

initial quantity of NiWO_4 has been investigated. The method of mathematical planning of experiment has been used for this purpose. Equations offering the possibility to calculate the solubility of NiWO_4 within investigated intervals of factors for each pair of tungstate-acid have been derived.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шварценбах Г., Пришибил Р. — Комплексометрия. М., Гос. н-т изд. хим. литературы, 1958.
2. Винарский М. С., Лурье М. В. — Планирование эксперимента в технологических исследованиях. Киев, Техника, 1975.
3. Ахназаров С. П., Кафаров В. В. — Оптимизация экспериментов в химии и химической технологии. М., Высшая школа, 1978.

Армянский химический журнал, т. 39, № 2, стр. 103--108 (1986 г.)

УДК 661.1.022

ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА ШИХТЫ БЕССВИНЦОВОГО ХРУСТАЛЯ НА ОСНОВЕ ПРОДУКТОВ КАРБОНИЗАЦИИ ЩЕЛОЧНО-КРЕМНЕЗЕМИСТЫХ РАСТВОРОВ

М. С. МОВСЕСЯН и А. Ц. ГЕВОРКЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 23 III 1983

Проведено исследование фазового состава шихты бессвинцового хрусталя на основе продуктов карбонизации щелочно-кремнеземистых растворов—ереванитов. Показано, что уже в процессе приготовления шихты в многокомпонентной системе углекислые кальций и натрий усваиваются аморфной составляющей шихты, а углекислый кальций усваивается медленно, и только при 600° наблюдается его сильное усвоение.

При 600° аморфный кремнезем начинает кристаллизоваться и возникают кристаллические формы—кристобалит и в незначительном количестве кварц. При 1100° образуется стеклофаза с непроваром без кристаллической формы.

Варка стекол при использовании такой шихты по сравнению с традиционной может быть осуществлена при более низких температурах (на $250\text{--}300^\circ$ ниже) без учета процесса осветления.

Рис. 2, табл. 1, библиографические ссылки 4.

Настоящая работа является продолжением исследований по изучению шихты бессвинцового хрусталя на основе продукта карбонизации щелочно-кремнеземистых растворов—ереванита-25 [1, 2].

Настоящая работа посвящена рентгенографическому исследованию фазового состава шихты бессвинцового хрустального стекла, содержащего (мас. %): SiO_2 —76, Na_2O —5, K_2O —14, CaO —5.

В ереваните ионы натрия, кроме свободной соды, частично связаны с поверхностными атомами кремния кремнеземистого полимера в виде Si—ONa группировок. Такая форма связи обеспечивает высокую химическую активность ерезанита при приготовлении стекольных шихт [3].

Установлено, что при репульпировании ереванита-25 в поташном растворе с концентрацией по K_2O 150—180 г/л при соотношении Ж : Т = 3 : 1 происходит катионообмен: более активный ион K^+ вытесняет ион Na^+ из кремнеземистого полимера. Экспериментально установлено, что при этом обеспечивается заданный состав шихты по рецепту бесвинцового хрустального стекла [4].

Шихта с расчетом на 1 кг стекломассы была приготовлена следующим образом: ереванит-25 (с влажностью 41%) в количестве 1710 г репульпировался в поташном растворе с концентрацией по K_2O 160 г/л в объеме 2,2 л, при Ж : Т = 3 : 1, с одновременным добавлением в репульпатор 89,5 г углекислого кальция в виде кальцита при 50° с последующей фильтрацией под вакуумом 350—450 мм рт ст [4].

Химические составы приготовленной шихты и ереванита-25 приведены в таблице.

Таблица

Химический состав экспериментируемой шихты и ереванита-25

Компоненты	Количество компонентов на 1 кг стекломассы		Состав сухого ереванита-25, %
	вес. ч.	масс. %	
SiO_2	760	66,6	75,2
Na_2CO_3	85,5	7,49	24,6
K_2CO_3	205,8	18,03	—
$CaCO_3$	89,5	7,84	—

Для исследования фазового состава взяты пробы исходной шихты и термообработанной при различных температурах (25—1100°) с интервалом в 50 и 100°. Термообработка шихт проводилась в лабораторной муфельной печи марки СШОЛ-1,6/11-М1. Пробы помещались в холодную печь и нагревались со скоростью 10°/мин. После достижения заданной температуры пробы выдерживались в течение 1 ч, затем охлаждались на воздухе до комнатной температуры.

Изучение фазового состава осуществлено на рентгеновском дифрактометре ДРОН-1,5 на $Cu_{K\alpha}$ излучении. Оценка количественного содержания кристаллических форм кремнезема и кальцита выполнена на дифрактометре ДРОН-2.

Как следует из представленных рентгенограмм (рис. 1), шихта при комнатной температуре (25°) представляет собой в основном рентгеноаморфный материал, несмотря на то, что в ее состав введено 33,5 масс. % кристаллических компонентов в виде Na_2CO_3 , K_2CO_3 и $CaCO_3$. Единственной кристаллической примесью в ней является кальцит ($CaCO_3$), а кристаллические Na_2CO_3 и K_2CO_3 полностью усвоены аморфной составляющей шихты в процессе ее приготовления.

Как следует из рентгенограмм, при термообработке шихты в температурном интервале 25—500° существенных изменений в фазовом соста-

ве не происходит; наблюдается лишь слабое уменьшение дифракционных максимумов, принадлежащих кальциту, что свидетельствует о его слабом разложении уже на ранних температурных стадиях.

После 500° начинается более заметное уменьшение содержания CaCO_3 с одновременным усвоением продуктов его разложения аморфной составляющей шихты.

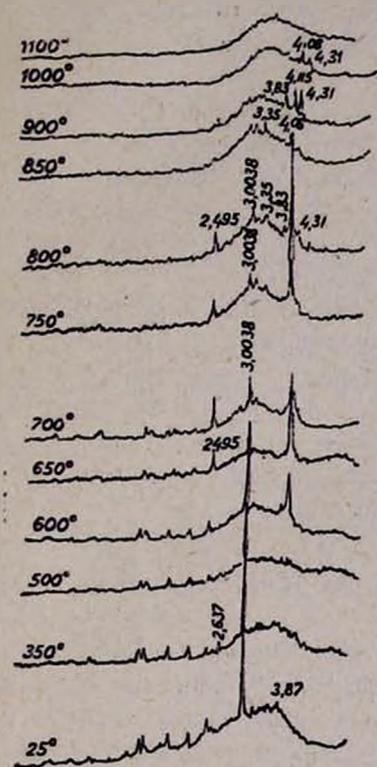


Рис. 1. Рентгенограммы шихты бесвинцового хрусталя и сортовой посуды.

При 600° на рентгенограммах фиксируется кристаллическая форма кремнезема в виде кристобалита: начинается процесс кристаллизации шихты. Следует отметить, что после 600° возникновение и рост кристобалита связаны с активным разложением кальцита.

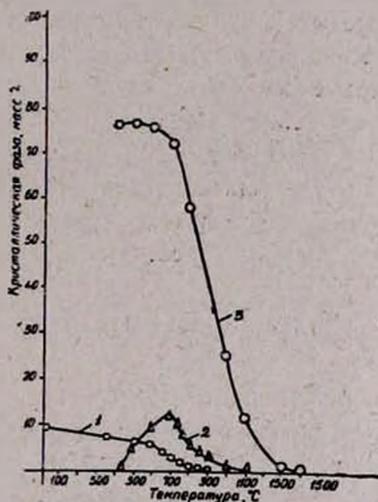


Рис. 2. Зависимость содержания кристаллических форм кремнезема и кальцита от температуры обработки: 1, 2 — изменение содержания кальцита и кристаллического кремнезема в исследуемой шихте, 3 — изменение содержания кальцита и кристаллического кварца в традиционной шихте.

При 600° на рентгенограммах фиксируется кристаллическая форма кремнезема в виде кристобалита: начинается процесс кристаллизации шихты. Следует отметить, что после 600° возникновение и рост кристобалита связаны с активным разложением кальцита.

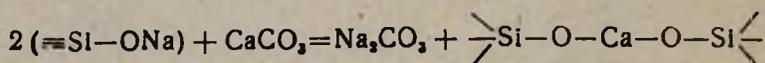
До 700° содержание кристобалита постепенно и закономерно увеличивается с одновременным уменьшением кальцита, а затем наблюдается уменьшение содержания кристобалита в шихте. Поэтому температуру ~700° можно считать оптимальной для кристаллизации.

Уменьшение содержания кристобалита в температурном интервале 700—750° связано с усвоением силикатным расплавом образовавшегося из аморфной составляющей шихты свободного кремнезема в форме кри-

стобалита. Процесс усвоения кристобалита аморфной составляющей шихты (силикатным расплавом) продолжается до 800°. Этот процесс продолжается и при более высоких температурах. Однако при 800° полностью ликвидируются линии межплоскостных расстояний кварца и кристобалита и появляются слабые линии тридимита. Образованию низкотемпературной модификации кремнезема—кристобалита, очевидно, способствуют компоненты шихты, образующие с ее аморфной составляющей различные силикаты.

Можно отметить, что при 850° практически весь кальцит полностью усваивается силикатным расплавом. В указанном температурном интервале, начиная с 750°, возникает в незначительном количестве еще одна кристаллическая форма кремнезема—кварц. Содержание кристаллического кремнезема при 1000° составляет 0,5%, при 1100° он отсутствует (в пределах чувствительности метода).

Как видно из кр. 1 рис. 2, уменьшение содержания единственной кристаллической составляющей экспериментируемой шихты наблюдается уже на ранних температурных стадиях. Начиная с комнатной температуры до 600° около 30% кальцита усваивается аморфной составляющей шихты. Оставшиеся 70% кальцита усваиваются в интервале 600—900°. Уже в процессе приготовления шихты в многокомпонентной системе ереванит и кальцит реагируют, по-видимому, по схеме:



Подобная реакция протекает и с калийсодержащими соединениями. Ионы калия частично замещают ионы натрия с образованием аморфных калий-силикатных и калий-натрий-силикатных соединений. С вводом в указанную смесь кальцийсодержащего соединения щелочной металл выходит из кремнеземистой цепочки, и кальций образует с кремнеземом кальциевые силикаты преимущественно аморфного характера. Катион-обмен между ереванитом и элементами II группы периодической системы происходит медленнее, чем с элементами I группы. Поэтому на кр. 1 рис. 2 при низких температурах наблюдается незначительный наклон кривой, с 600° же происходит резкое ускорение усвоения кальцита аморфной массой кремнезема, что выражается резким спадом кривой.

В интервале 700—900° (кр. 2 рис. 2) наблюдается резкое уменьшение содержания кристобалита. Дальнейшее повышение температуры приводит к уменьшению скорости усвоения кристобалита аморфной составляющей шихты и уже при температуре 1100° кристаллических форм кремнезема не наблюдается.

Точка перегиба на кр. 2 является точкой равновесия между процессом оптимальной кристаллизации и началом усвоения кристобалита силикатным расплавом, происходящими в интервале 700—900°. В шихте аналогичного состава на основе традиционных материалов (традиционная шихта—кварц, поташ, сода, углекислый кальций) (кр. 3, рис. 2) усвоение кварца начинается при 700—800°. При 1100° в традиционной шихте содержание кварца составляет 10%, т. е. примерно столько, сколько содержится кристобалита в ереванитовой шихте при 700° (оптимальная

температура кристаллизации шихты). В традиционной шихте кристаллический кремнезем рентгенографически не обнаруживается лишь при 1400° (кр. 3 рис. 2), в то время как ереванитовая шихта рентгеноаморфна при 1100° (кр. 2, рис. 2).

Таким образом, в отличие от традиционной шихты, состоящей из кристаллических компонентов, шихта на основе ереванита в исходном состоянии содержит только около 8,5% кристаллической фазы в виде кальцита. Остальные кристаллические компоненты усваиваются аморфной составляющей шихты уже в процессе ее приготовления. Кроме того, при нагревании ни на одной из температурных стадий общая степень закристаллизованности не превышает 10—13% (даже в момент оптимальной температуры кристаллизации).

Относительно слабая кристаллизация шихты при ее термообработке (несмотря на заложенные 76% кремнезема) определяется следующими факторами:

1. Частичным сохранением в процессе приготовления шихты химических связей в структурных фрагментах >Si-ONa и >Si-OK .
2. Частичным связыванием свободного кремнезема кальцием при разложении кальцита и образованием аморфных кальциевых силикатов.
3. Образованием метастабильного мелкодисперсного дефектного кристобалита.

Полученные данные свидетельствуют о преимуществе ереванитовой шихты по сравнению с шихтой на основе традиционных материалов.

Применение полученной шихты позволит получать стекло на более ранних температурных стадиях, на 250—300° ниже, чем на основе традиционной шихты.

**ՀԻՄՆԱՍԻԼԻԿԱՏԱՅԻՆ ԼՈՒԾՈՒՅԹՆԵՐԻ ԿԱՐՐՆԻՉԱՑՄԱՆ ԱՐԳԱՍԻՔՆԵՐԻ
ՀԻՄԱՆ ՎՐԱ ԱՆԿԱՊԱՐԱՑԻՆ ԲՅՈՒՐԵՂԱՊԱԿՈՒ ԲՈՎԱԿԱՌԵՆՈՒՐՆԵՐԻ
ԲԱՂԱԳՐՈՒԹՅԱՆ ՀԵՏԱԶՈՏՈՒՄԸ**

Մ. Ս. ՄՈՎՍԻՍՅԱՆ և Ա. Յ. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ

Կատարված հիմնասիլիկատային լուծույթների կարրոնիզացումից ստացված նյութերի (երևանիտներ) հիման վրա պատրաստված անկապարսյին ընդհանրապակու բովախառնուրդի ֆազային կազմի ուսումնասիրությունը:

Տույց է տրված, որ պոտաշի լուծույթներում երևանիտ-25-ի ռեպուլպացիայի միջոցով բովախառնուրդի պատրաստման ընթացքում, միաժամանակ մասնանջված ածխաթթվային կալցիում և ֆիլտրելով, բազմակոմպոնենտ սխտեմում ածխաթթվային կալցիումը և նատրիումը յուրացվում են ամորֆ կազմի կողմից արդեն բովախառնուրդի պատրաստման պրոցեսում: Ածխաթթվական կալցիումը յուրացվում է ցանդաղորեն, սկսած սենյակային ջերմաստիճանից և միայն 600°-ում նկատվում է նրա յուրացման կտրուկ աճը: 600°-ում ամորֆ սիլիկահողն սկսում է բյուրեղանալ և առաջանում են նրա բյուրեղական ձևվիրը՝ կրիստոբոլիտ և աննշան քանակով կվարց: 1100°-ում սիլիկահողի բյուրեղային ձև չի նկատվում, ստացվում է կիսահի ապակյա ֆազ: Այդ բովախառնուրդի օգտագործումը ապակու եփման մեջ, համեմատած տրադիցիոն մեթոդի հետ կարող է իրականանալ 250—300°-ով ավելի ցածր ջերմաստիճանում:

STUDIES OF NON-LEAD CRYSTAL GLASS CHARGES PREPARED ON THE BASIS OF MATERIALS OBTAINED FROM THE CARBONIZATION OF ALKALINE-SILICA SOLUTIONS

M. S. MOVSESSIAN and A. Ts. GUEVORKIAN

A study of non-lead crystal glass charge phase composition, prepared on the basis of materials (yerevanites) obtained from the carbonization of alkaline-silica solutions, has been carried out. It has been demonstrated that during the preparation of the charge by repulping of yerevanite-25 in potassium carbonate solutions, by introducing simultaneously calcium carbonate and filtering, calcium and sodium carbonates are absorbed in the multicomponent system by the amorphous part already during the preparation process of the charge, calcium carbonate being absorbed gradually, starting from room temperatures and only at 600°C a sharp increase in absorption is observed. At 600°C the amorphous silica begins to crystallize out and its cristobalite and quartz (to a small extent) crystalline modifications are formed. At 1100°C no crystalline modification of silica is observed and a semi-baked phase is obtained instead. The use of this charge in glass making may be realized at temperatures from 250 to 300° lower, as compared with the traditional method.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Мовсисян М. С., Геворгян А. Ц., Шамирян П. С. — Пром. Армении, 1982, № 3, с. 36.
2. Геворгян А. Ц., Мовсисян М. С. — Пром. Армении, 1983, № 7, с. 41.
3. Сб. рефератов НИР и ОКР химии и хим. промышленности, 1981, № 25, с. 11.
4. Авт. свид. 975592. (1983) СССР/Геворкян А. Ц., Мовсисян М. С., Карахяни С. С., Костяниан К. А. — Бюлл. изобр., 1982, № 43.

Армянский химический журнал, т. 39, № 2, стр. 108—114 (1986 г.)

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 548.0:53

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ И МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА 3,7-ДИБЕНЗИЛ-5-НИТРО-1,3,7-ТРИАЗАБИЦИКЛО/3.3.1/НОНАНА

А. А. КАРАПЕТЯН, Г. Г. МИНАСЯН, Ц. Е. АГАДЖАНЯН и Ю. Т. СТРУЧКОВ

Институт тонкой органической химии им. А. Л. Мнджояна

АН Армянской ССР, Ереван

Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова АН СССР, Москва

Поступило 15 III 1985

Проведено полное рентгеноструктурное исследование 3,7-дибензил-5-нитро-1,3,7-триазабицикло/3.3.1/нонана. Структура расшифрована прямым методом и уточнена методом наименьших квадратов в полноматричном анизотропном приближении для неводородных атомов; атомы Н локализованы в разностном синтезе электронной плот-