

SOME PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF CLASSES IN $Ba(PO_3)_2-PbF_2(AlF_3)$ AND $Ba(PO_3)_2-PbF_2-AlF_3$ SYSTEMS

G. S. GABRIELIAN, B. V. PETROSSIAN, O. K. GEOKCHIAN
and V. D. KHALILIEV

Some properties, such as, density (d), crystallization ability, thermal coefficient of linear expansion ($\alpha_{100-300^\circ C}$), temperature of glassforming (T_g) and specific resistance of glasses (ρ) in $Ba(PO_3)_2-PbF_2(AlF_3)$ and $Ba(PO_3)_2-PbF_2-AlF_3$ systems have been studied.

ЛИТЕРАТУРА

1. Габриелян Г. С., Еремина Г. П., Кобак Е. Н., Халилев В. Д.,—Физика и химия стекла, 1984, т. 10, № 5, с. 619.
2. Мазурин О. В. — Электрические свойства стекла Тр. ЛТИ им. Ленсовета, Л., 1962, с. 31.
3. Пронкин А. А. — Физико-химические свойства расплавленных и твердых электролитов. В сб. науч. тр. Киев, 1979, с. 45.
4. Лидьярд А. — Ионная проводимость кристаллов. М., Наука, 1962, с. 23.

Армянский химический журнал, т. 40, № 4, стр. 214—221 (1987 г.)

УДК 541.11/12

ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КОМПОНЕНТОВ В ЧЕТВЕРНОЙ ВЗАИМНОЙ СИСТЕМЕ $Na_2CO_3 + Ca(NO_3)_2 \rightleftharpoons CaCO_3 + 2NaNO_3 - H_2O$

С. С. КАРАХАНЯН, Э. А. САЯМЯН, Дж. П. ЕГИАЗАРЯН,
Т. И. КАРАПЕТЯН и Г. Т. МИРЗОЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 7 I 1986

Изотермическим методом растворимости при 25° изучена четверная взаимная система $Na_2CO_3 + Ca(NO_3)_2 \rightleftharpoons CaCO_3 + 2NaNO_3 - H_2O$.

Составы равновесных твердых фаз установлены методом Скрейнемакера и подтверждены рентгенографическими, кристаллооптическими и термографическими исследованиями.

Установлено, что в системе образуются следующие твердые фазы:

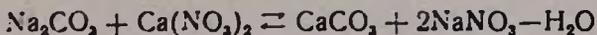
$CaCO_3$, $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, $NaNO_3$, $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$, $Na_2CO_3 \cdot 7H_2O$.

Рис. 4, табл. 3, библиографических ссылок 11.

При взаимодействии растворимых солей кальция ($Ca(NO_3)_2$ или $CaCl_2$) с карбонатами натрия, калия или аммония выделяется мало-растворимое соединение—углекислый кальций. При этом квалификация полученного продукта зависит от степени чистоты исходных растворов.

Было установлено, что использованием исходных технических растворов, предварительно очищенных по методу [1], возможно получить $CaCO_3$ марки «ос. ч.».

С целью выяснения условий наиболее полного выделения углекислого кальция из растворов нами было предпринято изучение солевого равновесия в системе



Для изучения растворимости в указанной системе необходимы данные по растворимости в ограничивающих ее тройных системах. Растворимость в системе $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{NaNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ исследована рядом авторов [2, 3]. Установлено, что в простой эвтонической системе кристаллизуются исходные компоненты — NaNO_3 и $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Изотерма растворимости системы $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{NaNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$, исследованной при температурах 10 и 25°, состоит из трех ветвей кристаллизации, отвечающих NaNO_3 , $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ [4].

Система $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{CaCO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ исследована в широком температурном интервале [5]. Изотерма растворимости при 25° состоит из ветвей кристаллизации $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + \text{CaCO}_3$ и CaCO_3 .

Грань четверной взаимной системы $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{CaCO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ исследована нами ввиду отсутствия литературного материала.

В литературе отсутствуют сведения по растворимости в четверной взаимной системе $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \rightleftharpoons \text{CaCO}_3 + 2\text{NaNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ при 25°.

Экспериментальная часть

Система $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{CaCO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ исследована методом установления равновесия в термостате при 25°. Исходными солями служили нитрат кальция и углекислый кальций марки «х. ч.».

Реакционные емкости с исходными компонентами в различных соотношениях $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 : \text{CaCO}_3 = 9 : 1, 8 : 2, 7 : 3, 6 : 4$ и т. д. термостатировались при периодическом перемешивании для установления равновесия, наступающего в течение 25—30 суток. Следует отметить, что при установлении ячеек системы к насыщенному раствору азотнокислого кальция прибавлялось расчетное количество CaCO_3 в виде сухой соли. После установления равновесия осадок отделялся от фильтрата и проводился анализ обеих фаз на компоненты: CaO , CO_2 и NO_3 , Ca^{2+} определяли комплексометрическим титрованием [6], CO_3^{2-} — объемным методом [7], NO_3 — после восстановления его до аммиака, по методу Деварда [8].

Изотерма растворимости системы $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{CaCO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ состоит из ветвей кристаллизации $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и CaCO_3 , пересекающихся в эвтонической точке. Состав эвтонического раствора: 51,56 масс. % $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и 0,019 масс. % CaCO_3 (рис. 1).

Исходными солями для исследования четверной взаимной системы $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{CaCO}_3 + 2\text{NaNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ служили карбонат натрия марки („ос. ч.“, нитрат кальция с содержанием примеси по железу $5 - 7 \cdot 10^{-4}$ и нитрат натрия марки „х. ч.“.

Изучение растворимости проводили изотермическим методом.

Равновесие определяли постоянством химического состава жидкой фазы. Время установления равновесия 20—25 суток.

Анализ жидкой фазы и твердого „остатка“ (Ca^{2+} , NO_3^- , CO_3^{2-}) проводили по вышеуказанным методам [6—8], а Na^+ вычисляли по разнице.

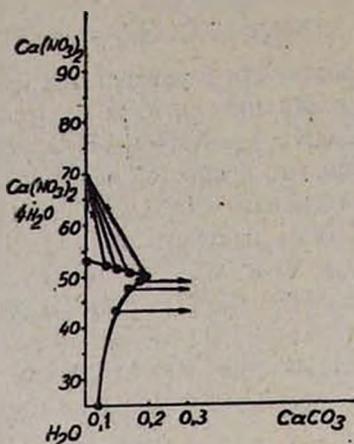


Рис. 1. Изотерма растворимости системы $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\text{—CaCO}_3\text{—H}_2\text{O}$ при 25°C.

Таблица 1
Данные рентгенографического исследования твердых фаз системы
 $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \rightleftharpoons \text{CaCO}_3 + 2\text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$

CaCO_3		$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$		$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$		NaNO_3	
J	d/n	J	d/n	J	d/n	J	d/n
10	3,850	8	5,313	45	7,801	2	3,892
45	3,337	4	4,061	100	5,202	10	3,033
100	3,029	6	3,014	40	4,401	3	2,793
40	2,490	10	2,892	40	3,152	2	2,531
25	2,284	7	2,674	30	3,006	7	2,326
50	2,088	5	2,365	40	2,811	2	2,114
35	1,9156	4	4,197	40	2,320	5	1,883
25	1,875	5	1,906	30	2,038	3	1,641
10	1,626	3	1,792	—	—	2	1,543

Состав твердых фаз устанавливали методом Скрейнемакерса. Экспериментальные данные по растворимости во взаимной четверной системе $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{CaCO}_3 + 2\text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ представлены графически по методу Йенке [9] и приведены в табл. 1.

Состав эвтонических точек представлен в табл. 2.

На диаграмме (рис. 2) приведена схема расположения полей кристаллизации солей, причем масштаб по оси абсцисс увеличен в 100 раз.

На рис. 3 представлены солевая и водная проекции полей кристаллизации CaCO_3 , $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и NaNO_3 в мол. %. Проекция воды строилась перпендикулярно солевой проекции указанных солей. На рис. 4 приведены солевая и водная проекции полей кристаллизации CaCO_3 , NaNO_3 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

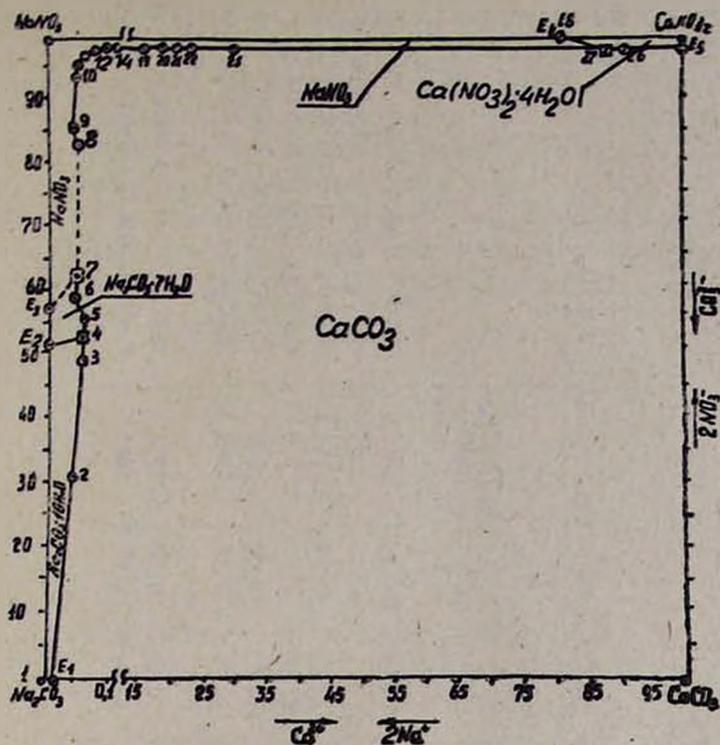


Рис. 2. Диаграмма растворимости четверной взаимной системы $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons 2\text{NaNO}_3 + \text{CaCO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C .

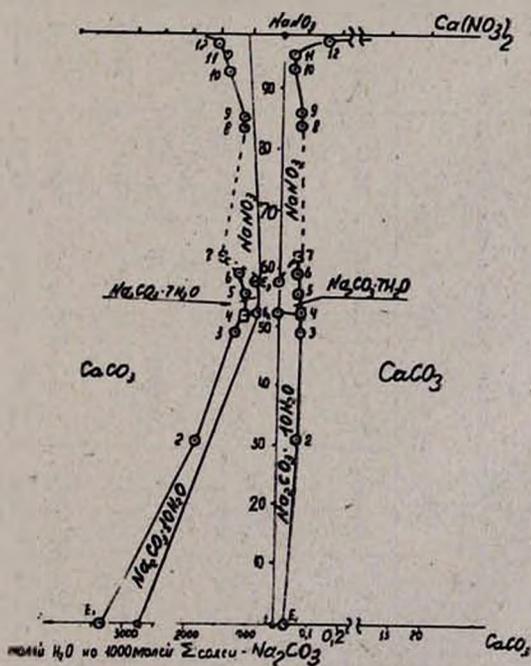


Рис. 3. Диаграмма растворимости системы $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{CaCO}_3 + 2\text{NaNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ в области кристаллизации CaCO_3 , $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и NaNO_3 .

Таблица 2

Состав эвтонических точек четверной взаимной системы $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \rightleftharpoons \text{CaCO}_3 + 2\text{NaNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$

№ точек	Жидкая фаза, масс. %					Индексы					Твердая фаза
	Na_2CO_3	NaNO_3	CaCO_3	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	H_2O	2Na^+	2NO_3^-	Ca^{2+}	CO_3^{2-}	моли воды на 1000 молей Σ солей	
E ₁	14,81	—	0,001	—	85,19	99,99	—	0,01	100	3402	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + \text{CaCO}_3$
E ₂	15,40	27,30	—	—	57,30	100,0	52,45	—	47,55	1036	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
E ₃	14,36	30,78	—	—	54,86	100,0	57,46	—	42,54	964	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + \text{NaNO}_3$
E ₄	—	12,08	—	52,73	35,19	18,07	100,0	81,93	—	500	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{NaNO}_3$
E ₅	—	—	0,001	54,26	45,73	—	99,97	100,0	0,03	770	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{CaCO}_3$
4	15,0	27,1	—	0,03	57,87	99,94	52,86	0,06	47,14	1069	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + \text{CaCO}_3$
7	14,36	37,78	—	0,03	47,83	99,94	62,20	0,06	37,80	1339	$\text{Na}_2\text{CO}_3 + 7\text{H}_2\text{O} + \text{NaNO}_3 + \text{CaCO}_3$
27	—	7,35	0,01	51,00	41,64	12,19	99,97	87,81	0,03	657	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{CaCO}_3 + \text{NaNO}_3$

Таким образом, в системе $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \rightleftharpoons \text{CaCO}_3 + 2\text{NaNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ при 25° обнаружено пять полей кристаллизации — $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, NaNO_3 , CaCO_3 и поле кристаллизации $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, возникающее за счет дегидратирующего действия других солей и занимающее незначительную часть диаграммы. Основная часть диаграммы растворимости принадлежит полю кристаллизации малорастворимого карбоната кальция (рис. 2).

В связи с тем, что экспериментально нам не удалось получить точный состав эвтонического раствора четверной взаимной системы (т. 7), мы его установили графически, экстраполяцией ветвей кристаллизации соответствующих соединений.

Таблица 3
Относительные размеры полей кристаллизации в системе $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \rightleftharpoons \text{CaCO}_3 + 2\text{NaNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$

Соединение	Относительные размеры полей кристаллизации в системе
CaCO_3	98,0
$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	1,26
$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0,06
NaNO_3	0,41
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0,27

Примечание; Сумма всех полей кристаллизации принята за 100%.

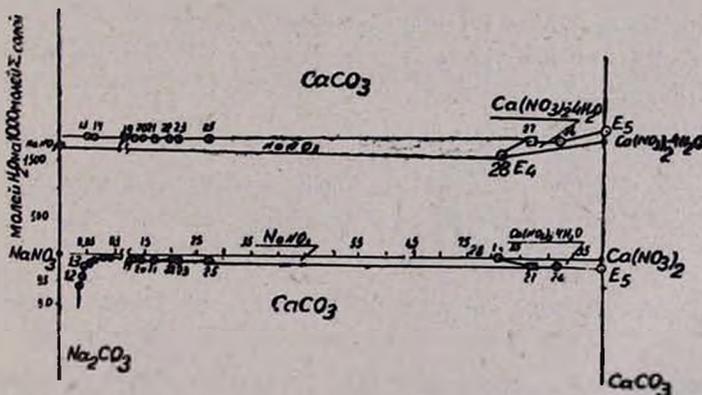
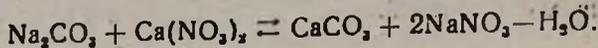


Рис. 4. Диаграмма растворимости системы $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{CaCO}_3 + 2\text{NaNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ в области кристаллизации CaCO_3 , NaNO_3 и $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

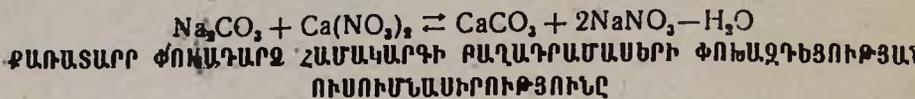
Поля выделения твердых фаз ограничены следующими ветвями совместной кристаллизации: CaCO_3 и $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ /от E_1 до т. 4/, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ /от т. 4 до E_2 /, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и CaCO_3 /от т. 4 до т. 7/, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и NaNO_3 /от т. 7 до E_3 /, и NaNO_3 и $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ /от т. 27 до E_4 /.

Состав равновесных твердых фаз подтвержден данными кристаллооптического и рентгенографического анализов, находящимися в полном соответствии с известными в литературе [4, 10, 11] (табл. 2): Согласно кристаллооптическому анализу, углекислый кальций представлен оформленными кристаллами ромбической формы с сильным двуупределением. Размеры зерен преобладающие 5-7 μ , агрататы — 25 + 35 μ . Показатель преломления $N_z = 1,656$, $N_p = 1,48$. Объемный вес 0,8892 г/см³.

В табл. 3 представлены относительные размеры полей кристаллизации солей на диаграмме растворимости в четверной взаимной системе.



Как видно из представленных данных, наибольшее поле кристаллизации, принадлежащее углекислому кальцию, составляет 98% от общей поверхности квадрата Йенеке (табл. 3).



Ս. Ս. ԿԱՐԱԽԱՆՅԱՆ, Է. Ա. ՍԱՅԱՄՅԱՆ, Ջ. Գ. ԵՂԻԱԶԱՐՅԱՆ,
Տ. Ի. ԿԱՐԱՊԵՏՅԱՆ ԵՎ Գ. Տ. ՄԻՐՉՈՅԱՆ

Իզոթերմիկ լուծելիության մեթոդով 25°-ում ուսումնասիրված է $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \rightleftharpoons \text{CaCO}_3 + 2\text{NaNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ քառատարր փոխադարձ համակարգը:

Հավասարակշռական պինդ ֆազերի բաղադրությունը որոշված է Սկրեյնեյն-մակերսի մեթոդով և հաստատված է ռենտգենոգրաֆիական, կրիստալոօպտիկական և թերմոգրաֆիական ուսումնասիրություններով:

Որոշված է, որ համակարգում բյուրեղանոմ են հետևյալ պինդ ֆազերը՝ $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, NaNO_3 , $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, CaCO_3 :

A STUDY OF COMPONENTS INTERACTION IN
 $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \rightleftharpoons \text{CaCO}_3 + 2\text{NaNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$
REVERSIBLE SYSTEM AT 25°C

S. S. KARAKHANIAN, E. A. SAYAMIAN, J. P. YEGHIAZARIAN,
T. I. KARAPETIAN and O. T. MIRZOYAN

By method of isothermic solubility at 25°C $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \rightleftharpoons \text{CaCO}_3 + 2\text{NaNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ reversible system has been studied. The equilibrium composition of solid studied. The equilibrium composition of solid phases has been established by Skreynemakers' method and was proved by X-ray, crystalloptical, as well as thermographical studies. The following solid phases have been established to be formed: NaNO_3 , CaCO_3 .

1. Авт. свид. 983772 (1982). СССР/Караханян С. С., Киракосян Р. М., Саямян Э. А., Егизарян Дж. П., Мирзоян Г. Т./ — Бюлл. изобр. 1983, № 2.
2. *Liggett F.* — *Z. anorg. Chem.*, 1936, 169, 336.
3. *Пинаевская Е. И., Антошкина Н. Л., Гусева Г. Г.* — *ЖНХ* 1961, т. 34, № 8, с. 1722.
4. *Плещев В. Е., Куртова Л. В.* — *ЖНХ* 1985, т. 10, № 6, с. 1371.
5. *Bury S. R., Redd R.* — *J. Chem. Soc.*, 1933, 1161.
6. *Прибил Р.* — Комплексоны в химическом анализе. ИЛ. М., 1960, с. 304.
7. *Петрашень В. И.* — Объемный анализ. Госхимиздат, М., 1946, 147 стр.
8. *Гиллебранд В. Ф., Лендель Г. Э., Брайт Г. А., Гофман Д. И.* — Практическое руководство по неорганическому анализу. Госхимиздат, М., 1957 г.
9. *Аносов В. Я., Озерова М. И., Фиалков Ю. Я.* — Основы физико-химического анализа. М., АН СССР, 1976, 490 стр.
10. *Михеев В. И.* — Рентгенометрический определитель минералов. Госгеотехиздат, М., 1957 г. 857 стр.
11. *Cumulative Alphabet etcat and Grouped Numerical Index of X-Ray Diffraction data: Jududing the fifth set of cards (1953)* — ASTM, Philadelphia, 1969 — 367p.

Армянский химический журнал, т. 40, № 4, стр. 221—226 (1987 г.)

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 620.191+547.298

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИНГИБИРУЮЩЕЙ АКТИВНОСТИ ЧЕТВЕРТИЧНЫХ АММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ, СОДЕРЖАЩИХ 2-ОКСИЭТИЛЬНУЮ ГРУППУ

Г. О. ТОРОСЯН, С. С. АВАГЯН, А. Х. НАЗАРЕТЯН, С. Н. САРГСЯН,
Л. Л. ҚАРАПЕТАН, К. Ц. ТАГМАЗЯН и А. Т. БАБАЯН,

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван
Ереванский политехнический институт, им. К. Маркса

Поступило 22 VII 1985

Исследована ингибирующая активность ряда солей четырехзамещенного аммония с 2-оксиэтильной группой при кислотной коррозии для Ст.-45. Снятием поляризационных кривых катодного выделения водорода и анодного растворения Ст.-45 показано, что некоторые из изучаемых солей являются эффективными катодными ингибиторами. Установлено, что ингибирующая активность солей аммония возрастает с удлинением углеродной цепи одного из заместителей до децильного фрагмента, а далее наблюдается даже наступное понижение активности, как в случае додецильной группы: Рис. 4, табл. 1, библиограф. ссылок 4.

Известно защитное действие азотсодержащих органических соединений в растворах минеральных кислот [1]. Ранее было показано, что ряд амидов и четвертичных аммониевых солей (ЧАС) может быть применен в качестве ингибиторов кислотной коррозии [2—4]. Высокую ингибирующую активность проявляют ЧАС с ацильными группами [3].

С целью расширения области применения ЧАС в этом направлении нами изучены защитные свойства солей четырехзамещенного аммония, содержащих 2-оксиэтильную группу. Основное достоинство этих со-