

QUANTUM YIELD OF PHOTOSENSITIZED BY MERCURY THE OXIDATION REACTION OF ETHYLENE

J. M. ADILKHANIAN, N. G. YEDIGARIAN and L. A. KHACHATRIAN

A quantum yield of photosensitized by mercury the oxidation reaction of ethylene under static conditions has been determined. The experiments have been carried out with $C_2H_4:O_2=1:1$ mixture at 50 torr and over 403–620 K temperature range.

The quantum yield rises from 0,45 at 403 K up to 1,7 at 620 K.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Едигарян Н. Г., Хачатрян Л. А., Манташян А. А. — ХВЭ, 1989, т. 23, № 1, с. 60.
2. Едигарян Н. Г., Хачатрян Л. А., Арсентьев С. Д., Манташян А. А. — ХВЭ, 1989, т. 23, № 1, с. 63.
3. Line D., LeRoy D. J. — J. Chem. Phys., 1945, v. 13, № 7, p. 307.
4. Калверт Дж., Питтс Дж. — Фотохимия. М., Мир, 1973.
5. У Всесоюзное совещание по фотохимии, тез. докладов, Суздаль (19–21) II-85, часть. I.
6. Возбужденные частицы в химической кинетике /под ред. А. А. Борисова. М., Мир, 1973.
7. Meagher J. F., Heicklen J. — J. Phys. Chem., 1976, v. 80, № 15, p. 1645.
8. Callear A. B., Cvetanovic R. J. — J. Chem. Phys., 1956, v. 24, № 4, p. 873.
9. Batt, McCulloch R. D. — Intern. J. Chem. Kinet., 1976, v. 8, p. 491.
10. Dagaout P., Cathonnet M., Boettner J. C. — J. Phys. Chem., 1988, v. 92, № 3, p. 661.
11. Legget C., Thynna J. C. J. — J. Chem. Soc., 1970, m(A), p. 1188.

Армянский химический журнал, т. 43, № 9, стр. 567–571 (1990 г.)

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 532.739.2:541.11/12

ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРИМОСТИ В ЧЕТВЕРНОЙ ВЗАИМНОЙ СИСТЕМЕ $2NaF + Ca(OH)_2 \rightleftharpoons CaF_2 + 2NaOH - H_2O$ ПРИ 20°

О. Е. АРТЕМОВА, Ж. М. АБРАМЯН и Г. О. ГРИГОРЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армении, Ереван

Поступило 22 VIII 1989

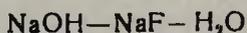
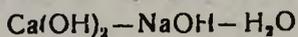
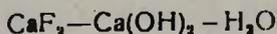
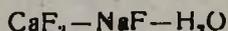
Изучена четверная взаимная система $2NaF + Ca(OH)_2 \rightleftharpoons CaF_2 + 2NaOH - H_2O$ методом растворимости при 20°. Установлены поля кристаллизации NaF , CaF_2 , $Ca(OH)_2$ и $NaOH$, основную область кристаллизации на диаграмме занимает CaF_2 (~ 5% поверхности).

1 ис. 1, табл. 2, библиограф. ссылок 5.

В работе [1] установлено, что коллоидный CaF_2 является катализатором процесса направленного синтеза гидросиликатов кальция в гидротермальных условиях. В указанной работе коллоидный CaF_2 получают взаимодействием раствора NaF с известковым молоком.

Поэтому представляло интерес изучение растворимости в системе $2\text{NaF} + \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons \text{CaF}_2 + 2\text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}$, выяснение условий и конечных традиционных пределов кристаллизации исходных солей из водных растворов.

Для изучения растворимости в указанной системе необходимы данные по растворимости в ограничивающих ее тройных системах:



Система $\text{Ca}(\text{OH})_2 - \text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}$ изучалась авторами работы [2], а данные по растворимости системы $\text{NaOH} - \text{NaF} - \text{H}_2\text{O}$ приведены в работе [3]. Система $\text{CaF}_2 - \text{NaF} - \text{H}_2\text{O}$ исследована нами. Изучение ее растворимости сводилось к экспериментальному определению состава эвтонической точки. К насыщенным растворам исходных солей с избытком твердой соли добавлялась вторая соль до соответствующего насыщения ею и выпадения ее в твердую фазу. За твердыми фазами системы велось кристаллооптическое наблюдение. Состав эвтонического раствора: 4,07 масс. % NaF и 0,002 масс. % CaF_2 .

Аналогично исследовалась и другая тройная система — $\text{CaF}_2 - \text{Ca}(\text{OH})_2 - \text{H}_2\text{O}$. Она также эвтонического типа. Состав эвтонического раствора: 0,01 масс. % $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и 0,0005 масс. % CaF_2 .

Анализ литературных и полученных нами экспериментальных данных по растворимости составляющих тройных систем показал, что изучение растворимости в областях, насыщенных гидроксидом натрия, затруднено ввиду образования вязких стеклообразных растворов, т. е. практически не выделена ветвь кристаллизации NaOH .

Система $2\text{NaF} + \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons \text{CaF}_2 + 2\text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}$ исследована методом изотермической растворимости при 20°. Исходными солями служили NaF , CaF_2 марки „ч.“ и NaOH квалификации „х. ч.“.

Реакционные области загружались различными соотношениями исходных компонентов с охватом всей области кристаллизации солей, заливались дистиллированной водой с учетом соотношения жидкой фазы: тв. фазы = 3:1. При непрерывном интенсивном перемешивании смеси термостатировались в течение 30 сут.

В отобранных пробах жидкой и твердой фаз анализировали: Ca^{2+} — комплексометрически; OH^- — кислотно-основным титрованием; F^- — отгонкой; Na^+ — методом пламенной фотометрии [4, 5]. Полученные данные пересчитывали на солевой состав (составленный преимущественно по принципу связывания ионов в менее растворимые соли).

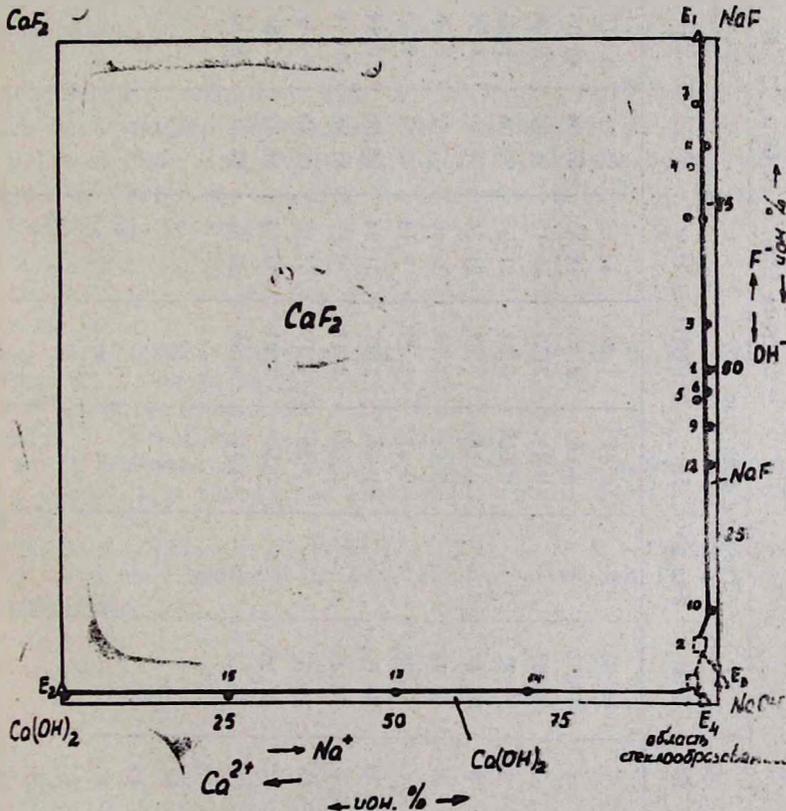
Данные по составу жидкой и твердой фаз в массовых и ионных % представлены в табл. 1 и 2.

Диаграмма растворимости системы $2\text{NaF} + \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons \text{CaF}_2 + 2\text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}$ построена по принципу Йенеке (рис.). Составы твер-

Таблица 1

Система $2\text{NaF} + \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons \text{CaF}_2 + 2\text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}$ при 20°

№ п/п	Жидкая фаза масс %					Индексы				Моли H_2O на 100 молей солей
	2NaF	2NaOH	CaF_2	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	H_2O	2Na^+	Ca^{+2}	2OH^-	2OH^-	
1	4,46	4,19	—	0,046	91,30	99,41	0,59	50,0	50,0	4785,12
2	5,11	45,51	0,003	0,36	49,02	99,37	0,78	9,61	90,54	428,87
3	6,10	4,23	—	0,094	89,58	98,97	1,2	57,34	42,65	3909,4
4	32,05	5,57	—	1,59	60,79	95,56	4,44	80,76	19,24	714,0
5	2,85	3,05	—	0,20	93,9	96,9	3,61	4,52	54,48	6983,49
6	6,41	6,76	—	0,17	86,66	98,59	1,41	4,68	53,32	2957,28
7	37,8	1,98	—	0,81	58,41	95,19	4,81	9,18	9,2	650,30
8	16,58	5,32	—	0,36	77,84	99,69	1,31	73,78	26,22	1519,64
9	4,18	3,84	—	1,65	90,33	98,67	1,33	41,67	58,3	4181,94
10	4,73	26,94	—	0,11	68,22	99,62	0,38	14,20	85,80	90,71
11	11,36	0,59	—	1,33	86,72	98,74	1,25	14,37	15,12	3011,11
12	7,7	8,78	—	3,15	81,0	98,85	1,14	3,44	64,55	1898,73
13	0,31	10,8	—	0,13	88,72	50,13	49,67	2,45	97,55	17284,72
14	0,59	27,31	—	0,04	72,06	70,81	29,19	3,13	96,87	4587,96
15	2,19	18,28	—	0,19	74,34	24,83	65,17	3,5	6,42	5452,1
E_1	4,07	—	0,02	—	98,91	94,72	0,28	100	—	547,88
E_2	—	—	0,0005	0,01	99,99	—	100	4,26	95,74	9357,60
E_3	0,5	18	—	—	81,5	100	—	2,60	97,40	80,04
E_4	—	20	—	0,005	79,995	99,99	0,01	—	100	507,14

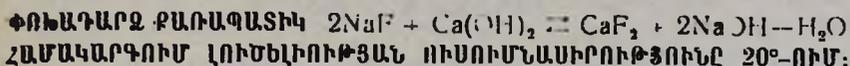
Рис. Изотерма расворимости системы $2\text{NaF} + \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons \text{CaF}_2 + 2\text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}$ при 20°

Система $2\text{NaF} + \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons \text{CaF}_2 + 2\text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}$ при 20°

Таблица 2

№ ц/п	Твердая фаза, масс. %					И н д е к с ы					Твердая фаза
	2NaF	2CaOH	Ca ²⁺	Ca(OH) ₂	H ₂ O	2Na ⁺	Ca ²⁺	2F ⁻	2OH ⁻	моли H ₂ O на (100 молей Σ солей)	
1	65,81	—	0,11	1,81	32,27	96,89	3,15	97,06	2,93	222,71	Na ⁺ + CaF ₂
2	48,21	—	4,08	32,86	14,85	53,64	46,36	58,5	41,50	77,10	(Ca ²⁺ + Na ⁺ + NaOH)
3	23,65	—	0,41	2,79	73,15	93,02	6,98	93,87	6,13	655,15	Na ⁺ + Ca ²⁺
4	72,85	—	0,009	5,51	21,61	92,04	7,96	92,04	7,95	127,57	.
5	75,67	—	0,76	1,83	21,74	96,52	3,68	97,36	2,64	129,12	.
6	69,72	—	0,12	1,76	32,40	97,62	2,98	97,21	2,80	210,40	.
7	87,36	—	0,17	3,29	9,18	95,68	4,32	97,86	4,14	46,92	.
8	66,01	—	0,08	1,97	31,94	96,56	3,44	96,68	3,32	217,69	.
9	75,42	—	5,54	9,47	9,57	81,86	18,14	88,33	11,67	48,47	.
10	29,36	—	1,56	11,19	57,18	67,18	3,82	71,02	28,98	609,73	.
11	67,93	—	0,96	6,94	27,14	88,42	11,58	89,73	10,27	146,75	.
12	65,01	—	0,82	4,65	29,95	91,2	8,73	92,57	7,43	193,-0	.
13	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	(CaOH) ₂ + (Ca ₂)
14	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	.
15	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	.
E ₁	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	aF + Ca ²⁺
E ₂	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	(Ca ²⁺ + (CaO) ₂)
E ₃	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	CaOH + Na ⁺
E ₄	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	(CaOH) ₂ + CaOH

дых фаз определены анализом отжатых осадков, а также методом «остатков» Скрейнемакерса. Как видно из экспериментальных данных, в твердую фазу в системе кристаллизуются CaF_2 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, NaF . Нами также условно выделена область кристаллизации NaOH , но экспериментально ее получить не удалось ввиду получения в этой области вязких стеклообразных растворов, из которых твердая фаза не выделялась. Подавляющую область кристаллизации ($\sim 95\%$) занимает CaF_2 , который ввиду ничтожно малой растворимости оказывает высаливающее действие на другие соли.



Օ. Ե. ԱՐՏՅՈՄՈՎԱ, Ժ. Մ. ԱԲՐԱՀԱՄՅԱՆ Ե Չ. Հ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ

Լուծելիության եղանակով 20°-ում ուսումնասիրվել է բառապատիկ փոխադարձ համակարգը՝ $2\text{NaF} + \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons \text{CaF}_2 + 2\text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}$: Որոշվել են հետևյալ բյուրեղացման դաշտերը՝ NaF , CaF_2 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ և NaOH : Բյուրեղացման հիմնական մարզը դիագրամի վրա զբաղեցնում է CaF_2 (\sim մակերեսի 95 %):

A STUDY OF SOLUBILITY IN QUATERNARY RECIPROCAL $2\text{NaF} + \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons \text{CaF}_2 + 2\text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}$ SYSTEM AT 20°

O. E. ARTEMOVA, Zh. M. ABRAHAMIAN and G. H. GRIGORIAN

The quaternary reciprocal $2\text{NaF} + \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons \text{CaF}_2 + 2\text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}$ system has been studied by the solubility method at 20°. The crystallization fields of NaF , CaF_2 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, and NaOH have been found. It has been shown that CaF_2 occupies the main crystallization region on a diagram ($\sim 95\%$ of the area).

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Авт. свид. 1357352 (1986), СССР/Григорян Г. О., Григорян О. В., Мурадян А. Б., Григорян К. Г. — Бюлл. изобр., 1987, № 45.
2. Anselme A. — Bull. Soc. Chim., 1903, v. 29. № 3, p. 98.
3. Нагорская Н. Д., Новоселова А. В. — ЖОХ, 1935, т. 5, с. 182.
4. Винник М. М., Ербанова Л. Н., Зайцев П. М. — Методы анализа фосфатного сырья, фосфорных и комплексных удобрений, кормовых фосфатов. М., Химия, 1975 г., с. 77, 180.
5. Гиллесбранд В. Ф., Лендель Г. Э., Брайт Г. А., Гофман Д. И. — Практическое руководство по неорганическому анализу. М., Гос. научно-тех. изд-во хим. литературы, 1960, с. 166.