5Al_2O_3.MgO$	$Ca_7Al_{10}MgO_{23}$	1980	1603	+377	+23.5
$SrO.Al_2O_3.2GeO_2$	$SrAl_2Ge_2O_8$	1618	1783	-165	-9.3
$2SrO.ZrO_2.6Al_2O_3$	$Sr_2ZrAl_{12}O_{22}$	1769	1973	-204	-10.3
$SrO.0.5Eu_2O_3.0.5Fe_2O_3$	$SrEuFeO_4$	2108	1808	+300	+16.6
$2SrO.0.5Eu_2O_3.0.5Fe_2O_3$	$SrEuFeO_5$	2088	1813	+275	+15.2
$2SrO.BeO.3SiO_2$	$Sr_2BeSi_3O_9$	1685	1693	-8	-0.5
$3BaO.3B_2O_3.2SiO_2$	$Ba_3B_6Si_2O_{16}$	1249	1282	-33	-2.6
$BaO.SnO_2.B_2O_3$	$BaSnB_2O_6$	1356	1593	-237	-14.9
$BaO.Al_2O_3.2SiO_2$	$BaAl_2Si_2O_8$	1550	2023	-473	-23.4
$2BaO.Al_2O_3.4B_2O_3$	$Ba_2Al_2B_8O_{17}$	1248	1093	+165	+15.2
$BaO. ZnO.3SiO_2$	$BaZnSi_3O_8$	1510	1403	+107	+7.6
$BaO.2ZnO.2SiO_2$	$BaZn_2Si_2O_7$	1604	1643	-40	-2.4
$2BaO.ZnO.2SiO_2$	$Ba_2 ZnSi_2O_7$	1598	1688	-90	-5.3
$2BaO.2BeO.SiO_2$	$Ba_2Be_2Si_2O_8$	1747	1873	-126	-12.1
$BaO.MgO.3SiO_2$	$BaMgSi_3O_8$	1610	1288	+322	+25.4
$6BaO.4CaO.5SiO_2$	$Ba_6Ca_4Si_5O_{20}$	1764	2148	-384	-17.9
$BaO.SrO.3SiO_2$	$BaSrSi_3O_8$	1548	1548	0	0

As there are no criteria, on the basis of which we could determine the melting character of triple oxides (congruently or incongruently this oxide would melt), in distinction from the previous work [2] we propose the following type of calculating equation:

$$T_m = N_A I_A + N_B I_B + N_c I_c + \{[q/(m+n+p)] \pm 0.25\} \cdot I_o^{min},$$

This equation allows to ascertain that at this temperature triple oxides will melt or peritactically decompose. In the present equation I_A, I_B and I_C are increments of A, B and C cations, taken from Table 1; I_o^{min} is the minimal value of oxygen anions Io^A, Io^B and Io^C towards A, B, C cations, taken from Table 2.

In the given equation, sign "+" stands for the condition when $I_o^{min} < 0$ and sign "-" when $Io^{min} > 0$.

Using this equation we have determined the melting temperatures of 529 triple oxides; some of the data are given in Table 3. To compare the calculated values of melting temperatures obtained by us with their experimental data both of them are given in Table 3. In this table Δ is the difference between the experimental and calculated values of melting temperatures.

By analyzing the obtained results, it has been shown that this equation allows to determine T_m, with precision acceptable for thermodynamic calculations. Particularly for 45% of the examined compounds deviation ranges are from 0 to 10 %, for 37 % between 10-20 %, for 12 % between 20–25% and only for 6% of compounds this characteristic exceeds the acceptable limit i.e., it is more than 30 %.

ფიზიკური ქიმია

საზზაგი ოქსიდების დნობის ტემპერატურის განსაზღვრის ინკრემენტული საანგარიშო მეთოდი

ა. ნადირაძე*, ი. ბარათაშვილი**, რ. რაზმაძე*, ნ. ნადირაძე#, ა. ავალიანი*

* გ. თაყაძის მეტალურგიისა და მასალათმცოდნეობის ინსტიტუტი, თბილისი

** აკადემიის წევრი, გ. თაყაძის მეტალურგიისა და მასალათმცოდნეობის ინსტიტუტი, თბილისი

\# პ.მელიქიშვილის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტი, თბილისი

საზზაგი ოქსიდების დნობის ტემპერატურის ($T_{დნ}$) უცნობი მნიშვნელობების განსაზღვრისათვის ავტორების მიერ შემოთავაზებულია შემდეგი საანგარიშო განტოლება:

$$T_m = N_A I_A + N_B I_B + N_c I_c + \{[q/(m+n+p)] \pm 0.25\} \cdot I_o^{min}.$$

ეს განტოლება გვიჩვენებს, რომ ნაანგარიშებ ტემპერატურის ზეგით გამოსაკვლევი ოქსიდი ან გადნება, ან დაიშლება პერიტექტიკული რეაქციით. ამ განტოლებაში I_A, I_B და I_C A, B და C კათიონების ინკრემენტებია, ხოლო I_o^{min} აღნიშნული კათიონების მიმართ ჟანგბადიონის ინკრემენტის მინიმალური მნიშვნელობაა. "+" ვიღებთ მაშინ, როდესაც $I_o^{min} < 0$, ხოლო "–", როდესაც $I_o^{min} > 0$.

შემოთავაზებული განტოლება საშუალებას გვაძლევს $T_{დნ}$ განვსაზღვროთ თერმოდინამიკური გათვლებისათვის მისაღები სიზუსტით; კერძოდ, განხილული ნაერთების 45%-თვის ცდომილება მერყეობს 0-10% ზღვრებში, ~37%-თვის – 10-20%-ის, ხოლო ~12%-თვის – 20-25% ზღვრებში, და ნაერთების მხოლოდ 6%-ის ეს მახასიათებელი აღემატება დასაშვებ ზღვარს – 30% -ზე მეტია.

REFERENCES

1. Термические константы веществ, под ред. В.П.Глушко, вып.1-10, М.: ВИНИТИ, 1965-80.
2. Д.Ш. Цагареишвили, Н.А. Надирадзе, Г.Г. Гвелесиани, А.Т. Авалиани, А.А Надирадзе (2006), Изв. АН Грузии. Серия химическая, **32**, 1-2:138-147.