

The ratios of the stoichiometric coefficients of the overall reaction have been determined: $f = \nu_{\text{RO}_2} / \nu_{\text{M}_c+2}$ for the complexes of Co(II) and Mn(II) stearates with ortho-phenantroline are equal to $0,20 \pm 0,03$ and $0,18 \pm 0,04$, respectively. The mechanism of the interaction of tert-butyl peroxy radicals with the above-mentioned complexes has been discussed.

ЛИТЕРАТУРА

1. Эмануэль Н. М., Денисов Е. Т., Майзус З. К. — Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе. М., Наука, 1965, с. 186.
2. Эмануэль Н. М., Гал Д. — Окисление этилбензола. М., Наука, 1984, с. 293.
3. Howard J. A., Tong S. B. — Can. J. Chem., 1980, vol. 58, p. 1962.
4. Тавадян Л. А., Мардоян В. А., Налбандян А. Б. — ДАН СССР, 1981, т. 53, № 5, с. 1143.
5. Мардоян В. А., Тавадян Л. А., Налбандян А. Б. — Химическая физика, 1985, т. 4, № 8, с. 1107.
6. Гордон А., Форд Р. — Спутник химика. М., Мир, 1976, с. 441.
7. Щедрин В. П., Денисов Е. Т. — Изв. АН СССР, сер. хим., 1976, с. 1428.
8. Howard J. A., Ingold K. U. — Can. J. Chem., 1969, vol. 47, p. 3797.

Армянский химический журнал, т. 39, № 3, стр. 143—147 (1986 г.)

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.934 : 661.842.532

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ГИДРАТАЦИИ МЕДЛЕННО ГИДРАТИРУЮЩЕГОСЯ ФОСФОПОЛУГИДРАТА СУЛЬФАТА КАЛЬЦИЯ

III. ГИДРАТАЦИЯ МЕДЛЕННО ГИДРАТИРУЮЩЕГОСЯ
ФОСФОПОЛУГИДРАТА В ПРИСУТСТВИИ ФОСФОРНОЙ
КИСЛОТЫ, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и CaCO_3

Г. О. ГРИГОРЯН, А. П. ЗАХАРОВА, Л. Г. БАГИНОВА, Л. А. ГЮЛАМИРЯН,
А. Н. АЗНАУРЯН, А. Б. МУРАДЯН и А. А. ХАЧАТРЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 8 VI 1984

Изучен процесс гидратации медленно гидратирующегося фосфополугидрата сульфата кальция (МГФП) в присутствии фосфорной кислоты, моно-, дикальцийфосфатов и карбоната кальция.

Установлено, что H_3PO_4 , $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ являются замедлителями процесса гидратации, а CaCO_3 в зависимости от продолжительности выдерживания может служить и ускорителем гидратации.

Рис. 5, библиографические ссылки 6.

В работе [1] нами было изучено влияние щелочей на гидратацию МГФП.

О роли фосфорной кислоты и ее солей в процессе гидратации фосфополугидрата сульфата кальция в литературе имеются противоречивые данные. В работе [2] при изучении механизма гидратации $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$,

автор пришел к выводу, что указанные вещества, в основном, являются замедлителями процесса. Однако авторы работы [3] в результате исследования влияния H_3PO_4 на процесс гидратации полугидрата сульфата кальция, полученного из природного гипса, показали, что H_3PO_4 до концентрации P_2O_5 0,25% ускоряет процесс схватывания, выше же этой концентрации наблюдается постепенное незначительное увеличение времени схватывания. Ускоряющая роль H_3PO_4 в процессе гидратации полугидрата сульфата кальция объясняется наличием в природном гипсе карбоната кальция. В работе [3] изучено влияние добавок $Ca(OH)_2$ и H_3PO_4 на синтетический $CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$ при двух значениях концентрации P_2O_5 : 0,75 и 1,5%. При изменении весового соотношения $Ca(OH)_2/P_2O_5$ обнаружены три области схватывания: до 0,5—незначительное ускорение схватывания, от 0,5 до 1,5—резкое замедление процесса и выше 1,5 время схватывания приближается к схватыванию полугидрата без добавки. В работе показано, что при нейтрализации H_3PO_4 в гипсе $Ca(OH)_2$ в $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ ($Ca(OH)_2/P_2O_5=0,5$) процесс гидратации ускоряется.

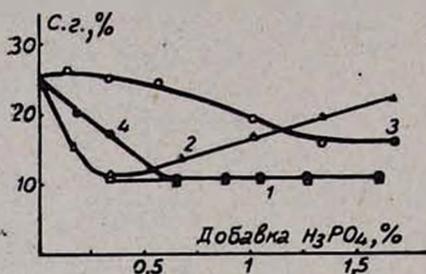


Рис. 1. Влияние добавки H_3PO_4 на скорость фазового превращения непромытого фосфополугидрата в двугидрат в зависимости от времени: 1—3 ч, 2—6 ч, 3—24 ч, 4—10 суток. с. г. — степень гидратации.

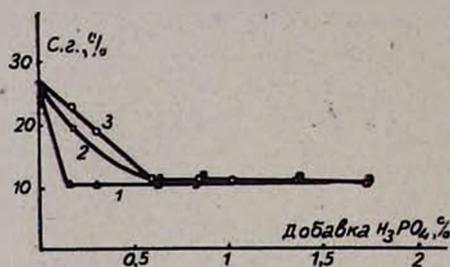


Рис. 2. Влияние добавки H_3PO_4 на скорость фазового превращения промытого фосфополугидрата в двугидрат в зависимости от времени: 1—3 ч, 2—6 ч, 3—сутки.

В литературе отсутствуют исследования по гидратации МГФП в присутствии H_3PO_4 , $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$, $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ и $CaCO_3$. Этому вопросу и посвящена настоящая работа.

Опыты проводились по методике, описанной в работе [1].

Гидратация в присутствии H_3PO_4 . Гидратация исходного непромытого фосфополугидрата представлена кривыми на рис. 1, из которого видно, что добавка H_3PO_4 от 0,15 до 1,6% приводит к снижению степени гидратации независимо от продолжительности выдерживании образцов, т. е. H_3PO_4 является замедлителем процесса гидратации. В случае промытого фосфополугидрата (рис. 2) получается аналогичный результат. Характер кривых рис. 1 и 2 объясняется замедляющим действием H_3PO_4 , а также образованием фосфорной кислоты с фосфополугидратом или с содержащимися в нем примесями промежуточного продукта, задерживающего процесс гидратации.

Для установления влияния моно- и дикальцийфосфатов на процесс гидратации МГФП эти соли добавлялись в пределах от 0,25 до 1%

(рис. 3 и 4). Как видно из кривых рис. 4, указанные соединения являются замедлителями гидратации аналогично полифосфату натрия.

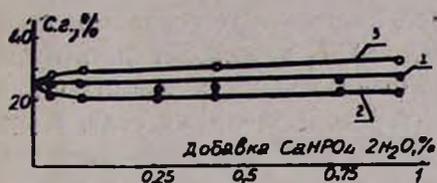


Рис. 3. Влияние добавки $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ на скорость фазового превращения фосфополугидрата в дигидрат в зависимости от времени: 1—3 ч, 2—6 ч, 3—24 ч.

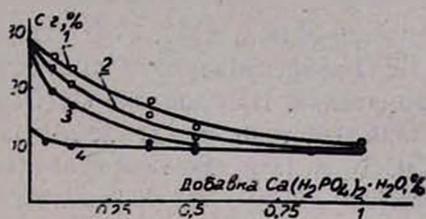
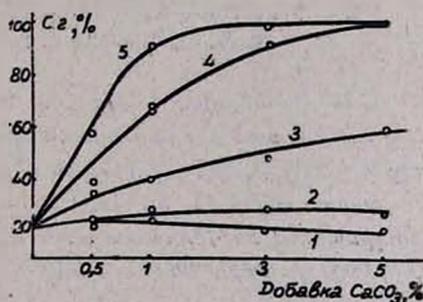


Рис. 4. Влияние добавки $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ на скорость фазового превращения фосфополугидрата в дигидрат в зависимости от времени: 1—3 ч, 2—6 ч, 3—24 ч, 4—добавка $\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7$ —24 ч.

Гидратация непромытого МГФП в присутствии CaCO_3 . На рис. 5 представлена гидратация в присутствии CaCO_3 . В опытах был использован измельченный Араратский известняк (остаток на сите 032—5,6%) хим. состава (масс. %): CaO —54,0; CO_2 —43,4; MgO —2,0; Al_2O_3 —0,63.

Рис. 5. Влияние добавки CaCO_3 на скорость фазового превращения непромытого фосфополугидрата в дигидрат в зависимости от времени: 1—3 ч, 2—6 ч, 3—сутки, 4—3 суток, 6—7 суток.



Как видно из кривых, CaCO_3 может являться инициатором гидратации только при достаточном времени выдерживания. После 3- и 6-часового выдерживания степень гидратации при его добавлении практически не меняется, после же 1, 3 и 7 суток при добавке 1% CaCO_3 степень гидратации соответственно составляет (%): 40, 68, 92, а 5%—60, 100 и 100, соответственно.

Обсуждение результатов

Одной из причин снижения активации МГФП является присутствие примесей в виде H_3PO_4 , Al^{3+} , Fe^{3+} и редкоземельных элементов. Попытка объяснить замедление процесса гидратации МГФП образованием на его поверхности пленок $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ или $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3$ [4] не согласуется с современными представлениями о механизме гидратации полугидрата сульфата кальция [5].

Ранее [6] нами было показано, что активность фосфогипса зависит также от положения молекул воды в решетке образца. В решетке α -полугидрата молекула воды занимает более жесткое положение и имеет менее свободную ориентацию, чем в β -полугидрате, т. е. α -полу-

гидрат—термодинамически более устойчивое соединение. Поэтому гидратация α -полугидрата происходит медленнее, чем β -полугидрата. Если же исходить из предположения, что для гидратации полугидрата в нем должны присутствовать активные центры, то можно предположить, что примеси H_3PO_4 , Al^{3+} , Fe^{3+} или комплексные соли типа $CaFeAl_2(PO_4)_4 \cdot 2H_2O$ хемосорбируются на этих центрах, затрудняя тем самым процесс гидратации. При добавке $Ca(OH)_2$ или $CaCO_3$ происходит химическое взаимодействие между хемосорбированными ионами и известью или $CaCO_3$, в результате чего образуются труднорастворимые соли, к активным центрам же присоединяются группы OH^- или молекулы воды, что и приводит к активации процесса гидратации. Снижение степени гидратации при увеличении концентрации гидроокиси кальция [1] и отсутствие этого эффекта при добавлении карбоната кальция показывают, что скорость гидратации замедляют гидроксильные ионы.

ԴԱՆԴԱԳ ՀԻԴՐԱՏԱՑՎՈՂ ԿԱՑԻՈՒՄԻ ՍՈՒԼՖԱՏԻ (ՖՈՍՖՈԿԻՍՍԱԶԻԴՐԱՏ) ՀԻԴՐԱՏԱՑՄԱՆ ՊՐՈՑԵՍԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

III. ԴԱՆԴԱԳ ՀԻԴՐԱՏԱՑՎՈՂ ԿԱՑԻՈՒՄԻ ՍՈՒԼՖԱՏԻ (ՖՈՍՖՈԿԻՍՍԱԶԻԴՐԱՏ) ՀԻԴՐԱՏԱՑՄԱՆ ՀՈՍՏՈՐԱԿԱՆ ՔՔՎԻ, $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$; $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ ԻՎ $CaCO_3$ -Ի ՆԵՐԿԱՑՈՒԹՅԱՄԸ

Գ. Հ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Ա. Պ. ԶԱԽԱՐՈՎԱ, Լ. Գ. ԲԱԳԻՆՈՎԱ, Լ. Ա. ԳՅՈՒԼԱՄԻՐՅԱՆ, Ա. Ն. ԱԶՆԱՈՒՐՅԱՆ Ա. Բ. ՄՈՒՐԱԴՅԱՆ Ե Ա. Ա. ԽԱԶԱՏՐՅԱՆ

Ուսումնասիրված է դանդաղ հիդրատացվող կալցիումի սուլֆատի (ֆոսֆոկիսահիդրատ) հիդրատացման պրոցեսը ֆոսֆորական թթվի, $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$; $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$, ինչպես և կալցիումի կարբոնատի ներկայությամբ: Հաստատված է, որ H_2PO_4 -ը, $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$ -ը և $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ -ը հանդիսանում են հիդրատացման պրոցեսի դանդաղեցուցիչներ, իսկ $CaCO_3$ -ը կախված պրոցեսի տևողությունից կարող է հանդես գալ որպես հիդրատացման պրոցեսի արագացուցիչ:

INVESTIGATION OF THE HYDRATION PROCESS OF CALCIUM SULPHATE (PHOSPHOSEMIHYDRATE) UNDERGOING SLOW HYDRATION

III. HYDRATION OF CALCIUM SULPHATE (PHOSPHOSEMIHYDRATE) UNDERGOING SLOW IN THE HYDRATION IN THE PRESENCE OF PHOSPHORIC ACID, $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$, $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$, AND $CaCO_3$

G. H. GRIGORIAN, A. P. ZAKHAROVA, L. G. BEGIONOVA, L. A. GULAMIRIAN, A. N. AZNAOURIAN, A. B. MOURADIAN and A. A. KHACHATRIAN

The hydration process of calcium sulphate (phosphosemihydrate) undergoing slow hydration has been studied in the presence of the title reagents.

It has been found that H_2PO_4 , $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$ and $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ retard the hydration process, while $CaCO_3$ may reveal itself as an accelerator of the hydration process, depending on the duration of the process,

ЛИТЕРАТУРА

1. Григорян Г. О., Багинова Л. Г., Захрова А. П., Паронян Г. А. — Арм. хим. ж., 1985, т. 38, № 9, с. 542.
2. Симановская Р. Э. — Влияние примесей на скорость фазового превращения гидрата в гипс. В кн.: Гипс и фосфогипс, М., Тр. НИУИФ, 1958, вып. 160.
3. Berry E. E. — J. Appl. Chem. Biotechnol., 1972, vol. 22, p. 667.
4. Позин М. Е., Зинюк Р. Ю. — ЖПХ, 1976, т. 49, с. 2361.
5. Теймуров Г. С., Мустафаев Н. М., Чиранов М. М., Мамедов Х. С. — Изв. АН СССР, Неорг. мат., 1979, № 15, с. 1489.
6. Абрамян Р. М., Григорян Г. О., Григорян О. В., Копцев А. В. — ЖНХ, 1977, т. 22, № 3, с. 622.

Армянский химический журнал, т. 39, № 3, стр. 147—150 (1986 г.)

УДК 543.544(088.8)

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ЖИДКОФАЗНОГО МОДИФИЦИРОВАНИЯ СИЛИКАГЕЛЯ ЦЕТИЛТРИХЛОРСИЛАНОМ

А. А. ИСАКОВ, Р. С. МИРЗОЯН, С. Г. ЧАЙЛЯН,
Л. Г. ГЕВОРКЯН и А. М. АРУТЮНЯН

Ереванский отдел неорганических материалов ВНИИ «ИРЕА», Ереван

Поступило 10 III 1985

С использованием метода дисперсионного анализа определены уровни влияния некоторых факторов на процесс модифицирования твердого носителя цетилтрихлорсиланом.

Табл. 3, библиографических ссылок 6.

В высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) широко используются силикагели, модифицированные различными функциональными группами.

Как правило, модифицирование производится путем обработки силикагеля органическими производными хлорсиланов в среде различных абсолютных растворителей [1], а исходный силикагель подвергается глубокой осушке под вакуумом с целью удаления адсорбированной влаги, вызывающей частичный гидролиз модификатора.

В отдельных работах [2, 3], однако, указывается на целесообразность использования для модифицирования силикагелей, предварительно обработанных водой. Указывается [3], что присутствие воды стимулирует процесс модифицирования.

Модификатор используется, как минимум, в 3—5-кратном избытке от теоретически необходимого для модифицирования количества. В отдельных работах [4] утверждается, что лучшие результаты достигаются при обработке силикагеля в кипящем модификаторе, т. е. при весьма большом избытке последнего.

Такая противоречивость имеющихся литературных данных заставляет с большой осторожностью подходить к выбору условий модифицирования тем или иным модификатором и требует экспериментальной проверки в каждом отдельном случае.