

Полученные данные могут быть использованы при прогнозировании возможных механизмов твердения бетонов, в которых добавки хлористого кальция имеют широкое применение.

Московский инженерно-строительный институт им. В. В. Куйбышева

Поступила
26.IX.1972

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Г. Берг, И. С. Рассонская, Изв. Сектора физ.-хим. анализа. ИОНХ, 22, 140, 1953.
2. И. И. Вольнов, Канд. дис. М., 1952; И. И. Вольнов, С. Э. Макаров, Изв. Сектора физ.-хим. анализа. ИОНХ, 25, 320, 1954; И. И. Вольнов, Е. И. Латышев, Ж. прикл. химии, 30, 977, 1957.

Статья полностью депонирована в ВИНТИ за № 5344—72 Деп. от 3 января 1973 г.

УДК 541.8

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ГИДРООКСИХЛОРИДОВ КАЛЬЦИЯ

О. А. Маркова

Изучался вопрос о содержании кристаллизационной воды в твердых гидроксихлоридах кальция. Этот вопрос в работах по растворимости оставался дискуссионным, так как его решение соответствовало пределу точности применявшегося в этих работах метода остатков. При исследовании обе соли, которые растворимы инкогруэнтно, во избежание разложения оставляли в контакте с их маточными растворами. Было установлено, что при температуре выше 20°С и концентрациях хлористого кальция больше 35% из растворов выделяется не кристаллогидрат $\text{CaCl}_2 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, а безводная соль $\text{CaCl}_2 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2$ имеющая гексагональную ячейку с параметрами $a = 3,86$; $c = 9,86$, $Z = 1$ формульных единиц $\text{CaCl}_2 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2$; $D_{\text{опыт.}} = 2,32$, $D_{\text{расчет.}} = 2,40$, [1]. Порошковая рентгенограмма, показатели преломления и габитус кристаллов этой соли совпадают с таковыми, найденными различными авторами у препаратов, выделяющихся в той же области кристаллизации, но принимавшихся ими за соль $\text{CaCl}_2 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. По точке пересечения теоретической прямой составов $\text{CaCl}_2 : \text{Ca}(\text{OH})_2 = 1 : 1$ и прямой Скрейнемакера, для которой было проанализировано 11 проб маточного раствора и «остатков» одного и того же препарата, был найден состав $\text{CaCl}_2 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 0,22\text{H}_2\text{O}$, также отвечающий в пределах ошибки опыта составу безводной соли.

У другой соли по порошковой рентгенограмме определена псевдокубическая ячейка с $a = 8,20$, откуда (при $Z = 1$ формульных единиц $\text{CaCl}_2 \cdot 3\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) получается расчетное значение плотности $D_{\text{расчет.}} = 1,65$, близость которого к экспериментальному $D_{\text{опыт.}} = 1,67$ является подтверждением принятой в [2] формулы $\text{CaCl}_2 \cdot 3\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

Московский инженерно-строительный институт им. В. В. Куйбышева

Поступила
26.IX.1972

ЛИТЕРАТУРА

1. H. R. Oswald, W. Feitknecht, Helv. chim. acta, 847, XLIV, 1961.
2. И. И. Вольнов, Канд. дис., М., 1952.

Статья полностью депонирована в ВИНТИ за № 5346—72 Деп. от 3 января 1973 г.

УДК 541.1+546.185+546.654+546.26

ТЕНЗИМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ВОССТАНОВЛЕНИЯ LaPO_4 УГЛЕРОДОМ

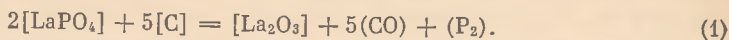
Г. И. Повиков, И. Л. Гайдыл, В. П. Орловский

Приведены результаты термодинамического изучения процесса восстановления ортофосфата лантана углеродом. Ортофосфат лантана, будучи нелетучим, образует газообразные CO и CO_2 .

Изучение проводили статическим методом с кварцевым нуль-манометром. Для исследования процесса восстановления использовали графит спектральной чистоты.

Для удаления сорбированных примесей графит прокаливали в вакууме в течение нескольких часов при 1300° С. Изучение процесса восстановления проводили в интервале 800—1150° С.

В расчетах принималось, что основная стадия протекает по схеме



Разность между давлением первой и второй стадий представляет фактическое равновесное давление восстановления. На основании экспериментальных данных вычислены термодинамические характеристики ΔH_T° и ΔS_T° этого процесса, равные соответственно 356,5 ккал/моль и 241,0 э. е. На основании анализа проведенных опытов сделано предположение о растворимости в твердых фазах между LaPO_4 и La_2O_3 . Используя соотношение

$$\Delta \bar{S}_T^\circ = \Delta S_T^\circ + 4,575 \lg \frac{N_{\text{La}_2\text{O}_3}}{N_{\text{LaPO}_4}^2} \quad (2)$$

(где $\Delta \bar{S}_T^\circ$ — энтропия компонента в идеальном растворе), вычислили поправку на растворимость. С учетом этой поправки вычислено значение ΔS_T° в интервале 1250—1400° К для процесса восстановления LaPO_4 с участием индивидуальных твердых фаз для равновесия (1), равное $241 + 9,0 = 250$ э. е. Зная зависимость ΔH_T° и ΔS_T° от температуры и считая теплоемкость ΔC_p не зависящей от температуры, мы произвели расчет на стандартные условия: $\Delta H_{298}^\circ = 345 \pm 10$ ккал/моль; $\Delta S_{298}^\circ = 231 \pm 6$ э. е. Эти значения позволяют рассчитать стандартные характеристики LaPO_4 — изменение энтальпии образования $\Delta H_f^\circ = -436$ ккал/моль из простых тел и абсолютную энтропию $S_{f, 298}^\circ = 41$ э. е., равные соответственно -436 ккал/моль и 41 э. е.

Белорусский технологический институт
им. С. М. Кирова
Минск

Поступила
2.X.1972

Статья полностью депонирована в ВИНТИ за № 5330—72 Деп. от 3 января 1973 г.

УДК 541.123

ФАЗОВОЕ РАВНОВЕСИЕ ЖИДКОСТЬ — ПАР СИСТЕМЫ АММИАК—ДИФТОРДИХЛОРМЕТАН

И. В. Волобуев, А. П. Бузнецов

Давление пара системы аммиак — дифтордихлорметан, для которой авторами экспериментально была установлена зона ограниченной растворимости ($T_{\text{кр}} = -284,39^\circ \text{К}$), измеряли статическим методом для составов, содержащих 9,7; 15,1; 32,0; 49,9; 69,9; 88,9; 98,9 мол. % аммиака, в интервале температур 213—313° К и давлений до 25 бар.

Температуру в жидкостном кристате поддерживали автоматически с точностью $\pm 0,04^\circ \text{К}$ и измеряли платиновым термометром сопротивления с погрешностью не более $\pm 0,05^\circ \text{К}$. Дозировку компонентов проводили на стеклянной вакуумной установке с точностью $\pm 0,5$ мол. % (отн.). Давление пара измеряли спустя 30 мин. после достижения термодинамического равновесия образцовыми манометрами класса 0,4, которые находились в воздушном термостате при температуре на $0,5^\circ$ выше рабочей. Аммиак (ГОСТ 6221-62) осушали и очищали от примесей. Количество нелетучего остатка в аммиаке не превышало 0,06%. Дифтордихлорметан (ГОСТ 8501-57) очищали на колонке высокого давления. Содержание основного продукта в дифтордихлорметане определялось хроматографически и составляло 99,97 объем. %.

Полученные экспериментальные данные табулированы и представлены в виде диаграммы давление — состав и зависимости $\lg p - 1/T$. Показано, что в области ограниченной растворимости система аммиак — дифтордихлорметан является гетероазетропной и с повышением давления переходит в азеотропную. Погрешность определения составов системы в гетерогенной области $\pm 0,5$, в гомогенной — 1—3 мол. % (отн.). Приведено сравнение полученных и литературных данных.

Одесский технологический институт
холодильной промышленности

Поступила
4.X.1972

Статья полностью депонирована в ВИНТИ за № 5322—72 Деп. от 3 января 1973 г.