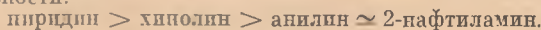


тиламина и его 8-оксипроизводного. Приготовленные смеси подвергали нагреву в течение 72 час. при 100° С. После этого в них измеряли концентрацию роданистых солей. Полученные данные свидетельствуют о том, что наличие оксигруппы в молекуле амина усиливает его реакционную способность. Исключение составляют лишь амины, в которых оксигруппа находится рядом с аминогруппой. В этом случае выход электролитных соединений заметно падает по сравнению с соответствующим амином без гидроксильной группы. Объясняется это образованием внутримолекулярной водородной связи [4].

Согласно полученным данным реакционная способность аминов изменяется в такой последовательности:



Львовский медицинский институт

Поступила 1.VI.1970

ЛИТЕРАТУРА

1. С. П. Мискиджьян, А. С. Мороз, Ж. физ. химии, **40**, 2743, 1966.
2. А. Л. Корсунская, С. П. Мискиджьян, А. А. Пастушенко, Электрохимия, **1**, 800, 1965.

Статья полностью депонирована в ВИНТИ за № 2450-71 Деп. от 4 января 1971 г.

УДК 536.7+183

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ДЕГИДРАТАЦИИ $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

Г. И. Новиков, Л. А. Маринова, В. Н. Яглов

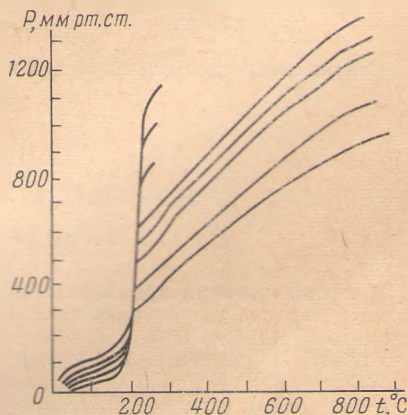
Литературные данные [1—3] о термической дегидратации $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ посвящены изучению механизма дегидратации. В литературе нет, однако, сведений о термодинамике этого процесса. Нами изучался процесс дегидратации $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ в статических равновесных условиях с использованием тензиметрического метода с кварцевым мембранным нуль-манометром [4]. Образец синтезирован по методике [5]. Для идентификации дегидратированной твердой фазы использовался метод рентгеноструктурного анализа.

На рисунке приведена серия кривых, выражающих зависимость давления пара воды от температуры для опытов с разным соотношением m/V (m — навеска соли, V — объем мембранной камеры). До температуры в среднем 170° С выделяется адсорбционная вода. До 220° С отщепляется шесть молекул кристаллизационной воды. Образующиеся при этом продукты дегидратации рентгеноаморфны. По данным рентгеноструктурного анализа кристаллизация твердой фазы наступает при ~ 280° С. В интервале от 220 до 550° С выделяется седьмая молекула воды, последняя молекула воды не выделяется до 900° С. Прогиб на кривых зависимости давления пара от температуры при 750° С объясняется, по-видимому, тем, что при этих температурах в газовую фазу начинают переходить кислородные соединения фосфора, вступающие в реакцию с кварцем.

Экспоненциальной форме кривой зависимости давления пара воды от температуры (рисунок) соответствует моновариантное состояние системы, состоящей из двух твердых фаз и одной газовой. Схематически этот процесс можно изобразить следующим образом: $[\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}] \rightleftharpoons [\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}] + 6(\text{H}_2\text{O})$.

Формула продукта дегидратации соответствует брутто-составу дигидрата ортофосфата никеля, рассчитанному из экспериментальных данных. Константа равновесия этого процесса (1) из расчета на пробег реакции в один газовый моль численно равна давлению пара воды над кристаллогидратом.

Зависимость логарифма константы от обратной температуры выражается уравнением: $\lg K_p = 9,66 - \frac{4796,4}{T}$. Исходя из уравнения рассчитаны термодинамические характеристики процесса $\Delta H_1^\circ = 21,9 \text{ ккал/моль}$, $\Delta S_1^\circ = 44,2 \text{ э. е.}$ Пологий отрезок кривой (рисунок) в интервале от 220 до 550° С соответствует дивариантному равновесию в



системе, состоящей из двух фаз: твердого раствора, образованного формальными брутто-компонентами $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и паров воды: $\{\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_{\text{т.р.р}} \rightleftharpoons \{\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}\}_{\text{т.р.р}} + (\text{H}_2\text{O})$.

Зависимость логарифма константы равновесия этого процесса от температуры выражается уравнением $\lg K_p = 5,63 - (4107,2/T)$. Изменения энтальпии и энтропии процесса соответственно равны $\Delta H_2^\circ = 18,8 \text{ ккал/моль}$, $\Delta S_2^\circ = 25,8 \text{ э. е.}$

Белорусский технологический
институт
им. С. М. Кирова

Поступила
5.VI.1970

ЛИТЕРАТУРА

1. M. Viltage, C. r. Acad. Sci., 256, 2816, 1963.
2. Г. Е. Тюленева, С. А. Аморова, В. В. Печковский, Изв. вузов. Химия и хим. технология, 10, 898, 1967.
3. Л. Н. Щегров, В. В. Печковский, Л. С. Ещенко, Докл. АН СССР, 184, 391, 1969.
4. Г. И. Новиков, Докт. дис., Л., 1965.
5. R. Klement, H. Haselbeck, Z. anorgan. und allgem. Chem., 334, 24, 1964.

Статья полностью депонирована в ВИНТИ за № 2493-71 Деп. от 18 января 1971 г.

УДК 541.8

РАСТВОРИМОСТЬ ВОДЫ В СИСТЕМЕ $\text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2$

С. К. Чумарев, В. И. Езиков

Растворенные в стекле газы нарушают его светопропускание, однородность, механическую и термическую прочность. В работе исследовали растворимость воды в системе $\text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2$ при $1100 \pm 10^\circ \text{C}$.

Предварительно приготовленные расплавы насыщали в течение 3—4 час. смесью газов с заданным парциальным давлением паров воды. Отобранные образцы расплава немедленно анализировали на содержание воды методом вакуумной экстракции.

На изотерме растворимости воды получен минимум, отвечающий составу $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$. Это, по-видимому, объясняется сохранением упорядоченности в расплаве при температуре опыта. Соединение $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$, имеющее пологий максимум на диаграмме состояния, не обнаруживает перегиба на изотерме растворимости.

Львовский политехнический
институт

Поступила
8.VI.1970

Статья полностью депонирована в ВИНТИ

УДК 541.183.24

КРИПТОНИЗАЦИЯ УГЛЕРОДНЫХ СОРБЕНТОВ

А. М. Трофимов, Г. И. Гайдук

При исследовании криптонизации пористых углеродных сорбентов, располагающихся в порядке уменьшения способности адсорбировать благородные газы: СКТ-М, лигнинный, АГ-5 и АР-3, установлена способность к криптонизации, убывающая от АР-3 к СКТ-М, причем у последнего она вообще не наблюдалась. Эти исследования проводились от 100 до 450°C и давлении 30 атм. Кроме этого, активированный уголь АР-3, так же как и графит, подвергался контакту с криптоном при 300, 600 и 750°C с выдержкой по 2 часа при каждой температуре и при давлении в 1 атм. Графит в этих условиях проявлял способность к криптонизации, тогда как АР-3 при 300 и 600°C этой способности не показал из-за идущего процесса десорбции, полностью перекрывающего криптонизацию. При 750°C активированный уголь АР-3 проявил более сильную способность к криптонизации, чем графит.

Поступила
15.VI.1970

Статья полностью депонирована в ВИНТИ за № 2494-71 Деп. от 18 января 1971 г.