

ԵՐԵՎԱՆԻ ՊԵՏԱԿԱՆ ՀԱՄԱԼՍԱՐԱՆ

**ՊԵՏՐՈՍՅԱՆ Գ. Գ., ԲԵԳԼԱՐՅԱՆ Հ. Ա.,
ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ Ռ. Ս.**

**«ՍԻԼԻԿԱՏՆԵՐԻ ԵՎ ՑԵՈԼԻՏՆԵՐԻ ՔԻՄԻԱ»
ԴԱՍԸՆԹԱՅԻ ԼԱԲՈՐԱՏՈՐ
ԱՇԽԱՏԱՆՔՆԵՐ**

(Ուսումնամեթոդական աշխատանք)

**ԵՐԵՎԱՆ
ԵՊՀ ՀՐԱՏԱՐԱԿՉՈՒԹՅՈՒՆ
2016**

ՀՏԴ 549.6(07)

ԳՄԴ 22.31գ7

Պ 505

*Հրատարակություն է երաշխավորել
ԵՊՀ դեղագիտության և քիմիայի ֆակուլտետի
գիտական խորհուրդը*

Գրախոսներ՝ քիմ. գիտ. դոկտոր, պրոֆեսոր Ս. Կ. Գրիգորյան
քիմ. գիտ. թեկնածու, դոցենտ Ռ. Պ. Մխիթարյան

Պետրոսյան Գ. Գ., Բեգլարյան Հ. Ա., Հարությունյան Ռ. Ս.

**Պ 505 «Սիլիկատների և ցեոլիտների քիմիա» դասընթացի լաբորատոր
աշխատանքներ:** Ուսումնամեթոդական աշխատանք/Պետրո-
սյան Գ. Գ., Բեգլարյան Հ. Ա., Հարությունյան Ռ. Ս.: -Եր., ԵՊՀ
հրատ., 2016, 60 էջ:

«Սիլիկատների և ցեոլիտների քիմիա» ուսումնամեթոդական աշխատան-
քում ներկայացված են սիլիկատներին և դժվարահալ միացություններին վերա-
բերող համառոտ տեսությունը և լաբորատոր աշխատանքներ: Գիրքը նախա-
տեսված է բուհերի ուսանողների, մագիստրոսների, ասպիրանտների և բոլոր
նրանց համար, ովքեր առնչվում են սիլիկատների և ցեոլիտների ուսումնասիր-
ման խնդիրներին:

ՀՏԴ 549.6(07)

ԳՄԴ 22.31գ7

ISBN 978-5-8084-2133-2

© ԵՊՀ հրատ., 2016

© Հեղ. խումբ, 2016

Լաբորատոր աշխատանք №1

1.1 Նատրիումի կամ կալիումի մետասիլիկատի սինթեզ

Նատրիումի և կալիումի մետասիլիկատներն ունեն Na_2SiO_3 և K_2SiO_3 բաղադրությունները և պատկանում են շղթայական կառուցվածքով սիլիկատների դասին: Նատրիումի մետասիլիկատը հալվում է 1089°C -ում, իսկ կալիումի մետասիլիկատը՝ 976°C -ում: Դրանք կարող են ստացվել համարժեք քանակներով սոդան կամ պոտաշը սիլիկահողի հետ հալեցնելով, ապա հալույթը դանդաղ սառեցնելով (չոր եղանակ), ինչպես նաև սիլիկահողի ակտիվ ձևը (սիլիկաժել, տրեպել) կծու մատրիումի կամ կծու կալիումի լուծույթների հետ փոխազդելով (թաց եղանակ): Սիլիկահողի և սոդայի (պոտաշի) միահալումից և արագ սառեցումից ստացվում են ապակեման մատրիումի (կալիումի) մետասիլիկատի մեծ կտորներ: Na, K և Li-ի ապակեման մետասիլիկատները կոչվում են լուծելի կամ հեղուկ ապակիներ, որոնք արագ լուծվում են տաք ջրում, և դանդաղ՝ սառը ջրում՝ առաջացնելով հիմնային միջավայր: Այդ լուծույթներից ուժեղ հանքային թթուների, թթվային սուլֆիդների, կարբոնատների ու ածխածնի երկօքսիդի ազդեցությամբ անջատվում է սիլիկաթթվի ժելը, օրինակ.



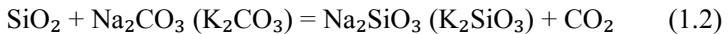
Ալկալիական մետաղների մետասիլիկատների լուծույթներին ծանր մետաղների, կալցիումի և մագնեզիումի աղերի լուծույթներ ավելացնելիս առաջանում է նստվածք, որը կազմված է սիլիկատային կատիոնից և կոլոիդային սիլիկահողից:

Ալկալիական մետաղների սիլիկատների կիրառությունը գործնականում բազմազան է, օրինակ՝ սիլիկատ-մեծակտորները կիրառվում են ապակի եփելու համար որպես հիմնային բաղադրիչ, ինչպես նաև հեղուկ ապակիներ ստանալու համար: Հեղուկ ապակիները օգտագործվում են որպես սոսինձ, ինչպես նաև կտորեղենի ներկման, սովարաթղթի, սովորական թղթի, նրբատախտակի, հողաշերտի ամրացման, հրակայուն բետոնների ստացման համար, հախճապակու, ճենապակու արտադրության մեջ:

ՓՈՐՉՆԱԿԱՆ ՄԱՍ

1.2. Նատրիումի և կալիումի մեքսաիլիկատների ստացման չոր եղանակ

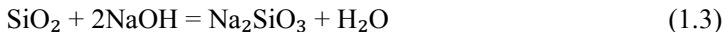
Ելանյութերն են քվարցն ավազը, սողան և պոտաշը, որոնք անհրաժեշտ է չորացնել և անցկացնել №05÷06 մաղով: Բաղադրիչների զանգվածները վերցնել ըստ հետևյալ ռեակցիայի քանակաչափական գործակիցների.



Օրինակ՝ 20 գ նատրիումի սիլիկատ ստանալու համար տեխնիկական կշեռքով (0,1 գ ճշտությամբ) կշռել 9,8 գ քվարցն ավազ, 17,3 գ սոդա, խառնել, լցնել հախճապակե հալքանոթի մեջ և տեղավորել էլեկտրական վառարանում (1100°C, 30 րոպե), մինչև ստացվի համասեռ միահալույթ: Այնուհետև վառարանը անջատել և ստացված հալույթը վառարանում դանդաղ սառեցնել մինչև մետասիլիկատի բյուրեղացման ավարտը:

1.3. Նատրիումի մեքսաիլիկատի ստացման թաց եղանակ

Այս եղանակով նատրիումի մետասիլիկատի ստացման համար անհրաժեշտ է կիրառել սիլիկահողի ավելի ռեակցիաունակ տարածնությամբ՝ անջուր կամ ջուր պարունակող սիլիկաթթու, սիլիկաժել: Հեղուկ ապակու արտադրական ստացման համար, օրինակ, օգտագործում են սիլիկահողի ամորֆ ձևը, ինչպիսին է դիատոմիտը, տրեպելը, որոնք ալկալու լուծույթում ավելի լավ են լուծվում.



Ըստ այդ ռեակցիայի՝ հաշվարկված քանակներով ելանյութերի խառնուրդը եռացնելիս ստացվում է նատրիումի մետասիլիկատի լուծույթ:

Մոտ 50 մլ տարողության հախճապակե թասի մեջ 20 մլ թորած ջրում լուծել 8 գ նատրիումի հիդրօքսիդ, ավելացնել 6 գ SiO_2 և խառնել

մինչև թանձր զանգվածի առաջացումը, ապա այն դնել ջրային կամ ավազային բաղնիքի վրա և տաքացնելով անընդհատ խառնել: Եռարը պետք է շարունակել 2-2,5 ժամ: Ստացված լուծույթը գոլորշիացնել մինչև թանձրանալը, այնուհետև նոսրացնել թորած ջրով՝ հասցնելով սկզբնական ծավալին, եռացնել և տաք վիճակում քամել՝ մետասիլիկատը չռեակցված սիլիկահողից առանձնացնելու համար:

Քամվածքը նորից խառնելով՝ գոլորշիացնել մինչև թանձր զանգվածի ստացվելը, սառեցնել և ավելացնել էթիլ սպիրտ: Լուծույթում ավելցուկ NaOH -ը լուծվում է սպիրտի մեջ, իսկ նատրիումի մետասիլիկատը մնում է անոթի հատակին, որովհետև այն սպիրտում չի լուծվում: Քանի որ մածուցիկ հեղուկի բյուրեղացումը շատ դանդաղ է ընթանում, ապա անոթը ծածկում են ապակե կափարիչով և թողնում 1-2 օր, որից հետո սպիրտը առանձնացնում են, ստացված Na_2SiO_3 -ը լվանում են սպիրտով, քամիչ թղթով ծածկում և չորացնում օդում: Ստացված նատրիումի սիլիկատի բյուրեղները դիտել մանրադիտակով:

Անհրաժեշտ նյութեր և սարքավորումներ

Na_2CO_3 , K_2CO_3 , NaOH , KOH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$,
քվարցե ավազ, սիլիկաժել, տրեպել,
հախճապակե հալքանոթ, քամիչ թուղթ,
էլեկտրական վառարան,
ջրային կամ ավազային բաղնիք:

ՕԳՏԱԳՈՐԾՎԱԾ ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆ

1. **Щианов Ю. К., Комлева Г. П., Комлев В. Г.**, Химия кремния и физическая химия силикатов (лабораторный практикум), Иваново, 1976, с. 16.
2. **Урханова Л. А.**, Физическая химия силикатов и других тугоплавких соединений. Восточно-Сибирский государственный технологический университет, Улан-Удэ, 2003, с. 16.
3. **Верещагин В. И., Борило Л. П., Козик А. В.**, Физико-химическое изучение пористых композиционных материалов на основе SiO_2 // Химия и химическая технология, 2003, №11, с. 29-33.
4. **Сулименко Л. М.**, Общая технология силикатов, М., Инфра-М, 2004, 335 с.

Լաբորատոր աշխատանք №2

2.1. Միլիկալների և դժվարահալ միացությունների

Ֆիզիկաքիմիական անալիզ

Ֆազային հավասարակշռությունը և ֆազային տրանզիցիայի (դիսպրամի) մասին տեսությունը համարվում է պինդ մարմնի ֆիզիկաքիմիայի կարևոր բաժինը: Ֆիզիկաքիմիական բոլոր գործընթացները, որոնք ուղեկցում են սիլիկատային և դժվարահալ այլ նյութերի սինթեզին ու դրանց շահագործման ընթացքին, ենթարկվում են ֆազային հավասարակշռության օրենքներին: Ընդհանրապես որևէ համակարգ գտնվում է հավասարակշռության մեջ, եթե նրա վիճակը արտաքին պայմաններում (P, T) ժամանակի ընթացքում չի փոխվում: Ֆազային հավասարակշռության հիմնական հասկացություններն են՝ համակարգը, ֆազը, ազատության աստիճանը, բաղադրիչը և դրանց թիվը:

Համակարգը նյութերի կամ մարմինների համախումբն է՝ ընդունակ մեկը մյուսի հետ փոխանակվելու էներգիայով և նյութով: Տարբերում են համասեռ և անհամասեռ համակարգեր: Համասեռ համակարգ ասելով՝ հասկանում ենք նյութերի այնպիսի համախումբը, որոնց բաղադրիչները չունեն բաժանման մակերևույթ, իսկ անհամասեռի դեպքում ունեն:

Համակարգի վիճակը բնութագրող մեծությունների արժեքները կոչվում են **վիճակի պարամետրեր**, օրինակ՝ ջերմաստիճան, ճնշում, կոնցենտրացիա, տեսակարար և մոլային ծավալ, էլեկտրական և մագնիսական դաշտեր և այլն: Այդ պարամետրերը փոխկապակցված են մեկը մյուսի հետ, ուստի համակարգը ամբողջությամբ բնութագրելու համար անհրաժեշտ են նվազագույն թվով որոշակի պարամետրեր, որոնք կոչվում են **անկախ պարամետրեր**:

Ֆազը նյութ է կամ լուծույթ, որի կազմող մասերը նկարագրվում են վիճակի միևնույն հավասարումով: Այլ կերպ ասած՝ ֆազը հավասարակշռային համակարգի մաս է, որն ունի միևնույն թերմոդինամիկական վիճակը: Ընդհանուր դեպքում ֆազ ասելով՝ հասկանում են նյութ կամ լուծույթ, որի հատկությունները մի վիճակից մի այլ վիճակի անցնելիս փոփոխվում են անընդհատ:

Նյութերը, որոնք անհրաժեշտ են և բավարար համակարգի ցանկացած ֆազի բաղադրությունը և հատկությունը որոշելու համար, կոչվում են **բաղադրիչներ**: Անկախ համարվում են այն բաղադրիչները, որոնց կոնցենտրացիան կարող է փոփոխվել՝ անկախ մեկը մյուսից: Համակարգը կազմող բոլոր բաղադրիչներից միշտ կարելի է ընտրել նվազագույն թվով միացություններ, որոնց միջոցով կարելի է արտահայտել համակարգի ցանկացած ֆազը: Քիմիական միացությունների այդ նվազագույն քանակությունը, որն անհրաժեշտ է համակարգի ցանկացած ֆազի քիմիական բաղադրությունը արտահայտելու համար, կոչվում է **բաղադրիչների թիվ**: Օրինակ՝ $\text{CaO-CO}_2\text{-CaCO}_3$ համակարգը կազմված է 2 բաղադրիչներից, քանի որ երրորդի կոնցենտրացիան ստացվում է մյուսների կոնցենտրացիաների տարբերությունից կամ գումարից և 3 ֆազերից՝ երկու պինդ և մեկ գազային:

Ազատության աստիճան են կոչվում համակարգի վիճակի անկախ պարամետրերը, որոնք կարելի է փոփոխել որոշակի սահմաններում՝ չխախտելով ֆազային հավասարակշռությունը: **Ազատության աստիճանի թիվը** համակարգի անկախ պարամետրերի թիվն է (ջերմաստիճան, ճնշում, կոնցենտրացիա), որոնք կարելի է իրարից անկախ փոփոխել՝ չփոփոխելով ֆազերի բնույթն ու թիվը, որոնք գտնվում են հավասարակշռության մեջ:

Հետերոգեն համակարգերի ֆազային հավասարակշռության հիմնական օրենքը արտահայտվում է Գիբբսի ֆազերի կանոնով. եթե հավասարակշռային համակարգում գոյություն ունի ϕ ֆազ և K բաղադրիչ, ապա ազատության աստիճանների թիվը (C) որոշվում է հետևյալ հավասարմամբ.

$$C = K - \phi + n, \quad (2.1)$$

որտեղ n -ը ցույց է տալիս արտաքին ազդակների թիվը: Օրինակ, եթե համակարգը գտնվում է ջերմաստիճանի և ճնշման ազդեցության տակ, ապա $n=2$:

Տարբեր արտաքին պայմաններում հավասարակշռական համակարգի գրաֆիկական արտապատկերը վիճակի տրամագիծն է (դիագրամը): Այն թույլ է տալիս իմանալ.

1. համակարգում ֆազային փոխարկումների տեսակները՝ կախված ջերմաստիճանի բարձրացումից կամ իջեցումից և բաղադրիչների կոնցենտրացիայի փոփոխությունից,

2. ցանկացած քիմիական բաղադրության հալման և բյուրեղացման սկիզբի և վերջի ջերմաստիճանները (լիքվիդուսի և սոլիդուսի ջերմաստիճան),

3. քիմիական միացությունների բազմաձև ձևափոխությունների ջերմաստիճանները և քանակները,

4. տարբեր ջերմաստիճաններում և խառնուրդների տարբեր բաղադրությունների դեպքում իրար ուղեկցող ֆազերի քանակությունը,

5. հալված խառնուրդների սառեցման կամ հալեցման ընթացքում բյուրեղացման գործընթացների հերթականությունը,

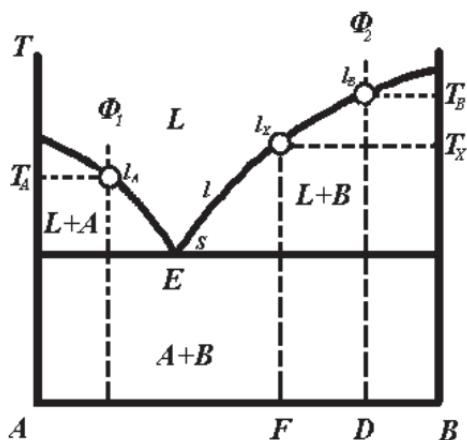
6. սառեցման և տաքացման ընթացքում տարբեր ջերմաստիճաններում ֆազերի միջև քանակական հարաբերությունը:

Դիտարկենք երկբաղադրիչ համակարգերի տրամագրերի կարևոր տեսակները:

2.2. Երկբաղադրիչ համակարգերի վիճակի տրամագիրը Էվտեկտիկայով առանց պինդ լուծույթների և քիմիական միացությունների առաջացման

Էվտեկտիկայով՝ առանց պինդ լուծույթների և քիմիական միացությունների առաջացման, երկբաղադրիչ համակարգերի վիճակի տրամագիրն ունի 3 մարզ (Նկ. 2.1):

Կորի վերևում հալված հեղուկ վիճակն է՝ լիքվիդուսը, որը սահմանազատված է լիքվիդուսի կորով (L), ներքևի մասը պինդ վիճակն է՝ սոլիդուսը՝ առանձնացված սոլիդուսի կորով (S): Լիքվիդուսի և սոլիդուսի միջև գտնվում է հեղուկ և բյուրեղային ֆազերի տարասեռ մարզը: Լիքվիդուսի ու սոլիդուսի կորերը հասնում են էվտեկտիկ կետում՝ (E):



Նկ. 2.1. Պարզ էվտեկտիկայով համակարգի վիճակի տրամագիրը:

Օրինակ՝ Φ_2 բաղադրությամբ համակարգը սառում է մինչև l_B կետը: Այդ կետում T_B ջերմաստիճանում սկսում են անջատվել B բաղադրիչի բյուրեղները, և գործընթացը շարունակվում է մինչև էվտեկտիկայի ջերմաստիճան, ընդ որում՝ հալույթի բաղադրությունը սկսում է փոխվել: T_E ջերմաստիճանում հալույթի բաղադրությունը համապատասխանում է էվտեկտիկ բաղադրությանը, և պնդանալիս այն ներկայացնում է A և B ֆազերից կազմված մեխանիկական մանրադիսպերս E խառնուրդը: Ֆազային տրամագրում էվտեկտիկ կետի դիրքը սովորաբար պայմանավորված է A և B բաղադրիչների հալման ջերմաստիճաններով. եթե դրանք մոտ են, ապա E-ն գտնվելու է տրամագրի կենտրոնում: Եթե հալման ջերմաստիճանները կտրուկ տարբերվում են, ապա էվտեկտիկ բաղադրությունը, որպես կանոն, տեղաշարժվում է դյուրահալ բաղադրիչի կողմը: Վիճակի տրամագիրը ցույց է տալիս ոչ միայն բյուրեղային ֆազերի անջատման հաջորդականությունը (սառեցման ու տաքացման ժամանակ) և հեղուկ ֆազի բաղադրության փոփոխությունը, այլև ցանկացած T_x ջերմաստիճանի համար պինդ և հեղուկ ֆազերի քանակական հարաբերությունը, որն արտահայտվում է լծակի կանոնով՝

$$\frac{\text{հեղուկ ֆազի մնացորդային քանակ}}{\text{բյուրեղների քանակ}} = \frac{BD}{DF}.$$

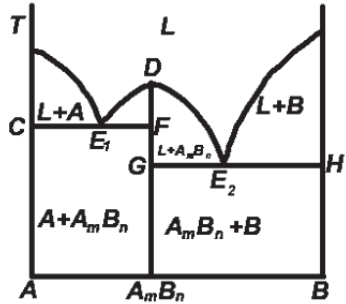
Այսպիսով՝ հեղուկ ֆազի մնացորդային քանակի և բյուրեղների քանակի հարաբերությունը ուսումնասիրվող հալույթում ընտրած կամայական T_x ջերմաստիճանի համար հավասար է BD հատվածի հարաբերությանը DF-ին՝ սահմանափակված կետերով, որոնք արտահայտում են ելային հալույթ Φ_2 -ի և մնացորդային հեղուկ ֆազի (L) բաղադրությունները:

Հավասարակշռային ֆազերի քանակը ցանկացած ջերմաստիճանի համար որոշվում է լծակի կանոնով:

2.3. Երկբաղադրիչ համակարգի վիճակի տրամագիծը քիմիական միացության առաջացմամբ, երբ այն հալվում է առանց քայքայման (կոնգրուենտ)

A և B բաղադրիչների միջև A_mB_n միացության առաջացումով վիճակի տրամագիծը կարելի է ներկայացնել որպես էվտեկտիկայով՝ առանց պինդ լուծույթների և քիմիական միացությունների առաջացման երկբաղադրիչ համակարգերի վիճակի տրամագրերի գումար, որտեղ, ի տարբերություն նախորդի, բաղադրիչներ են դառնում A և A_mB_n , A_mB_n և B (Նկ. 2.2):

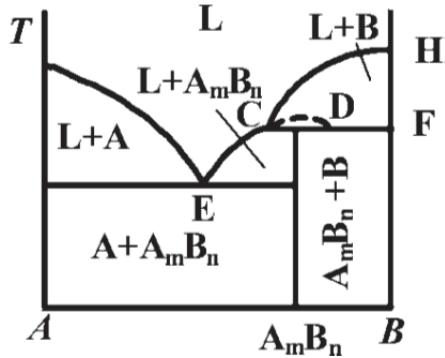
A_mB_n քիմիական միացության բաղադրությունը որոշվում է տրամագրի վրա տարված ուղղահայացով: Այդ ուղղի և կոնցենտրացիաների առանցքի հատման կետը համապատասխանում է քիմիական միացության բաղադրությանը, իսկ լիքվիդուսի կորի հատման կետը (D)՝ այդ միացության հալման ջերմաստիճանին: Հատկանշական է, որ ստացված միահալույթն ունի նույն բաղադրությունը, ինչ քիմիական միացությունը: Ի հայտ են գալիս 2 էվտեկտիկ կետեր. E_1 և E_2 : E_1 կետում հավասարակշռության մեջ են գտնվում A պինդ բաղադրիչը, պինդ A_mB_n քիմիական միացությունը և հեղուկը, իսկ E_2 կետում՝ պինդ A_mB_n , պինդ B բաղադրիչը և հեղուկը:



Նկ. 2.2. Քիմիական միացության առաջացմամբ համակարգի վիճակի տրամագիրը, երբ նյութը հալվում է առանց քայքայման (կոնգրուենտ)։

2.4. Երկբաղադրիչ համակարգի վիճակի տրամագիրը քիմիական միացության առաջացմամբ, երբ այն հալվում է քայքայվելով (ինկոնգրուենտ)

Այս դեպքում, երբ երկտարր միացությունը հալվում է քայքայվելով՝ ըստ հետևյալ գծապատկերի՝ $A_mB_n \leftrightarrow B +$ հեղուկ, ապա վիճակի տրամագիրն ունի Նկար 2.3-ի տեսքը, իսկ առաջացած համահալույթի բաղադրությունը չի համապատասխանում ելային միացության բաղադրությանը։ A_mB_n բաղադրությամբ հեղուկ հալույթից անջատվում են սկզբում B-ի բյուրեղները, բայց երբ ջերմաստիճանը հասնում է CF-ին համապատասխան արժեքին, ապա սկսում է B բաղադրիչի ինկոնգրուենտ լուծման գործընթացը և A_mB_n միացության անջատումը։



Նկ. 2.3. Քիմիական միացություն առաջացնող և բալքայնամբ հալվող համակարգի վիճակի տրամագիրը (ինկոնգրուենտ)։

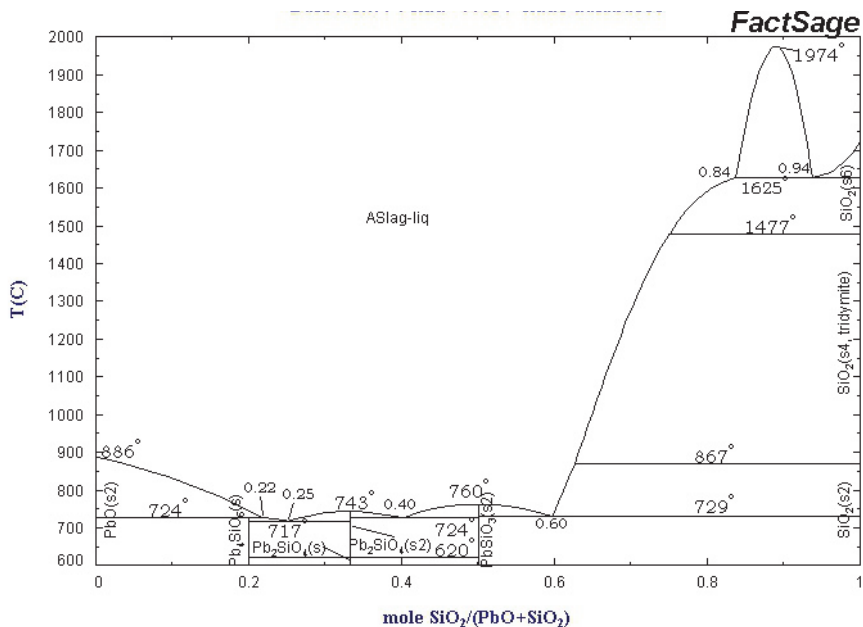
2.5. Վիճակի տրամագրերի կառուցման եղանակները

Իրական վիճակի տրամագրերի կառուցումը հիմնված է ֆազային անցումների ջերմաստիճանի, ֆազերի քիմիական բաղադրության, բնույթի և այլ փորձարարական տվյալների հիման վրա։ Այդ տրամագրերի կառուցման ելային տվյալները ստանում են տարբեր եղանակներով։ Հայտնի են ստատիկ և դինամիկ եղանակները։ Այս մոտեցումները ներառում են այնպիսի եղանակներ, ինչպիսիք են՝ ջերմային, մանրադիտակային (օպտիկական և էլեկտրոնային), տեղային ռենտգենագրական, ռենտգենասպեկտրադիտական և այլն։

Ստատիկ կամ մխման եղանակի հիմքում ընկած է այն, որ լավ հաստեղծված որոշակի բաղադրության խառնուրդը տեղադրում են հաստատուն ջերմաստիճան ունեցող վառարանում։ Հավասարակշռական վիճակ հաստատվելուց հետո նմուշը անմիջապես սառեցման են ենթարկում մեծ արագությամբ (ջերմային մխում), որպեսզի այլևս փոփոխության չենթարկվի։ Այնուհետև սառեցված նմուշը ենթարկում են ֆիզիկաքիմիական տարբեր ուսումնասիրությունների։ Այդ տվյալների հիման վրա կառուցվում է վիճակի տրամագիրը։ Քանի որ ամեն բաղադրություն

պահանջում է մի քանի անգամ տաքացում և սառեցում, ուստի այս եղանակը չափազանց աշխատատար է:

Վիճակի տրամագրերի կառուցման դիմամիկական եղանակի հիմքում ընկած է այն, որ ֆազային փոփոխությունների մասին տվյալները որոշվում են խառնուրդի սառեցման կամ տաքացման արագությամբ: Այսպես՝ լավ համասեռացված որոշակի բաղադրության խառնուրդի համար կառուցվում են «ջերմաստիճան-ժամանակ» կորերը: Այս կորերը կառուցվում են ջերմակշռաչափական անալիզի եղանակով ստացված տվյալների հիման վրա: Կորերի տվյալների հիման վրա կառուցվում են տրամագրերը:



Նկ. 2.4. $PbO-SiO_2$ համակարգի վիճակի տրամագիրը¹:

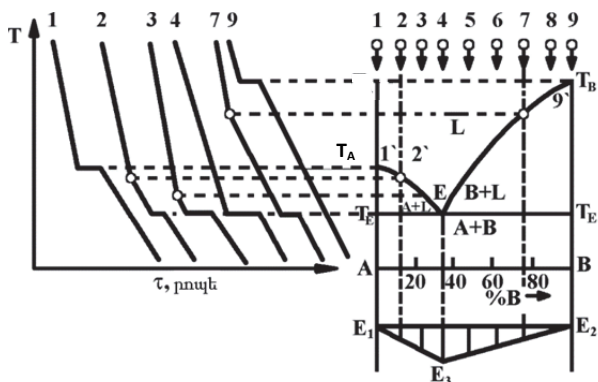
¹ http://www.crct.polymtl.ca/fact/phase_diagram.php?xlabel=&ylabel=&maxx=1&minx=0&maxy=2000&miny=600&calc=1&file=Pb-Si-O_PbO-SiO2.jpg&y=&cat=ox&dir=FToxid&lang=&type=b&coords=?349,417

Վերը նկարագրված երկբաղադրիչ համակարգերի վիճակի տրամագրերի երեք տեսակները (պարզ էվտեկտիկա, կոնգրուենտ և ինկոնգրուենտ հալվող քիմիական միացություն) կարելի է տեսնել PbO-SiO₂ համակարգում (Նկ. 2.5): Ստորև ներկայացնենք այս համակարգի ուսումնասիրությունը առանձին մասերով:

2.6. Պարզ էվտեկտիկայով PbO·SiO₂-SiO₂ համակարգի վիճակի տրամագրի ուսումնասիրությունը

PbO-SiO₂ համակարգի դեպքում, երբ SiO₂-ի մոլային բաժինը հավասար է 0.6 ($N = \frac{v(SiO_2)}{v(SiO_2)+v(PbO)} = 0.6$), ապա 729°C-ում առաջանում է էվտեկտիկ խառնուրդ՝ PbO·SiO₂-SiO₂:

Հալման տրամագիրը և տաքացման կորերը ներկայացված են Նկար 2.5-ում: Դիտարկենք այդ երկբաղադրիչ համակարգի վարքը համակարգի որոշ կետերում:



Նկ. 2.5. Առանց պինդ լուծույթների առաջացման, պարզ էվտեկտիկայով մոմուլների սառեցման կորերը և այդ համակարգի հալման տրամագրերը:

Կետ 1 (կոր 1): 1' կետից վերև համակարգը միատարբերակ է, տեղի է ունենում ջերմաստիճանի սահուն անկում: 1' կետում պինդ ֆազի ի հայտ գալը համակարգը դարձնում է անփոփոխ: Այստեղ ջերմաստիճանը մնում է հաստատուն, ապա սկսում է սառչել: Նույնը դիտվում է նաև 9' կետում:

Կետ 2 (կոր 2): 2' կետից վերև համակարգը երկտարբերակ է, 2' կետից սկսում է A բաղադրիչի բյուրեղացումը, սառեցման կորը այդ կետում ունի բեկում: Սառեցման կորերի բեկման կետերի ջերմաստիճաններով որոշվում է հալման տրամագրի լիքվիդուսի ջերմաստիճանը: Պինդ և հեղուկ ֆազերի քանակական հարաբերությունը որոշվում է լծակի կանոնով: Էվտեկտիկայի ջերմաստիճանին հասնելիս սկսում է բյուրեղանալ նաև B ֆազը, և համակարգը դառնում է անփոփոխ: Միահալույթի ամբողջական սառչելը տեղի է ունենում հաստատուն ջերմաստիճանում, որը սառեցման կորի վրա արտահայտվում է հորիզոնական մասով: Համաման անցումներ են 3, 5-8 կետերում:

Կետ 4 (կոր 4): Երկու բաղադրիչներն էլ բյուրեղանում են միաժամանակ, որի հետևանքով էվտեկտիկ կանգառի տևողությունը առավելագույն է: Էվտեկտիկ բաղադրությունը ներկայացնում է A և B բաղադրիչների մանր բյուրեղների մեխանիկական խառնուրդ: Սառեցման կորերի հորիզոնական մասի երկարությունը ուղիղ համեմատական է ելային հեղուկում էվտեկտիկ խառնուրդի քանակին և հասնում է առավելագույնի, երբ այդ հեղուկ ֆազի բաղադրությունը համապատասխանում է E կետի բաղադրությանը: Չափելով էվտեկտիկային համապատասխանող հորիզոնական հատվածի երկարությունը և այդ հատվածը տեղադրելով էվտեկտիկ հորիզոնականից ներքև համապատասխան բաղադրության կետին ուղղահայաց և ուղղահայացների ծայրերը միացնելով իրար՝ ստացվում է E_1 E_2 E_3 եռանկյունը, որը կոչվում է Տամմանի եռանկյուն: E_3 գագաթը որոշում է էվտեկտիկայի բաղադրությունը:

ՓՈՐՁՆԱԿԱՆ ՄԱՍ

2.7. $PbO \cdot SiO_2 - SiO_2$ համակարգի վիճակի տրամագրի կառուցումը

$PbO \cdot SiO_2 - SiO_2$ համակարգի վիճակի տրամագրի կառուցման ժամանակ SiO_2 -ի մոլային բաժինը փոխվում է 0,02-ով: Տվյալները ներկայացված են Աղյուսակ 2.1-ում:

Անալիտիկ կշռքով կշռված նմուշները 15-20 բուլետների ընթացքում հավանգում տրորել, ստանալ համասեռ զանգված և դերիվատոգրաֆի միջոցով հանել նմուշների ջերմագրամները (դերիվատոգրամները):

Այնուհետև կատարել ստացված ջերմագրամների վերլուծություն և որոշել ֆազային անցումների ջերմաստիճանները:

Աղյուսակ 2.1. Ելանյութերի բաղադրությունը:

№	Բաղադրիչների մոլային բաժինը, %		Բաղադրիչի զանգվածը նմուշում (2 գ.)	
	SiO_2	PbO	SiO_2	PbO
1	0.50	0.50	0,4240	1,5760
2	0.52	0.48	0,4514	1,5486
3	0.54	0.46	0,4801	1,5199
4	0.56	0.44	0,5102	1,4898
5	0.58	0.42	0,5418	1,4582
6	0.59	0.41	0,5582	1,4418
7	0.60	0.40	0,5751	1,4249
8	0.61	0.39	0,5924	1,4076
9	0.62	0.38	0,6101	1,3899
10	0.64	0.36	0,6471	1,3529
11	0.66	0.34	0,6862	1,3138
12	0.68	0.32	0,7275	1,2725
13	0.70	0.30	0,7713	1,2287

Հատկապես ուշադրություն դարձնել էվտեկտիկականից տարբեր խառնուրդի հալման ջերմակլանիչ երկատմանը: Ստացված տվյալներով կազմել $PbO \cdot SiO_2 - SiO_2$ համակարգի վիճակի տրամագիրը:

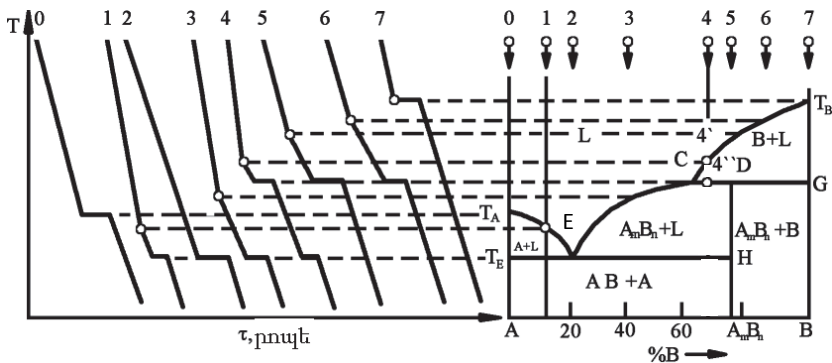
Անհրաժեշտ նյութեր և սարքավորումներ

SiO_2 , PbO ,

դերիվատոգրաֆ:

2.8. Ոչ կայուն քիմիական միացություն առաջացնող $\text{PbO-SiO}_2\text{-SiO}_2$ միահալուքային համակարգի ուսումնասիրությունը

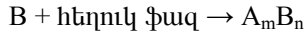
Երբ PbO-SiO_2 համակարգում SiO_2 -ի մոլային բաժինը հավասար է 0.22, ապա 724°C -ում առաջանում է քիմիական միացություն՝ $4\text{PbO-SiO}_2\text{-SiO}_2$, որը հալվում է ինկոնգրուենտ: Սառեցման կորերը և հալման տրամագիծը ներկայացված են Նկար 2.6-ում:



Նկ.2.6. Քիմիական միացության առաջացումով երկբաղադրիչ ինկոնգրուենտ հալվող նմուշների սառեցման կորերը և այդ համակարգի վիճակի տրամագիծը:

Եթե երկբաղադրիչ համակարգում առաջանում է քիմիական միացություն, որը հալվելիս քայքայվում է, ապա լիքվիդուսի կորը մի որևէ կետում ունի բեկում, որի ջերմաստիճանը համապատասխանում է այդ քիմիական միացության քայքայման ջերմաստիճանին: Սառեցման գործընթացները 0-3 և 7 կետերում չեն տարբերվում նախորդ աշխատանքում դիտարկվածից:

Կետ 4 (կոր 4): Մինչև 4՛ կետը տեղի է ունենում համաչափ սառեցում: $T_B C$ կորով սկսում է ավելցուկ B բաղադրիչի անջատում, որը բերում է սառեցման արագության փոքրացման: Սառեցման կորի վրա ի հայտ է գալիս բեկման կետ, որով որոշում են լիքվիդուսի ջերմաստիճանը: 4՛ ջերմաստիճանում սկսում է $A_m B_n$ միացության առաջացումը՝



Այդ ջերմաստիճանում համակարգը անփոփոխ է: Քանի դեռ բյուրեղանում է $A_m B_n$ միացությունը, և լուծվում է B բաղադրիչը, ջերմաստիճանը մնում է հաստատուն, որը սառեցման կորի վրա համապատասխանում է հորիզոնական հատվածին: Հետագա սառեցումը բերում է $A_m B_n$ միացության բյուրեղացման: Հեղուկ ֆազի բաղադրությունը փոխվում է CE կորով մինչև էվտեկտիկայի ջերմաստիճան: Էվտեկտիկ խառնուրդի բյուրեղացումը տեղի է ունենում հաստատուն ջերմաստիճանում:

Կետ 5 (կոր 5): 5 կետի խառնուրդի բաղադրությունը համապատասխանում է $A_m B_n$ միացությանը: Մինչև D կետը սառեցումը ընթանում է ինչպես 4՛ կետի դեպքում: CD ջերմաստիճանում սկսում է բյուրեղանալ $A_m B_n$ -ն: Այն պահին, երբ հեղուկի վերջին կաթիլն անհայտանում է, և B բաղադրիչը ամբողջությամբ ծախսված է, ապա համակարգը կազմված է միայն մաքուր պինդ $A_m B_n$ -ից: Հետագա սառեցումը D կետից ավելի ցածր ընթանում է առանց ջերմային փոփոխությունների:

Կետ 6 (կոր 6): Մինչև $T_B C$ գիծը ընթանում է հավասարաչափ սառեցում: Այդ ջերմաստիճանից ցածր տեղի է ունենում B բաղադրիչի անջատում: Բյուրեղների առաջացման հետ մեկտեղ սառեցման արագությունը նվազում է, և սառեցման կորի վրա ի հայտ է գալիս բեկում: DG ջերմաստիճանում սկսում է բյուրեղանալ $A_m B_n$ միացությունը, ընդ որում՝ B -ի բյուրեղների քանակությունը ավելի շատ է, քան կհասցնի ծախսվել հեղուկ ֆազի հետ ռեակցելիս, ուստի երբ հեղուկի վերջին կաթիլը անհայտանում է, ապա համակարգում մնում են $A_m B_n$ և B պինդ ֆազերի խառնուրդը: Առաջացած խառնակույտը էվտեկտիկ խառնուրդ չէ և էականորեն տարբերվում է վերջինից իր միկրոկառուցվածքով:

ՓՈՐՁՆԱԿԱՆ ՄԱՍ

2.9. 4 PbO·SiO₂-SiO₂ համակարգի վիճակի տրամագրի կառուցումը

4PbO·SiO₂-SiO₂ համակարգի բնութագրական բաղադրությունները ներկայացված են Աղյուսակ 2.2-ում:

Ելային խառնուրդի պատրաստումը և ջերմագրամների ստացումը կատարվում է նախորդ աշխատանքի ձևով: Ջերմագրամի մշակման ժամանակ հատուկ ուշադրություն դարձնել ջերմակլանիչ ադդեցության երկատմանը ինկոնգրուենտ հալվող քիմիական միացության դեպքում, որը առաջանում է ելանյութերի 1:1 մոլային հարաբերության դեպքում: Ստացված տվյալների հիման վրա կազմել 4PbO·SiO₂-SiO₂ համակարգի վիճակի տրամագիրը:

Աղյուսակ 2.2. Ելանյութերի բաղադրությունը:

№	Բաղադրիչների մոլային բաժինը, %		Բաղադրիչի զանգվածը նմուշում (2 գ.)	
	SiO ₂	PbO	SiO ₂	PbO
1	0,18	0,82	0,1115	1,8885
2	0,19	0,81	0,1187	1,8813
3	0,20	0,8	0,1261	1,8739
4	0,21	0,79	0,1335	1,8665
5	0,22	0,78	0,1411	1,8589
6	0,23	0,77	0,1488	1,8512
7	0,24	0,76	0,1566	1,8434
8	0,25	0,75	0,1646	1,8354

Անհրաժեշտ նյութեր և սարքավորումներ

SiO₂, PbO,

դերիվատոգրաֆ:

ՕԳՏԱԳՈՐԾՎԱԾ ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆ

1. **Бобкова Н. М.**, Физическая химия тугоплавких неметаллических и силикатных материалов, Учебник, Минск, Высшая школа, 2007, 301 с.
2. **Շոտանյան Կ. Ա.**, Ֆազային հավասարակշռությունը սիլիկատային և դժվարահալ ոչ մետաղական համակարգերում, Երևան, Ճարտարագետ, 2008, 227 էջ:
3. **Горшков В. С., Савельев В. Г., Федоров Н. Ф.**, Физическая химия силикатов и других тугоплавких соединений: Учебник для вузов по специальности «Химическая технология тугоплавких неметаллов и силикатных материалов», Москва, Высшая школа, 1988, 400 с.
4. **Рябухин А. И., Савельев В. Г.**, Физическая химия силикатов и других тугоплавких соединений. Фазовые равновесия и диаграммы состояния гетерогенных систем, Учебное пособие, Москва, РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2003, 96 с.

Լաբորատոր աշխատանք N3

3.1. Ցեոլիտներ, դասակարգումը, կառուցվածքը

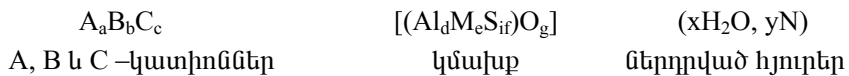
Բնական կլանիչները (ցեոլիտներ, դիատոմիտներ, բենտոնիտներ, տրեպելներ, պերլիտներ) չափազանց հեռանկարային օգտակար համաժուրներ են, որոնց կիրառման հնարավորություններն աշխարհում տարեց-տարի աճում են: Հատկապես հեռանկարային է բնական ցեոլիտների օգտագործումը շրջակա միջավայրը աղտոտումից պաշտպանելու համար և բժշկության մեջ:

Բնական ցեոլիտները հրաբխաանստվածքային ծագում ունեցող նյութեր են, որոնք ալկալիական և հողալկալիական մետաղների հիմնականախքային ալյումինասիլիկատներ են: Ցեոլիտի բյուրեղացանցը պայմանավորում է վերջինիս եզակի հատկությունները՝ կլանիչ, իոնափոխանակային, մոլեկուլացանցային, կատալիտիկ և այլն: Այդ հատկությունների շնորհիվ դրանք կիրառվում են տնտեսության և տեխնիկայի ամենատարբեր ոլորտներում:

Ներկայում հայտնի են մոտ 60 բնական և ավելի քան 100 սինթետիկ ցեոլիտներ: Դրանք, այսպես կոչված, ջրային ալյումինասիլիկատներ են, որոնք SiO_4 և AlO_4 ընդհանուր գազաթով քառանիստերի միացություններ են, որոնցում կան միմյանց հետ հաղորդակցվող խոռոչներ՝ լցված ջրի մոլեկուլներով: Դրանց համար կիրառելի է *մոլեկուլային ցանց* տերմինը, որը ներմուծվել է Ջ. Մակ-Բենի կողմից: Ցեոլիտների ջրազրկված ուղիներն ու խոռոչներն ունեն կլանվող մոլեկուլների համար հասանելի լավ զարգացած ներքին մակերևույթ: Ցեոլիտներից առավել տարածված է կլինոպտիլոլիտ-հեյլանդիտը: Տաքացման կամ վակուումի պայմաններում հեռացված ջրի քանակը չափանիշ է ներբյուրեղական ծակոտկենության, որը որոշում է ցեոլիտի կլանիչ ունակության մեծությունը: Ներբյուրեղական տարածության ծավալը ցեոլիտի համար $0.28\text{--}0.36\text{ գ/սմ}^3$ է, մորդենիտինը՝ $0.27\text{--}0.32\text{ գ/սմ}^3$, և ամենամեծը շաբազիտինն է՝ 0.43 գ/սմ^3 : Կախված ցեոլիտային ջրի ծավալից՝ ցեոլիտը մասամբ զիջում է բաց կառուցվածքով ցեոլիտներին-ֆոթազիտներին, սակայն դրա մոլեկուլակլանիչ ծավալի էական կախվածությունը կատիոնային ձևից, ջրազրկման փոքր ակտիվացման էներգիան և խոշոր հան-

քավայրերի առկայությունը թույլ են տալիս ցեոլիտը համարել որպես հեռանկարային բնական կլանիչ: Ցեոլիտների մոլեկուլացանցային կարևոր պարամետր է ծակոտիմների ալոյունարար տրամագիծը: Ցեոլիտներում կլանվում են միայն այն մոլեկուլները, որոնց կրիտիկական տրամագիծը համապատասխանում է ծակոտիմների մուտքային չափսերին: Կլանիչ հատկությունները էապես որոշվում են փոխանակվող կատիոնների բաղադրությամբ:

Ըստ տեսական և կիրառական քիմիայի միջազգային միության բնորոշման՝ ցեոլիտների ընդհանուր բանաձևը կազմված է երեք մասից.



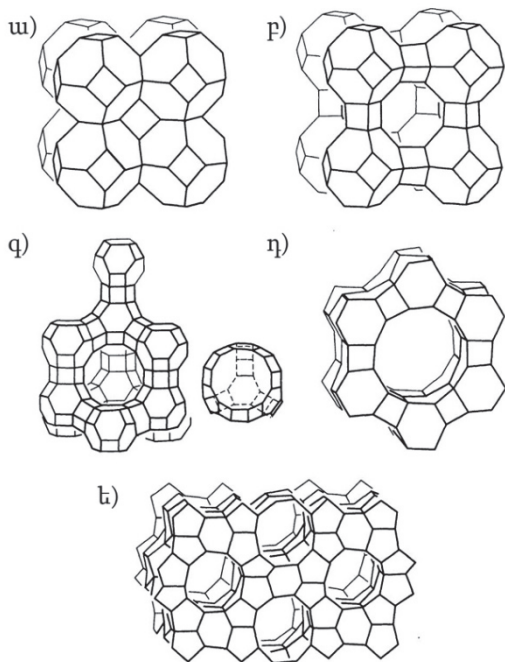
Յուրաքանչյուր ցեոլիտին տրված է երեքտառանի կառուցվածքային կոդ, որը բնութագրում է դրա կմախքի տոպոլոգիան (կապվածությունը, անցքերի չափսերը և այլն): Օրինակները բերված են Աղյուսակ 3.1-ում, իսկ առավել տարածված կառուցվածքները ցույց են տրված Նկար 3.1-ում:

Որպես կանոն՝ ցեոլիտները կանոնավոր բյուրեղային միացություններ են, սակայն կարող են ունենալ նաև բյուրեղական արատներ, ինչպիսիք են, օրինակ, թթվածնի ոչ կամրջակային ատոմները, թափուր տեղերը և մեծ անցքերը, որոնք իրենց ներդրումն ունեն այդ նյութերի ռեակցիաունակության մեջ: Ցեոլիտային կմախքի հիմնական տարրը սիլիցիումն է, իսկ ալյումինը կմախքում գտնվում է AlO_4^- անիոնի ձևով, որն ամենահեշտն է տեղակալվում SiO_4 -ի չեզոք մարզում: Ցեոլիտի մոլեկուլում կարող են ներդրվել այլ միացություններ ևս՝ TO_4 (T-ն քառանիստային կենտրոն, օրինակ՝ Ge, Ga, P, As և այլն):

Աղյուսակ 3.1.

Տարածված որոշ ցեոլիտների կախիճերի փոփոխության բնութագրիչները

Կատարված- բային կոդի սեռանիշ	Ցուցիչ		Կոմպոնի բաղադրությունը	Ուղիների համակարգը	Ցուրտի պատռման տրամագիծ	Բջջի տեսակը	Շմուքայություն	
	Ցուցիչ	Բանաձև					բացակայում է	
AFI	AlPO ₄ -5	Al ₁₂ P ₄ O ₄₈		Հիմքը AlPO ₄	1 D	12- անդամանի ցիկլ		-
FAU	Ֆոմալիտ	M ₂₅ [Al ₅₅ Si ₁₃₂ O ₃₈₄] · 240H ₂ O (M = Na ₂ ,Ca,Mg)		Ալյումնակիկա- տային	3 D	12- անդամանի ցիկլ 74 Å	<i>foa</i>	ABC տեսակով դասակարգված սոդիայի քլեյթների ծաղկավոր շնամուկ
				Բարձր սիլիցիումային			<i>sod</i>	-
				AlPO ₄ -ի հիմքի վրա			<i>dor</i>	
				Ալյումնակիկա- տային			<i>sod</i>	-
LTA	Լիեդե A ցեոլիտ	[Na ₄₂ (Al ₁₂ Si ₄ O ₄₈) 27H ₂ O] ₈		Բարձր սիլիցիումային	3 D	8- անդամանի ցիկլ 4,1 Å	<i>a</i>	-
				AlPO ₄ -ի հիմքի վրա			-	-
				CaPO ₄ -ի հիմքի վրա			-	-
				Բարձր սիլիցիումային			բացակայում է	Ուղիղ ուղիներ
MEL	ZSM-11	Na ₆₁ [Al ₁₀ Si _{96-n} O ₉₂] · 16H ₂ O (n<16)		Բարձր սիլիցիումային	3 D	Էվկառան 10- անդամանի ցիկլ 5.5 Å (միջին)		
MFI	ZSM-5	Na ₆₁ [Al ₁₀ Si _{96-n} O ₉₂] · 16H ₂ O (n<27)		Բարձր սիլիցիումային	3 D	Էվկառան 10- անդամանի ցիկլ 5.5 Å (միջին)	բացակայում է	Սև ուղիղ և մեկ զիգագազան ուղիներ
SOD	Սոդալիտ	Na ₄ [Al ₆ Si ₆ O ₂₄] · 2NaCl		Al, Si, P, Ca, Be, As, և Zn չառ համադրում- բյուրներ	-	միայն 6-անդամանի ցիկլ 2.8 Å	<i>sod</i>	ABC ձևով դասակարգված 6 ցիկլեր



Նկ. 3.1. Միկրոծակուրկեն կառուցվածքների տոպոլոգիաները.

ա) Սոդալիտ, բ) Լիդե A ձևը, գ) Ֆոժազիտ (ցեոլիտ x և y), դ) $AlPO_4 - 5$ և
 ե) ZSM - 5: Գազաբներին զրնվում են AlO_4^- կամ SiO_4 քառանիստեր:

Հայտնի է, որ Si/Al հարաբերությունը փոխվում է մեկից մինչև անվերջություն, որը համապատասխանում է Al-O-Al կապերի բացակայության նվազագույն պահանջին (կայուն են միայն Al-O-Si և Si-O-Si կապերը): Կախված Si/Al հարաբերությունից՝ ցեոլիտները բաժանվում են երկու տեսակի՝

1. ցեոլիտներ՝ (Si/Al)-ի հարաբերության փոքր կամ միջին արժեքներով (մինչև 5),

2. ցեոլիտներ՝ (Si/Al)-ի հարաբերության մեծ արժեքներով (>5):

(Si/Al)-ի հարաբերության շատ մեծ արժեքներով (անվերջության ձգտող) ցեոլիտները կոչվում են սիլիցիումային մոլեկուլային ցանցեր, ցեոսիլներ կամ խոռոչասիլներ:

Ալյումինի առկայությամբ անցքերը կարող են լցվել ոչ կմախքային կատիոններով, ալկալիական և հողալկալիական մետաղների կատիոններով, քառաալկիլ կամ քառաարիլ-ամոնիումի օրգանական իոններով: Կախված սինթեզի պայմաններից՝ ծակոտիները կարող են նաև պարունակել օրգանական մոլեկուլներ կամ լուծիչի մոլեկուլներ: Ցեոլիտների և ցեոլիտային նյութերի դերը արդյունաբերությունում, տեխնիկայում և կենցաղում անգնահատելի է: Դրանք օգտագործվում են կատալիզի և նյութերի բաժանման բազմաթիվ խնդիրներ լուծելու համար, մասնավորապես նավթաքիմիական արդյունաբերությունում: Դրանք հիմնականում կիրառվում են ածխաջրածինների կլանիչային բաժանման, գազերի և հեղուկների մաքրման, երկար շղթայով ածխաջրածինների կատալիտիկ կրեկինգով ավելի կարճ շղթայով արժեքավոր ածխաջրածինների հոմոլոգների ստացման, ջրի կոշտությունը վերացնելու՝ որպես խոնավոխանակիչ և որպես մոլեկուլային ցանց՝ օրգանական լուծիչները խոնավագրկելու համար:

Բնական ցեոլիտների օրինակներ են բիկիտաիտը՝ $\text{Li}_2[\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, հեյլանդիտը՝ $\text{Ca}_4[\text{Al}_8\text{Si}_{28}\text{O}_{72}] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$, ֆոժազիտը՝ $(\text{Na}_2, \text{Ca}, \text{Mg})_{29}[\text{Al}_{58}\text{Si}_{134}\text{O}_{384}] \cdot 240\text{H}_2\text{O}$ և այլն:

3.2. Ցեոլիտի կլանիչ և խոնավոխանակիչ հատկությունները

Ցեոլիտների կլանիչ հատկությունները որոշակի չափով պայմանավորված են փոխանակվող կատիոնների բնույթով: Մոլեկուլացանցային հատկության արդյունավետությունը կախված է բաժանմանը մասնակցող մոլեկուլների բևեռայնությունից, կապերի բնույթից, մոլեկուլային զանգվածներից, կվադրոտայոլ մոմենտներից: Ցեոլիտների ծակոտիների արդյունավետ տրամագիծը մոտ 4.4E է: Ելնելով այս գործոններից՝ կարելի է ենթադրել, որ ցեոլիտը կարող է կլանել SO_2 , H_2S , CH_4 , C_2H_6 , C_2H_2 , CO_2 , CO , CS_2 , CH_3OH , CH_3NH_2 , CH_3Cl , CH_3Br , NH_3 , N_2 և այլ մոլեկուլներ:

Բյուրեղից ցեոլիտային ջրի հեռացումը ընթանում է աստիճանաբար և բնութագրվում է փոքր ակտիվացման էներգիայով՝ ջերմաստիճա-

նային լայն միջակայքում, ընդ որում՝ բյուրեղի կառուցվածքը չի փոխվում: Ցեոլիտի ջրազրկման ժամանակ կարող են փոխվել ուղիների ձևը և չափսերը: Կմախքի աղավաղման և փոխանակային կատիոնների մոլային բաժնի փոփոխման պատճառով փոխվում է ցեոլիտի կլանիչ տարողությունը:

Կլանվող մոլեկուլների, ինչպես նաև խոռոչների չափսերը կոշտ չեն, այսինքն, եթե մոլեկուլի կրիտիկական չափսը ավելի մեծ է, քան մուտքի պատուհանի չափսերը, ապա այն կարող է մտնել ցեոլիտի խոռոչը: Ցեոլիտի ընտրողականությունը կլանվող մոլեկուլի նկատմամբ կարելի է կարգավորել: Կախված փոխանակվող կատիոնի չափսից և լիցքից՝ փոփոխվում են ցեոլիտի ծակոտիների արդյունաբար չափսերն ու կլանվողին բևեռացնելու ունակությունը: Կլանման և կատալիզի ժամանակ փոխանակվող կատիոնների տեղը, ցեոլիտի ուղիների փոխադասավորությունն ու չափսերը, որոնցով մոլեկուլները ներթափանցում են ներբյուրեղական ազատ ծավալ, ունեն կարևոր նշանակություն: Այդ պատճառով ցեոլիտների հետազոտման ժամանակ հատուկ ուշադրություն է դարձվում իոնափոխանակային տարբեր եղանակներով դրանց կառուցվածքի կարգավորմանը, թթվային և կլանող ունակությունների բարելավմանը:

Կատիոնազրկումը, որը իրականացվում է բարձրասիլիցիումային ցեոլիտները թթվի հետ փոխազդելիս կամ դրանց ամոնիումային ձևերի քայքայմամբ, մույնպես կառուցվածքաձևավորման վերափոխման եղանակներից է:

Ցեոլիտների կլանիչ, իոնափոխանակային և կատալիտիկ հատկություններն էլ կանխորոշում են դրանց կիրառության ոլորտները.

- գազերի և օրգանական հեղուկների մաքրումը թունավոր բաղադրիչներից,
- բնական և թափոնային ջրերի մաքրում,
- ջրի մաքրումը նավթամթերքներից,
- ատոմային էլեկտրակայանների թափոնային և այլ ջրերի մաքրումը (մինչև 99.5%) ռադիոնուկլիդներից,
- որպես կատալիզատոր՝ նավթարդյունաբերության մեջ կրեկինգի ժամանակ,

- թղթի, ռետինի, պլաստմասսաների, ցեմենտի արդյունաբերության մեջ՝ որպես սպիտակեցնող նյութ և հավելանյութ,
- ծաղիկների և բանջարեղենների աճի համար պարարտանյութերի հետ,
- տնային կենդանիների և թռչունների սննդի մեջ,
- տնային կենդանիների տակդիրներում:

ՓՈՐՁՆԱԿԱՆ ՄԱՍ

3.3. Ցեռիչքով Co^{2+} իոնի կլանվածքի որոշումը սպեկտրաչափական եղանակով

Պատրաստվում է CoCl_2 -ի 0.5գ/լ Co^{2+} -ի պարունակությամբ 100մլ լուծույթ, որից 50մլ-ը լցվում է բաժակի մեջ: Դրան ավելացվում է փոշենման 1գ ցեռլիտ (մասնիկների չափսերը 5-30մկմ) և մագնիսական խառնիչի միջոցով խառնվում է 30 րոպե: Սպեկտրաչափի միջոցով ստանում ենք CoCl_2 -ի լուծույթի կլանման սպեկտրները, որի համար պատրաստված լուծույթը նոսրացվում է 3, 6, 10 և 20 անգամ: Կառուցվում է $A=f(C_{\text{լուծույթ}})$ կախվածության չափանմուշային կորը, որը հիմք է դառնում որոշելու ցեռլիտի կողմից կլանված Co^{2+} իոնների քանակությունը: 30 րոպե խառնելուց հետո լուծույթը տեղափոխվում է ցենտրիֆուգի մեջ, սարքը միացվում է, 3 րոպեից անջատվում է, լուծույթից վերցվում է նմուշ և ՈւՄ սարքով ստանում ենք սպեկտրը, գրանցում արտորբցիայի արժեքը: Այն համադրվում է չափանմուշային կորի հետ, և որոշվում է լուծույթում Co^{2+} իոնների կոնցենտրացիան: Ելային և որոշված կոնցենտրացիաների տարբերությունը տալիս է ցեռլիտի կողմից կլանված Co^{2+} -ի կոնցենտրացիան՝ 1գ ցեռլիտի հաշվարկով:

Նման ձևով կարելի է աշխատել վերափոխված ցեռլիտի հետ: Չվերափոխված և վերափոխված ցեռլիտների կիրառմամբ ստացված տվյալներից կատարել համապատասխան եզրակացություններ:

Չկլանված Co^{2+} -ի քանակությունը կարելի է որոշել նաև ատոմաարտորբման սպեկտրալուսաչափական եղանակով:

Անհրաժեշտ նյութեր և սարքավորումներ

բնական ցեռլիտ,

վերափոխված բնական ցեռլիտ,

կոբալտի քլորիդ (CoCl_2),

մագնիսական խառնիչ,

ցենտրիֆուգ,

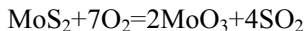
ՈւՄ սպեկտրաչափ,

մենզուր, բաժակներ,

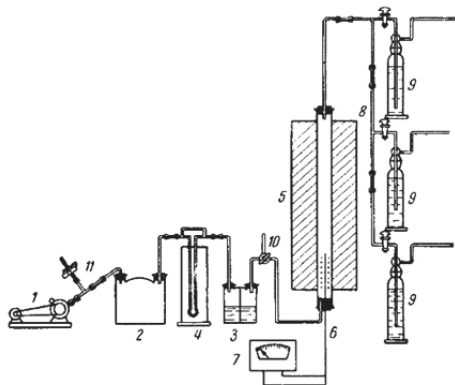
ատոմաարտորբման սպեկտրալուսաչափ:

3.4. Ցեղիկում SO_2 -ի կլանվածքի որոշումը

Ծծումբ պարունակող միացությունը (FeS_2 կամ MoS_2) լցվում է հախճապակյա փոքրիկ տաշտի մեջ, որը տեղավորվում է խողովակավոր վառարանի մեջ: Վառարանում ջերմաստիճանը բարձրացվում է $500-600\text{ }^{\circ}\text{C}$, և միաժամանակ վառարանի մեջ փչվում է օդ: Այդ պայմաններում տեղի է ունենում հանքանյութի քրծում՝



Վառարանում ջերմաստիճանը կարգավորվում և վերահսկվում է քրծնալումինային ջերմազույգի միջոցով (Նկ. 3.2):

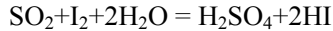


Նկ. 3.2. MoS_2 -ի բովման լաբորատոր սարքի գծապատկերը:

1. օդամղիչ; 2. օդակուրակիչ; 3. Տիշչենկոյի անոթ; 4. հոսքաչափ;
5. խողովակավոր վառարան; 6. ջերմազույգ; 7. գալվանոմետր;
8. հոսքի բաժանիչ; 9. կլանիչ անոթներ; 10. եռմուրքանի ծորակ;
11. պլուրակավոր ամրակ:

Վառարանից գազային խառնուրդը տրվում է չորանոց, որը պարունակում է խոնավածուծ նյութ՝ հնարավոր ջրային գոլորշիներից ազատվելու համար: Չորանոցից գազը անցնում է ցեղիտ պարունակող տարողության մեջ: Ցեղիտը նախապես մշակված է և կշռված: Ցեղիտի կլանած SO_2 -ի քանակը կարելի է որոշել երկու եղանակով: Մեկը կշռային եղանակն է: Ցեղիտը կլանված SO_2 -ով կշռվում է, և կշիռների տարբե-

րության միջոցով որոշվում է կլանված SO_2 -ի կշիռը: SO_2 -ի որոշման մյուս եղանակը հետևյալն է. ցեոլիտ պարունակող տարողությունից դուրս եկած գազը արվում է կլանիչ անոթ, որը լցված է յոդի լուծույթով (0.5 Ն յոդի $10\text{-}30 \text{ սմ}^3$ սպիրտային լուծույթին ավելացրած $50\text{-}60 \text{ սմ}^3$ թորած ջրով): Ընթանում է հետևյալ ռեակցիան (լուծույթը գունազրկվում է).



Պարբերաբար կլանիչ անոթ ավելացնել յոդի լուծույթ և գունազրկված յոդի լուծույթի քանակով հաշվել ժամանակի ընթացքում ցեոլիտի կողմից չկլանված SO_2 -ի քանակը: Նույն փորձը կատարել առանց ցեոլիտի, որը թույլ կտա որոշել MoS_2 -ի բովմից առաջացած ամբողջ SO_2 -ի քանակը: Առանց ցեոլիտի և ցեոլիտով յոդի լուծույթի հետ փոխազդած SO_2 -ի քանակների տարբերությունը կտա ցեոլիտի կողմից կլանված SO_2 -ի քանակը:

Անհրաժեշտ նյութեր և սարքավորումներ

FeS_2 կամ MoS_2 ,

ցեոլիտ, I_2 -ի 0.5 Ն սպիրտային լուծույթ,

հանքանյութի թրծման սարք,

կշեռք:

ՕԳՏԱԳՈՐԾՎԱԾ ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆ

1. **Стид Дж. В., Этвуд Дж. Л.**, Супрамолекулярная химия, т. 1, Москва, ИКЦ «Академкнига», 2007, 480 с.
2. **Брек Д.**, Цеолитовые молекулярные сита, Москва, Мир, 1976, 782 с.
3. **Жданов С. П., Хвощев С. С., Самулевич Н. Н.**, Синтетические цеолиты, Москва, Химия, 1981, 261 с.
4. **Позин М. Е., Копылев Б. А., Тумаркина Е. С. и др.**, Руководство к практическим занятиям по технологии неорганических веществ Ленинград, Химия, Издание 3-е, 1968, 380 с.

5. **Молчанов С. А.**, Очистка силикагелями природного газа, отбираемого с СПХГ, от влаги и сернистых соединений //Химическое и нефтегазовое машиностроение, 2001, №10, с. 18-19.

6. **Тихий Я. В., Кубасов А. А., Степанов Н. Ф.**, Свойства метанола в поле дефектов структуры цеолита //Журн. физ. химии, 2005, т. 79, №4, с. 691-699.

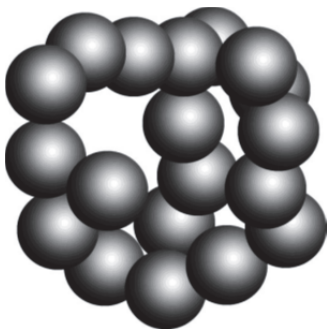
7. **Тихий Я. В., Кубасов А. А., Степанов Н. Ф.**, Аммиак в поле структуры цеолита как центр адсорбции молекул //Журн. физ. химии, 2005, т. 79, №9, с. 1684-1692.

Լաբորատոր աշխատանք №4

4.1. Սիլիկաժելի ստացումը և հատկությունների գնահատումը

Սիլիկաժել է կոչվում սիլիկափոշին, որն ունի ներքին մեծ մակերևույթ, որը ստացվում է պոլիսիլիկաթթվի չորացումից:

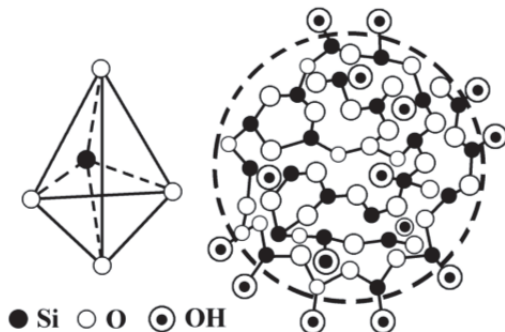
Որպես կլանիչ՝ սիլիկաժելը կիրառվում է օդի, բնական գազերի և օրգանական հեղուկների խոնավագրկման, նավթի, նավթամթերքների և յուղերի մաքրման, հակաբիոտիկների կոնցենտրացման, ինչպես նաև քրոմատոգրաֆիական անալիզների ժամանակ: Որոշ ռեակցիաների համար այն հանդիսանում է որպես կրող և կատալիզատոր, լցանյութ, որպես անօրգանական իոնափոխանակիչ՝ արտադրական թափոնաջրերից արժեքավոր մետաղների կորզման համար: Գրականությունից հայտնի է, որ սիլիկաժելը գնդիկային կառուցվածքով ծակոտկեն մարմին է՝ առաջացած SiO_2 -ի գնդաձև մասնիկներից (Նկ. 4.1), ունի խոռոչներ, ուղիներ և տարբեր չափսերի ու ձևերի անցքեր:



Նկ. 4.1. Սիլիկաժելի կառուցվածքի ուրվագծային պատկերը:

Սիլիկաժելը կազմված է $[\text{SiO}_4]^{4-}$ քառանիստերից, որոնք միմյանց միացած են գազաթներով այնպես, որ թթվածնի յուրաքանչյուր ատոմ միացած է սիլիցիումի երկու ատոմների հետ: Քանի որ Si-O-Si անկյունը կարող է փոխվել $140\text{-}160^\circ\text{C}$ տիրույթում, ապա թթվածնային կամրջակով կապված քառանիստերը առաջացնում են չկարգավորված տարածական կառուցվածք, ընդ որում՝ գնդիկի մակերևույթի թթվածնի և սիլիցիու-

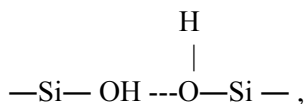
մի ատոմները, նաև կառուցվածքագոյացնող տարրերի մի մասը, որոնք գտնվում են գնդիկի ներսում, արժեքականորեն (վալենտականորեն) չհագեցած են (Նկ 4.2), ինչը հանգեցնում է սիլիկատեղի մակերևույթի հիդրօքսիլացման, որն էլ պայմանավորում է դրա կլանիչ, խոնավոխտանակիչ, քիմիական և կատալիտիկ հատկությունները:



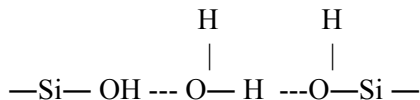
Նկ. 4.2. Սիլիկատեղի գնդիկի կառուցվածքի ուրվագիծը:

Սիլիկատեղի ստացման տեխնոլոգիայում կարելի է պայմանականորեն առանձնացնել երեք փուլ՝ սիլիկաթթվի ստացում լուծված վիճակում, զոլի ձևավորում, դրա ձևափոխումը ժելի և ապա քսերատեղի:

Ջրածեղի ստացումը անդարձելի գործընթաց է, որի ընթացքում ամուր կապ է ստեղծվում SiO_2 -ի գնդիկների միջև՝ առաջացնելով տարածական ցանց զոլի ծավալում՝ հաղորդելով դրան ամրություն և ճկունություն: Ժելագոյացման ժամանակ հնարավոր է ջրածնային կապերի առաջացում սիլիկատեղի OH խմբերի միջև:

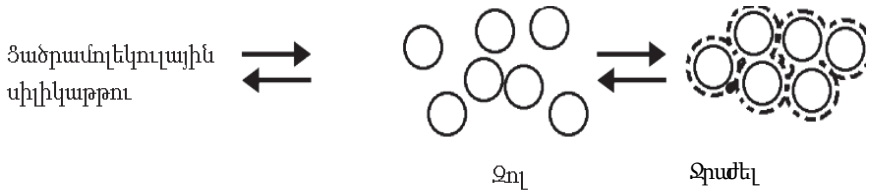


կամ ջրի մոլեկուլի մասնակցությամբ



Սիլիկաժելի ծերացման ժամանակ բազմախտացման մեխանիզմով առաջանում են ամուր և կայուն-Si-O-Si- կապեր:

Ցածրամոլեկուլային սիլիկաթթվի անցումը գոլի, ապա ջրածելի, կարելի է ներկայացնել հետևյալ կերպ (Նկ. 4.3)՝



Նկ. 4.3. Ցածրամոլեկուլային սիլիկաթթվի գոլ-ժել անցման ուրվագիծը:

Ժելի առաջացումը չի ավարտվում մակարդմամբ, այլ տևում է բավական երկար, որի ընթացքում տեղի է ունենում կառուցվածքի խտացում: Այն արտահայտվում է սիներեզիսի ձևով՝ ժելի ծավալի ինքնաբերաբար փոքրացում ժելում գտնվող դիսպերս միջավայրի դուրս մղմամբ և միջմիջեղային միջավայրի pH-ի փոփոխությամբ: Կախված հասունացման պայմաններից՝ ագրեգացման ժամանակ կարող են առաջանալ տարբեր չափսերի և ծակոտկենության քսերաժելեր: Ջրածելի ջրազրկումից ծավալը փոքրանում է մոտ 10 անգամ: Դնշումը առաջանում է մազանոթային ուժերով, որոնք ի հայտ են գալիս ժելի վրա գոլորշու առաձգականության նվազման հետևանքով: Մազանոթային ուժերը ազդում են ժելի կմախքի վրա՝ ավելի խտացնելով այն, սակայն դրան հակադրվում է չորացմամբ կմախքի ամրության մեծացումը: Վերջնական ծակոտկեն կառուցվածքի ձևավորումը ավարտվում է, երբ այդ երկու ուժերը հավասարակշռվում են: Ջրածելի անցումը քսերաժելի կատարվում է թույլ ջերմամշակմամբ-չորացմամբ և միջմիջեղային ջրի հեռացմամբ: Չորացումը ուղեկցվում է բազմախտացման ճանապարհով գնդիկի աճմամբ, և այն ավարտվում է, երբ ամբողջ ջուրը հեռացվում է: Մազանոթային ուժերի ազդեցության տակ փոխվում է գնդիկի ծակոտկենությունը: Դրանից խուսափելու համար ջրի փոխարեն վերցվում է հեշտ գոլորշիացող միջմիջեղային հեղուկ, օրինակ՝ եթեր: Եթերաժելի արագ տաքացումից կարելի է ստանալ նույն ծակոտկենությամբ գնդիկ, ինչը ջրածելում է:

Աղյուսակ 4.1.

Սիլիկաժելի ծակոտկենության կարգավորման եղանակները:

№	Սիլիկաժելի ծակոտկենության կարգավորման եղանակներ	Պարամետրերի փոփոխման սահմաններ	
		$V_{\Sigma}, \text{սմ}^3/\text{գ}$	$S, \text{մ}^2/\text{գ}$
1	Ջրի առաջացման pH-ի փոփոխությամբ նստեցում, ծերացում, ջրաժելի լվացում pH 2-ից 9:	0.3-0.8	800-400
2	pH ~5-8 միջակայքում նստեցված ժելի հասունացման աստիճանի փոփոխությունը՝ պայմանավորված ջերմաստիճանի և թթվով մշակման գործընթացի տևողությամբ	0.4-1.2	300-650
3	Ջրաժելում միջմիջեղային հեղուկը փոխելով օրգանականով	0.4-2.4	800-400
4	Ավտոկլավում գոլորշիով ջրաժելի մշակումը տարբեր ջերմաստիճաններում և տարբեր տևողությամբ	0.8-0.2	50-400
5	Գոլորշիով սիլիկաժելի ավտոկլավային մշակում (50-280մթն., 140-350°C)		5-280 (անցքերի շառավիղները 70~7000 Å)

Գ. Մ. Բեկոցերկովսկին և Ս. Դ. Կոլոսենցը սիլիկաժելի ծակոտկենության կարգավորման համար առաջարկում են հետևյալ հնարավոր եղանակները (Աղ. 4.1): Ժելի հասունացումը ավարտվելուց հետո այն լվանում են ստացված նստրիումի սուլֆատից և ավելցուկ ծծմբական թթվից հատուկ տարողությունում: Լվացման ժամանակ կարելի է ազդել ծակոտկենության վրա լվացող ջրի pH-ի և կոշտության փոփոխմամբ: Արագ լվանալու համար ջուրը տաքացվում է 50-55°C, լվանալը տևում է 50-60 ժամ: Ժելը չորացնում են օդում մինչև 82-87% մնացորդային խոնավության պարուրակությամբ, ապա չորացնում 400-450°C ջերմաստիճանում:

ՓՈՐՁՆԱԿԱՆ ՄԱՍ

4.2. Միլիկաժելի սպաղումը

Միլիկաժելի ստացման համար վերցվում է հեղուկ ապակի և ծծմբական թթու, ընթանում է հետևյալ ռեակցիան.



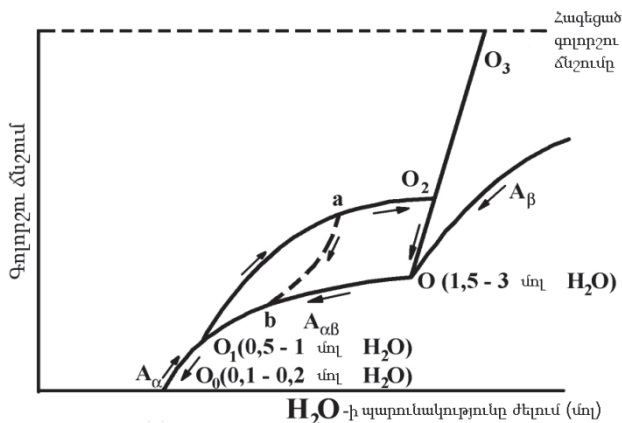
Na_2SiO_3 -ի 5-10% ջրային լուծույթին ավելացնել H_2SO_4 -ի 10%-ոց լուծույթ մինչև ֆենոլֆտալեինի անգունանալը և էլեկտրադիալիզով հեռացնել ստացված նատրիումի սուլֆատը: Միլիկաթթվի ժելը տեղափոխել հախճապակե բաժակի մեջ և չորացնել ջրային բաղնիքի վրա: Ստացված SiO_2 -ի վրա անընդհատ ավելացնել բենզոլ (կամ անիլին, քացախաթթվի անհիդրիդ, էթիլ սպիրտ) և մոտ 1 ժամ եռացնելով հեռացնել ջրաօրգանական խառնուրդը, այնուհետև վերջնական չորացնել: SiO_2 -ի կարևոր հատկություններից է ջուր պահելը: Դրա ջրազրկումը բավական բարդ է և ուսումնասիրված է շատ հետազոտողների կողմից: Ամենաշատը գնահատվել է Վան-Բեմմելենի աշխատանքը, ըստ որի՝

1. SiO_2 -ի թարմ պատրաստած ժելը $n_1\text{SiO}_2:n_2\text{H}_2\text{O}=1:300$ մոլային հարաբերությամբ կիսահեղուկ հեշտ շարժվող զանգված է, որը հեշտությամբ կորցնում է ջուրը:

2. Ոչ մեծ ճնշումով սեղմելով՝ կարելի է դրանից հանել ջուրը և հասցնել $n_1\text{SiO}_2:n_2\text{H}_2\text{O}=1:30\div 40$: Այդ վիճակում այն պահպանում է որոշ ճկունություն և դանակով կարելի է կտրել:

3. Գոլորշիների հավասարաջերմային (սենյակային ջերմաստիճան) ճնշման իջեցմամբ ժելը շարունակում է ջրազրկվել: Երբ $n\text{SiO}_2:m\text{H}_2\text{O}=1:10$, ժելը դառնում է սորացող:

4. $n\text{SiO}_2:m\text{H}_2\text{O}=1:6$ ժելը դառնում է թափանցիկ: Այն ձեռք է բերում մեխանիկական ամրություն, կարելի է մանրացնել: Միլիկաթթվի ջրաժելի ջրազրկման կորերը ներկայացված են Նկար 4.4 -ում:



Նկ. 4.4 Միլիկաթթվի ջրածելի ջրազրկման իզոթերմը:

5. A_β տիրույթում ջրազրկումն անդարձ է, և մագանթները նեղանում են մինչև 0 կետը (1.5 – 3 մոլ ջուր): Այնուհետև սկսում է ժելի հանկարծակի պղտորումը: Նախնական թափանցիկ ժելը դառնում է պղտոր (օպալեսցենցիայի կետ) և վերջապես դառնում է կավճի նման սպիտակ, երբ մագանթները լցվում են գազաօդային խառնուրդով:

6. $A_{\alpha\beta}$ կորով արագ ջրազրկումը դանդաղում է O_1 կետում, որտեղ ջրի պարունակությունը 0.5 – 1 մոլ է՝ հաշված SiO_2 -ի 1 մոլին: Մագանթների մոտեցման պատճառով ժելը նորից դառնում է թափանցիկ՝ նման բնական ծիածանաքարին: O_0 կետում ջրազրկումը վերջանում է, մնացորդային ջուրը դրանում կազմում է 0.1 – 0.2 մոլ SiO_2 -ի 1 մոլին:

7. Ջրի հետ վերամիափոխումը տեղի է ունենում O_0 մինչև O_1 տիրույթում: Մագանթների հետագա լցվելը ջրով պահանջում է գոլորշիների ավելի բարձր ճնշում, քան ջրազրկման ժամանակ: Այդպես ի հայտ է գալիս հիստերեզիսի մակերեսը (OO_1O_2):

Տաքացումը փոքրացնում է ժելի ջրամիացումը, և 1000°C-ից հետո ընդհանրապես այն տեղի չի ունենում: Հեղուկի գոլորշիացմամբ ժելը խտանում է, և առաջանում է չոր արգասիք՝ քսերաժել:

Ստացված քսերաժելը ենթարկել H_2O հետագոտման, կատարել դրա մոլայնականացում և հատկությունների գնահատում:

4.3. Սիլիկատների տեսակարար մակերեսի որոշումը

Տեսակարար մակերեսը սիլիկատելի կարևորագույն հատկանիշներից է: Տարբեր ժելերի պինդ ֆազի խտությունները տատանվում են 2100-2390 կգ/մ³ միջակայքում, իսկ տեսակարար մակերեսը կազմում է 250-650մ²/գ: Ի. Ե. Նեյմարկի կողմից ստացվել են 800-920 մ²/գ տեսակարար մակերեսով սիլիկատելեր: Մի շարք սիլիկատելերի միկրոծակոտիների ծավալը կազմում է 0.35-0.87 սմ³/գ, որի շնորհիվ սիլիկատելերը օժտված են լավ կլանիչ հատկությամբ և օգտագործվում են տեխնիկայում որպես կլանիչ, որպես հավելում՝ պլաստմասսաների մեջ և ռետինների ամրությունը մեծացնելու համար: Սիլիկատելերի տեսակարար մակերեսը որոշվում է ալկալիով պոտենցիալափական տիտրման եղանակով: Ազաթե հավանգում լավ մանրացված սիլիկատելի փոշու 20-30 մլ կախությի՜ն, որը պարունակում է 1.5գ անջուր SiO₂, ավելացնել մինչև 1 Ն աղաթթու այնքան, որ միջավայրի pH-ը լինի 3.0-3.5 և 30գ NaCl: Թորած ջրով խառնուրդի ընդհանուր ծավալը հասցնել 150մլ և ավելացնել 0.1 Ն նատրիումի հիդրօքսիդի լուծույթ, մինչև pH-ը լինի 4-9 սահմաններում:

Հաշվի առնելով, որ սիլիկատելի մակերևույթի սիլանոլային խմբերի և ալկալու փոխազդեցությունը ($\text{Si-OH} + \text{OH}^- \rightarrow \text{SiO}^- + \text{H}_2\text{O}$) դիֆուզման գործոնների հետևանքով դժվարանում է, այդ պատճառով կարևոր է տիտրման վերջում միջավայրի pH-ը լինի 9:

Սիլիկատելերի տեսակարար մակերեսը որոշվում է հետևյալ բանաձևով.

$$S = (32 \text{ V} - 25) \cdot 10^3, \text{մ}^2/\text{կգ}, \quad (4.1)$$

որտեղ V-ն տիտրման ժամանակ ծախսված 0.1Ն NaOH լուծույթի ծավալն է, մլ:

Հետազոտվող սիլիկատելում անջուր SiO₂-ի պարունակությունը որոշելու համար ժելի որոշակի կշռանքը շիկացնում են 450°C-ում մինչև հաստատուն զանգված: Անջուր SiO₂-ի պարունակությունը կշռանքում որոշվում է հետևյալ բանաձևով.

$$C = (q_2 / q_1) \cdot 100\%, \quad (4.2)$$

որտեղ q_1 և q_2 կշռանքներն են շիկացումից առաջ և հետո, գ:

SiO_2 -ի անալիզի համար անհրաժեշտ սիլիկատելի զանգվածը որոշվում է հետևյալ բանաձևով.

$$A = (1.5 \cdot 100) / C \text{ (գ)} \quad (4.3):$$

4.4. Սիլիկատելերի ծակոտիների ծավալի և միջին շառավղի որոշումը

Սիլիկատելերը պատկանում են ընդարձակ ծակոտիներով կլանիչների շարքին: Ծակոտիները մագնոթային խտացման հետևանքով լցվում են կլանվող նյութով, հետևաբար ծակոտիների գումարային ծավալը կարելի է որոշել էքսիկատորային եղանակով՝ բենզոլի գոլորշիների կլանման միջոցով:

Կլանումից հետո ստեղծված հավասարակշռության վիճակում կլանիչի զանգվածի ավելացմամբ որոշվում է գումարային ծավալը հետևյալ բանաձևով.

$$V_{\Sigma} = \Delta \text{ g/gp}, \quad (4.4)$$

որտեղ Δ գ-ն կլանիչի զանգվածի մեծացումն է կլանված բենզոլի հաշվին՝ գ, գ-ն՝ կլանիչի զանգվածը՝ գ, ρ -ն՝ բենզոլի խտությունը 0.876 գ/սմ³ 20 °C-ում:

Կափարիչով ապակետուփի մեջ լցնել 0.2-0.5գ չոր կլանիչ (0.25-0.50 մմ չափսի): Կլանիչով և դատարկ ապակետուփը կշռել անալիտիկ կշեռքով 0.0001գ ճշտությամբ: Կափարիչը հանել ապակետուփից և տեղադրել էքսիկատորի մեջ, որի ներքևի մասը լցված է բենզոլով (0.5% ծավալային սպիրտի պարունակությամբ): Ապակետուփը կշռում են ամեն 8–24 ժամը մեկ, մինչև զանգվածը դառնում է հաստատուն, որից հետո բանաձևով հաշվում են ծակոտիների գումարային ծավալը:

Ծակոտիների միջին շառավղի որոշում են կլանիչի գումարային ծավալի V_{Σ} (սմ³/գ) և տեսակարար մակերեսի S (մ²/գ) միջոցով.

$$\bar{R} = 2 \cdot V_{\Sigma} / S \quad (4.5)$$

Փորձնական արդյունքները ներկայացնել աղյուսակի տեսքով:

Անհրաժեշտ նյութեր և սարքավորումներ

ջրային բաղնիք, ապակետուփ,
հախճապակե բաժակ,
ապակե ձող,
ֆիլտրեր,
տեխնիկական հեղուկ ապակի,
ֆենոլֆտալեին,
 H_2SO_4 -ի 10%-ոց լուծույթ,
բենզոլ (քացախաթթվի անհիդրիդ, անիլին, էթիլ սպիրտ):

ՕԳՏԱԳՈՐԾՎԱԾ ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆ

1. **Фенелонов В. Б.**, Введение в физическую химию формирования молекулярной структуры адсорбентов и катализаторов. Новосибирск, Изд-во Сиб. отд. РАН, 2004, 440 с.
2. **Неймарк И. Е.**, Синтетические минеральные адсорбенты и носители катализаторов, Киев, Наук. Думка, 1982, 216 с.
3. **Неймарк И. Е., Шейнфайн Р. Ю.**, Силикагель, его получение, свойства и применение, Киев, Наук, Думка, 1973, 200 с.
4. **Белоцерковский Г. М., Колосенцев С. Д.**, Силикагель, Учеб. пособие / ЛТИ им. Ленсовета, Ленинград, 1975, 40 с.
5. **Лисичкин Г. В.**, Химия привитых поверхностных соединений, Москва, Физматлит, 2003, 592 с.
6. **Фоменко О. Е., Рёсснер Ф.**, Модифицирование силикатный поверхностей путем силилирования их кремнийорганическими соединениями // Сорбционные и хроматографические процессы, 2009, т. 9, вып. 5, с. 633-642.

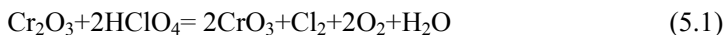
Լաբորատոր աշխատանք №5

5.1. Սիլիցիումի երկօքսիդի որոշումը հանքանյութում

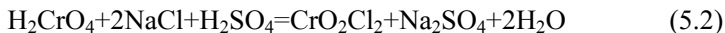
Նախնական հումքի քիմիական բաղադրության ճշգրիտ որոշումը անհրաժեշտ է արտադրական գործընթացների ճիշտ և արդյունավետ կազմակերպման համար, իսկ դրա համար շատ կարևոր է, թե հետաքրքրող տարրը կամ տարրերը ինչ ձևով են հանդես գալիս հանքանյութում, և ուրիշ ինչ ուղեկցող տարրեր կան դրա մեջ: SiO_2 -ը ուղեկցում է գրեթե բոլոր արդյունահանվող հանքատեսակներին: Նման հանքատեսակներից են քրոմիտները, որոնցում SiO_2 -ի պարունակությունը հասնում է մինչև 40%: SiO_2 -ի որոշումը արտադրական կարևոր խնդիր է: Իրենց աշխատատարությամբ և անալիզի ընթացքի կատարման դժվարությամբ SiO_2 -ի որոշման եղանակները առանձնանում են:

5.2. SiO_2 -ի որոշումը քրոմի նախնական հեռացումից հետո (Լազարևի եղանակ)

500մլ-անոց բաժակի մեջ տեղավորում են 0,5-1,0 գ քրոմիտ, ավելացնում 5մլ H_2SO_4 ($\rho=1,84$) և 10մլ 60-70%-անոց HClO_4 թթուների խառնուրդ, փակում բաժակի բերանը ժամացույցի ապակիով և էլեկտրական սալիկի վրա տաքացնում մի քանի ժամ մինչև քրոմիտի լրիվ լուծումը: Քրոմիտի լուծմանը զուգընթաց տեղի է ունենում քրոմի օքսիդացում՝ վառ դեղնամարնազառոյն գույնի առաջացմամբ.



Եթե թթուները պակասում են, իսկ քայքայումը դեռևս լրիվ չի ավարտվել, ապա ավելացնում են ևս 10մլ պերքլորական թթու և շարունակում տաքացումը մինչև նստվածքի լրիվ լուծվելը: Այնուհետև փոքր քանակություններով ավելացնում են 0,1-0,2 գ նատրիումի քլորիդ և շարունակում տաքացնել: Քրոմը քրոմիլքլորիդի կարմրանարնազառոյն գոլորշիների տեսքով հեռանում է լուծույթից.



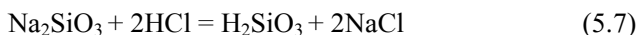
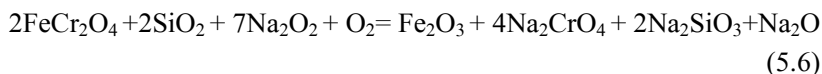
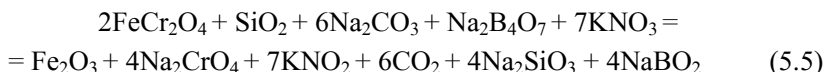
Քլորային քրոմիլի առաջացման հետ միաժամանակ լուծույթում մնացած վեցարժեք քրոմը վերականգնվում է մինչև եռարժեքի, որը ուղեկցվում է լուծույթի նարնջագույն երանգից կանաչի անցմամբ: Այնուհետև բաժակը փակում են ժամացույցի ապակիով և նորից տաքացնում մինչև պերքլորական թթվի գոլորշիների առաջացումը և վերականգնված քրոմի օքսիդացումը քրոմական թթվի, ինչի հետևանքով լուծույթը նորից գունավորվում է նարնջագույնի: Միայն սրանից հետո ավելացնում են նատրիումի քլորիդի հաջորդ բաժինը և կրկնում այս գործընթացը այնքան, մինչև անգույն կամ բաց դեղին երանգի լուծույթի առաջացումը: Լուծույթը սառեցնում են, ավելացնում 50-70մլ թորած ջուր, տաքացնում աղերի լուծման համար և քանում առաջացած սիլիկաթթուն: Նստվածքը՝ $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, մի քանի անգամ լվանում են 0,5%-անոց H_2SO_4 -ի տաք լուծույթով: Սիլիկաթթվի բարձր կոնցենտրացիայի ժամանակ քանվածքը նորից տաքացնում են մինչև պերքլորական թթվի գոլորշիների առաջանալը, նոսրացնում ջրով, քանում անջատված սիլիկաթթուն և նստվածքը լվանում վերը նշված ձևով: Երկու քանիչ թղթերը նստվածքներով հանդերձ տեղադրում են մախօրոք կշռված պլատինե հալքանոթի մեջ և այրում թրժատուփավոր վառարանում մինչև հաստատուն զանգված: Սիլիցիումի երկօքսիդի մաքրությունը ստուգում են՝ այն մշակելով HF և H_2SO_4 թթուների խառնուրդով: SiF_4 -ի հեռանալուց հետո հալքանոթը նորից շիկացնում են, կշռում և որոշում սիլիցիումի երկօքսիդի տոկոսային պարունակությունը:

5.3. Սիլիցիումի երկօքսիդի որոշման լուսաչափական եղանակ

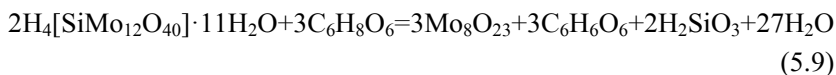
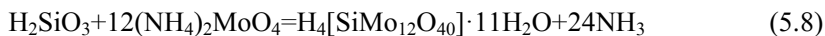
Եղանակի հիմքում ընկած է սիլիկաթթվի փոխազդեցությունը ամոնիումի մոլիբդատի հետ: Արդյունքում առաջանում է դեղին գույնի սիլիկամոլիբդենային հետերոպոլիթթու, որը ասկորբինաթթվով (վիտամին C)

վերականգնում են սիլիկամոլիբդենային կապույտ գունավորմամբ կոմպլեքս միացությամբ:

Քրոմային հանքաքարի կամ խտանյութի (երբ սիլիցիումի զանգվածային բաժինը 0,1-1,0% է) 0,1 գ կշռվածքը պլատինե հալքանոթում եռակալում են մատրիումի կարբոնատի, մատրիումի տետրաբորատի և կալիումի նիտրատի կամ երկաթե հալքանոթում համահալում մատրիումի պերօքսիդի հետ (թրծատուփավոր վառարանում 1000-1100 °C-ում): Սառելուց հետո հալքանոթի պարունակությանը ավելացնում են 40-50 մլ տաք թորած ջուր, ապա աղաթթու (10%-ոց): Ընթանում են հետևյալ ռեակցիաները՝



Ստացված լուծույթը տեղափոխվում է 100մլ տարողությամբ չափիչ անոթ, ջրով բերում նիշի և խառնում: Այնուհետև լուծույթից վերցնում են որոշակի ծավալ (ըստ աղ. 5.1-ի) և լցնում 100մլ տարողությամբ երկու չափիչ անոթների մեջ, որոնցից մեկին ավելացնում են 5մլ ամոնիումի մոլիբդատի լուծույթ, 60-70մլ ջուր և խառնում: 10 րոպե անց երկու փորձանոթներին էլ ավելացնում են 5մլ թթուների խառնուրդ (100մլ ջրում լուծված 5 գրամ կիտրոնաթթու և 1 գրամ ասկորբինաթթու), ջրով հասցնում նիշի, խառնում և 15 րոպե անց լուսաէլեկտրակոլորիմետրով չափում լուծույթի օպտիկական խտությունը՝ կարմիր լուսազտիչով (լուսակլանման տիրույթը 660-680 նմ):



Համեմատության համար օգտագործում են «կույր» լուծույթը, որտեղ ամոնիումի մոլիբդատ չէր ավելացվել: Օպտիկական խտության ստացված տվյալների միջոցով (հաշվի առնելով ստուգիչ փորձի տվյալ-

ները) որոշում են սիլիցիումի երկօքսիդի զանգվածն ըստ աստիճանավորման կորի:

Աղյուսակ 5.1.

Լուսաչափական եղանակով սիլիցիումի երկօքսիդի որոշման ժամանակ սիլիցիումի երկօքսիդի զանգվածային բաժնի և անհրաժեշտ լուծույթի ծավալի փոխալները:

Սիլիցիումի երկօքսիդի զանգվածային բաժինը, %	Օգտագործվող լուծույթի ծավալը (մլ)
0,1-0,5	10
0,5-1,0	5
1,0-5,0	10
5,0-10,0	5

Երբ սիլիցիումի երկօքսիդի զանգվածային բաժինը 0,5-10% է, ապա քրոմային համաքարի կամ խտանյութի 0,1 գ կշռվածքը 3,0 գ նատրիումի պերօքսիդի հետ երկաթե հալքանոթում 750 °C-ում տաքացնում են մինչև համասեռ հալույթի ստացումը: Այնուհետև հալքանոթը տեղավորում են 300մլ տարողությամբ բաժակի մեջ և հալվածքը մշակում են 50-70 մլ ջրով, ավելացնում են 12 մլ աղաթթու (20%-անոց), ստացված լուծույթը տեղավորվում են 250 մլ-անոց չափիչ անոթի մեջ, սառեցնում և թորած ջրով բերում միջի: 100 մլ-անոց չափիչ երկու անոթների մեջ լցնում են ստացված լուծույթի որոշակի ծավալ (ըստ Աղ. 5.1-ի), ավելացնում 0,11 մոլ/լ կոնցենտրացիայի 25 մլ ծծմբական թթու, իսկ անոթներից մեկին՝ 5մլ ամոնիումի մոլիբդատ: 10 րոպե անց ավելացնում են 15 մլ ծծմբական թթու (35%-ոց), կալիումի պերմանգանատ (մինչև վարդագույն գունավորում), 10մլ ասկորբինաթթու և թորած ջրով միջի բերելուց հետո լուսաէլեկտրակոլորիմետրով չափում օպտիկական խտությունը 630-750 նմ ալիքի երկարության տիրույթում: Սիլիցիումի երկօքսիդի զանգվածային բաժինը որոշում են աստիճանավորման կորի օգնությամբ՝ ըստ օպտիկական խտության:

Լուսաչափական եղանակով SiO₂-ի տոկոսային պարունակությունը որոշում են հետևյալ բանաձևով.

$$X_{SiO_2} = \frac{m_1}{m} \cdot 100, \quad (5.10)$$

որտեղ՝

m_1 -ը սիլիցիումի երկօքսիդի զանգվածն է՝ ըստ աստիճանավորման կորի (գ),

m -ը հանքաքարի կամ խտանյութի զանգվածը՝ վերցված լուծույթի անհրաժեշտ ծավալին համապատասխան (գ):

5.4. Սիլիցիումի երկօքսիդի որոշման կշռային եղանակ

Ըստ այս եղանակի՝ քրոմային հանքաքարի կամ խտանյութի կշռվածքը մշակում են ազոտական, ծծմբական և պերքլորական թթուների խառնուրդով կամ համահալում նատրիումի պերօքսիդով (համահալման փուլի մասին ավելի մանրամասն տե՛ս սիլիցիումի երկօքսիդի որոշման լուսաչափական եղանակ), անջատված սիլիկաթթուն շիկացնում են և մշակում ֆտորաջրածնական թթվով:

Կշռային եղանակով սիլիցիումի երկօքսիդի տոկոսային պարունակությունը որոշվում է հետևյալ բանաձևով.

$$X_{SiO_2} = \frac{(m_1 - m_2) - (m_3 - m_4)}{m}, \quad (5.11)$$

որտեղ՝

m_1 -ը պլատինե հալքանոթի կշիռն է մինչև ֆտորաջրածնային թթվով մշակելը (գ),

m_2 -ը պլատինե հալքանոթի կշիռն է ֆտորաջրածնային թթվով մշակելուց հետո (գ),

m_3 -ը պլատինե հալքանոթի կշիռն է մինչև ֆտորաջրածնային թթվով մշակելը կույր փորձի ժամանակ (գ),

m_4 -ը պլատինե հալքանոթի կշիռն է ֆտորաջրածնական թթվով մշակելուց հետո կույր փորձի ժամանակ (գ),

m -ը նմուշի կշռվածքը (գ):

Նշված եղանակներն ունեն մի շարք թերություններ. աշխատատար են, որոշման գործընթացը բազմափուլ է, ժամանակատար, պահանջվում են ազդանյութերի բազմազանություն և մեծ քանակություններ:

5.5. ՓՈՐՉՆԱԿԱՆ ՄԱՍ

Քրոմատային հանքանյութում SiO_2 -ի որոշման առավել արագ և արդյունավետ եղանակ մշակվել է Անօրգանական և անալիտիկ քիմիայի ամբիոնում և Լեռնամետալուրգիական ինստիտուտում:

Քրոմային հանքաքարի (խտանյութի) 0,2 գ կշռվածքը ենթարկվում է միկրոալիքային քայքայման հետևյալ պայմաններում՝ $T=220-230^\circ\text{C}$, $P=10$ բար, $E=700$ վտ, $t=30-35$ րոպե և թթուների ծավալային (մլ) հարաբերությունը $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HClO}_4=2:2$: Ստացված թթվային լուծույթը քամել «կապույտ» գոիչ թղթով, մի քանի անգամ լավ լվանալ տաք թորած ջրով, ապա գոիչ թուղթը նստվածքով տեղադրել նախօրոք կշռված պլատինե հալքանոթի մեջ և թրծատուփավոր վառարանում $1000-1100^\circ\text{C}$ -ում այրել մինչև հաստատուն կշիռ: Այրումից հետո հալքանոթը կշռել և նստվածքում որոշել սիլիցիումի երկօքսիդի մաքրությունը (եթե քայքայումը ամբողջական է, ապա հալքանոթում SiO_2 -ի պարունակությունը 100% պետք է լինի): Հալքանոթի մեջ ավելացնել 5մլ ֆտորաջրածնային թթու, մի քանի կաթիլ ծծմբական թթու և էլեկտրական սալիկի վրա տաքացնել մինչև ծծմբային անհիդրիդի գոլորշիների լրիվ հեռացումը: Ստացվածը թրծատուփավոր վառարանում $1000-1100^\circ\text{C}$ -ում մորից այրել մինչև հաստատուն կշիռ, սառեցնել և կշռելուց հետո որոշել SiO_2 -ի տոկոսային պարունակությունն ըստ հետևյալ բանաձևի.

$$\text{SiO}_2 \% = \frac{(m_2 - m_1) - (m_3 - m_1)}{m} \cdot 100, \quad (5.12)$$

որտեղ,

m_1 -ը պլատինե հալքանոթի կշիռն է (գ),

m_2 -ը պլատինե հալքանոթի կշիռն է նստվածքով թրծատուփավոր վառարանում այրելուց հետո (գ),

m_3 -ը պլատինե հալքանոթի կշիռն է հալքանոթում եղած նստվածքը (թրծատուփավոր վառարանում այրելուց հետո) ֆտորաջրածնային և ծծմբական թթուներով մշակելուց ու հաստատուն կշռի բերելուց հետո (գ),

m -ը փորձանմուշի զանգվածը (գ):

Անհրաժեշտ նյութեր և սարքավորումներ

Քրոմիտային հանքանյութ (խտանյութ) մանրացված վիճակում, ծծմբական, ֆտորաջրածնային և քլորական թթուներ, կշեռք, հալքանոթ, թրծատուփավոր վառարան, «կապույտ» գոլիչի թուղթ, փորձանոթներ, միկրոալիքային վառարան:

ՕԳՏԱԳՈՐԾՎԱԾ ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆ

1. Пономарев А. И., Методы химического анализа железных, титаномагнетитовых и хромовых руд., Москва, 1966, 381с.

Լաբորատոր աշխատանք №6

6.1. Պինդ նյութերի կլանիչ բնութագրերի որոշումը

Պինդ մարմնի մակերևույթը երկրաչափորեն ու էներգիապես անհամասեռ է, և պինդ կլանիչները կարող են ունենալ ծակոտիներ: Նման կլանիչների հիմնական բնութագրիչներից է ծակոտկենությունը, որը հավասար է ծակոտիների գումարային ծավալի հարաբերությանը կլանիչի ընդհանուր ծավալին: Կախված ծակոտկենությունից՝ պինդ կլանիչները բաժանվում են երկու խմբի՝ ոչ ծակոտկեն և ծակոտկեն: Ոչ ծակոտկեն կլանիչների մոտ ֆազերի բաժանման մակերևույթը համապատասխանում է պինդ մարմնի եզրագծին: Ծակոտկեն կլանիչների դեպքում այդ մակերևույթը էապես մեծ է՝ ի հաշիվ ծակոտիների: Հաճախ ծակոտկեն կլանիչները կիրառվում են փոշիների ձևով: Կլանումը փոշենման կլանիչներով որոշվում է դրանց տեսակարար մակերեսով, որը հաշվարկվում է ըստ (6.1) բանաձևի՝

$$S_{int.u.} = \frac{S}{M} \left(\frac{u^2}{lq} \right), \quad (6.1)$$

որտեղ S -ը ֆազերի բաժանման մակերեսն է, M -ը՝ կլանիչի զանգվածը:

Կլանիչները կարող են ունենալ տարբեր չափսերի ծակոտիներ, որից կախված՝ դրանք տարբերակվում են՝ միկրոծակոտկեն, մեզոծակոտկեն կամ միջին ծակոտկեն և մակրոծակոտկեն:

Ծակոտկեն և ոչ ծակոտկեն փոշենման կլանիչների որոշ բնութագրեր բերված են Աղյուսակ 6.1-ում:

Ծակոտկենությունը ոչ միայն էապես մեծացնում է կլանիչի տեսակարար մակերեսը, այլ նաև ազդում է կլանման մեխանիզմի վրա: Մակրոծակոտկեն կլանիչների դեպքում կլանվող նյութը լցվում է ծակոտիների տարածության մեջ, իսկ մեզոծակոտկեն կլանիչների ժամանակ տեղի է ունենում կապիլյարային խտացում (կոնդենսում): Միկրոծակոտիների կլանիչ հատկությունները պայմանավորված են ոչ միայն դրանց տեսակարար մակերեսով, այլ նաև միկրոծակոտիների ծավալով:

Աղյուսակ 6.1. Կլանիչների բնութագրերը:

	Կլանիչ	Ծակոտիների տրամագիծը, մմ ²	Տեսակարար մակերեսը, մ ² /կգ	Օրինակներ
1	Ոչ ծակոտկեն	-	1-500	ցեմենտ, բետոն, շաքարավազ, բրինձ, մամրաձավարեղեն
2	Մակրոծակոտկեն	>50	$(0.5-2.0) \cdot 10^3$	ասբեստ, բնափայտ, հաց, ալյուր, գործվածք և այլն
3	Մեզոծակոտկեն	2-50	$<4 \cdot 10^5$	բենտոնիտներ, կավեր
4	Միկրոծակոտկեն	<2	$>4 \cdot 10^{53}$	բնական և սինթետիկ ցեոլիտներ, ածուխ

6.2. Ծակոտիկեն կլանիչի տեսակարար մակերեսի որոշումը ԲԷԹ եղանակով

Փոշու տեսակարար մակերեսը որոշվում է պինդ մարմնի մակերևույթին գազի ֆիզիկական կլանումով և տվյալ կլանիչի մակերևույթին համապատասխան միաշերտի քանակության հաշվարկով: Նման գործընթացների համար ավելի կիրառելի է Բրունատերի, Էմմետի և Թելլերի (ԲԷԹ) եղանակը: Այն հնարավորություն է տալիս որոշելու պինդ նյութի տեսակարար մակերեսը, ծակոտիների չափսը և ծավալը, ինչպես նաև ծակոտիների բաշխվածությունն ըստ չափսերի: Այս եղանակը համարվում է ծակոտկեն նյութերի բնութագրերի որոշման ամենատարածված եղանակը: Եղանակի տեսական նախադրյալները արտահայտվում են հետևյալ բանաձևով.

² Դասակարգումն ըստ Տեսական և կիրառական քիմիայի միջազգային միության (IUPAC):

³ Միկրոծակոտի ծավալը սովորաբար կազմում է ոչ ավելի, քան $0.5 \cdot 10^{-3}$ մ³/կգ (0.5 մ³/գ):

$$V_a = V_m C P / (P_s - P) [1 + (C - 1) P / P_s] \quad (6.2)$$

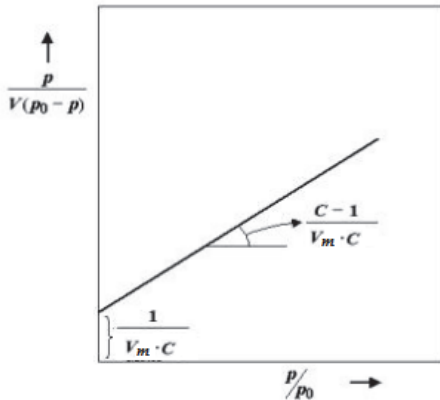
Այս բանաձևը կարելի է ներկայացնել գծային տեսքով՝

$$P / V_a (P_s - P) = 1 / V_m C + [C - 1 / V_m C] \cdot P / P_s, \quad (6.3)$$

որտեղ V_a -ն գազի ծավալն է, որը կլանվել է P ճնշման տակ, V_m -ը կլանված գազի ծավալն է այն դեպքում, երբ ամբողջ կլանիչ մակերևույթը ծածկված է միամոլեկուլային շերտով, C -ն հաստատուն է, P_s -ը՝ հագեցած գոլորշու ճնշումը:

Հաստատուն ջերմաստիճանում կլանված գազի ծավալի ֆիզիկական չափումները՝ որպես ճնշումից կախված ֆունկցիա, հնարավորություն են տալիս հաշվելու միամոլեկուլային շերտ ստեղծելու համար անհրաժեշտ գազի ծավալը (V_m): $P / V_a (P_s - P)$ -ի կախվածությունը P / P_s -ից ներկայացնում է ուղիղ գիծ P / P_s -ի 0.05-0.30 արժեքների միջակայքում, որը հատում է օրդինատների առանցքը $1 / V_m C$ կետում, և որի թեքության անկյան տանգենտը հավասար է $\operatorname{tg} \alpha = (C - 1) / V_m C$ (Նկ. 6.1):

V_m -ի արժեքի և կլանված մեկ մոլեկուլի չափսի հիման վրա հաշվում են տվյալ գազը կլանող պինդ մարմնի մակերևույթի մակերեսը:



Նկ. 6.1. ԲԷԹ-ի իզոթերմի ուղղագծային տեսքը:

Մակերևույթի մակերեսի որոշումն իրականացվում է կլանվող գազի ներմուծմամբ խցիկ, որի մեջ տեղադրվում է հայտնի զանգվածով կլանիչը, որի մակերևույթի մակերեսը պետք է հաշվել:

6.3. Չափումների ընթացքը

Նմուշը նախապես չորացվում է, կշռվում և ազատվում են կլանված գազերից ու գոլորշիներից՝ այն տաքացնելով վակուումի պայմաններում: Եթե գազագրկումը լավ չի իրականացվել, ապա մակերևույթի մակերեսը կարող է իրականից փոքր ստացվել կամ էլ յուրաքանչյուր չափման ժամանակ ստացվել տարբեր արժեքներ: Այդ պատճառով էլ գազագրկումը համարվում է անհրաժեշտ պայման մեծ ճշգրտությամբ չափումներ ապահովելու համար: Գազագրկումը հիմնականում իրականացնում են վակուումի պայմաններում ջերմաստիճանի բարձրացմամբ: Ջերմաստիճանի բարձրացումը նպատակ ունի արագացնելու գազագրկման գործընթացը: Սակայն պետք է բացառել ջերմաստիճանի ազդեցությունը մակերևույթի և նմուշի ամբողջականության վրա: Առանձին դեպքերում, երբ նմուշները ջերմաստիճանի նկատմամբ զգայուն են, ապա աշխատում են ջերմաստիճանի ազդեցությունը նվազագույնի հասցնել:

Գազը բաց է թողնվում առանձին չափաբաժիններով: Գործնականում գազը սկզբում բաց է թողնվում համակարգի բաշխիչ խողովակաշարերի մեջ V_d ծավալով T_d ջերմաստիճանում, որտեղ չափվում է դրա P_1 ճնշումը: Գազի քանակությունը հաստատվում է $P_1 V_d = n R T_d$ բանաձևով, որտեղ R -ը գազային ունիվերսալ հաստատունն է: Հետո բացվում է նմուշը պարունակող խուցը համակարգին միացնող խողովակաշարի փականը, և գազը ընդարձակվում է, ու նոր ծավալում հաստատվում է նոր ճնշում (P_2): Գազի մի մասը կլանվում է փորձարկվող նմուշի կողմից ցածր ջերմաստիճանում T_s , որը, որպես կանոն, հավասար է լինում հեղուկ ազոտի ջերմաստիճանին: Այսպիսով՝ նոր պայմաններում գազը մասնակիորեն գտնվում է բաշխիչ խողովակաշարում սարքի ջերմաստիճանում, մասնակիորեն նմուշը շրջապատող տարածության մեջ, որն ունի միջանկյալ T_i ջերմաստիճան և գտնվում է մասնակի կլանված վիճակում: Մի վիճակից մյուս վիճակին անցնելու նյութական հաշվեկշռի հավասարումն ունի հետևյալ տեսքը.

$$P_1 V_d / T_d = P_2 V_d / T_d + P_2 V_s / T_s + P_2 V_i / T_i + 760 V_a / 273, \quad (6.4)$$

որտեղ V_s -ը, V_i և V_a -ն համապատասխանաբար մնուշի վրա ազատ տարածության, միացնող խողովակաշարերի և կլանված գազի ծավալներն են, ընդ որում՝ կլանված գազի ծավալը արտահայտվում է ստանդարտ պայմաններում (760 մմ սնդիկի սյուն, 25^0C): Գործընթացի կրկնման դեպքում գազի երկրորդ չափաբաժնից սկսած՝ P_2 ճնշումը, որը վերջին նախկին փուլի ճնշումն է, դառնում է սկզբնական կամ հավասարակշռային ճնշում (P_s) երկրորդ փուլում, իսկ նյութական հաշվեկշռի հավասարումն ընդունում է հետևյալ տեսքը.

$$P_i V_d / T_d - P_e V_s / T_s + P_e V_i / T_i + P_2 V_d / T_d + P_2 V_s / T_s + P_2 V_i / T_i + 760 V_a / 273 \quad (6.5)$$

Որոշ գազերի դեպքում ցածր ջերմաստիճաններում իրենց ոչ իդեալական պահելու համար (օրինակ՝ ազոտը հեղուկ ազոտի ջերմաստիճանում) անհրաժեշտ է մտցնել ճշտումներ: Դրա համար մնուշի վրա գազի ծավալը՝ V_s -ը, բազմապատկվում է $(1 + \alpha P_e)$ գործակցով, որտեղ α -ն իդեալական գազային օրենքի ճշգրտող բազմապատկիչ է, իսկ P_e -ն՝ հավասարակշռային ճնշումը: Այս մնուշի զանգվածում w_s ճշգրտման ներմուծումից հետո վերը բերված բանաձևը ընդունում է հետևյալ տեսքը.

$$\frac{V_a}{w_s} = \frac{273}{760} w_s \left[\frac{V_d}{T_d(P_1 - P_2)} - \left(\frac{V_s}{T_s} + \frac{V_1}{T_1} \right) (P_2 - P_e) - \frac{V_s a}{T_s(P_2^2 - P_e^2)} \right] \quad (6.6)$$

Ստացված հավասարման մեջ տեղադրելով փորձնական տվյալները (դրանք ստացվել են գազի մի քանի ավելացումից հետո՝ հաշվի առնելով նաև ճշգրտող բազմապատկիչները (Աղ. 6.2))՝ ստանում ենք V_a -ն՝ P_2 -ի տարբեր արժեքների դեպքում: V_a/w_s -ի P_2/P_s -ից կախվածության գրաֆիկը, որտեղ P_s -ը հագեցման ճնշումն է՝ չափված մնուշի փորձարկման ջերմաստիճանում, ներկայացնում է կլանման իզոթերմը: Տեղադրելով $V_a P_2$ -ի արժեքները հավասարման մեջ՝ կարելի է կառուցել գրաֆիկ, որի միջոցով գտնում են միաշերտի ծավալը՝ արտահայտված մլ/գ: Այս գրաֆիկը կոչվում է ԲԷԹ-ի իզոթերմ (Նկ. 6.1), որը համարյա միշտ գծային է 0.05-ից 0.3 P_2/P_s միջակայքում: Օգտագործելով այդ միջակայքը՝ գտնում են V_m : Գրաֆիկի կառուցումից հետո հաշվում են մնուշի տեսակարար մակերեսը՝ արտահայտված մ²/գ՝ օգտագործելով

կլանված ազոտի մեկ մոլեկուլի զբաղեցրած մակերեսը՝ ($\text{\AA}^2$) համաձայն հետևյալ բանաձևի.

$$S_{\text{տես.}} = S \cdot 10^{-20} \cdot 6.023 \cdot 10^{23} / 22.4 \cdot 10^3 \left(\frac{C-1}{V_m C} + \frac{1}{V_m C} \right), \quad (6.7)$$

որտեղ $6.023 \cdot 10^{23}$ -ը Ավոգադրոյի թիվն է, $22.4 \cdot 10^3$ -ը՝ 1 մոլ գազի ծավալը, S -ը՝ կլանվողի մեկ մոլեկուլի զբաղեցրած մակերեսը:

Ազոտի համար (որպես կլանվողի) հեղուկ ազոտի ջերմաստիճանում այդ բանաձևն ընդունում է հետևյալ տեսքը.

$$S_{\text{տես.}} = 4.35 / \left(\frac{C-1}{V_m C} + \frac{1}{V_m C} \right) \quad (6.8)$$

Աղյուսակ 6.2.

Ճշգրտող բազմապարկիչի արժեքներն իդեալական գազային օրենքի համար և ֆիզիկական կլանման դեպքում մոլեկուլների զբաղեցրած մակերեսը:

Կլանվող նյութ	Ջերմաստիճան, Կ	Ճշգրտող բազմապատկիչ (մմ Hg)	Մակերեսը, $\text{\AA}^2$
Արգոն	78	11.4×10^{-5}	13.8
Արգոն	90	3.9×10^{-5}	13.8
Ածխաթթու գազ	195	2.7×10^{-5}	21.8
Էթան	87	1.0×10^{-5}	21.3
Կրիպտոն	77	0	21.0
Ն-բութան	273	14.2×10^{-5}	44.4
Ազոտ	78	6.6×10^{-5}	16.2
Թթվածին	78	6.3×10^{-5}	13.6
Ջրային գոլորշի	298	2.4×10^{-5}	12.5

6.4. Ծակոտիկների բաշխվածությունն ըստ չափսերի

Շարունակելով կլանման գործընթացը վերը նշված եղանակով մինչև հագեցման ճնշման հասնելը՝ կարելի է ստանալ կլանման լրիվ իզոթերմը: Այնուհետև աստիճանաբար փոքրացնելով ճնշումը նմուշի վրա՝ կարելի է գործընթացը ետ շրջել և նշելով ծավալի ու հավասարակշռային ճնշման արժեքները՝ ստանալ իզոթերմի ապակլանման կորը:

Ծակոտկեն նյութերի ծակոտիկների բաշխվածությունն ըստ չափսերի հաշվարկման համար կիրառում են ապակլանման իզոթերմի կորը: Ծակոտիկների շառավիղը հաշվում են ըստ Կելվինի հավասարման.

$$r = r_c - t = -2\gamma M \cos\theta / RTp \ln(P/P_s), \quad (6.9)$$

որտեղ γ -ն կլանվողի մակերևութային լավածության գործակիցն է, ρ -ն՝ կլանվողի խտությունը, θ -ն՝ հպման անկյունը (սովորաբար ընդունում են հավասար 0-ի), R -ը գազային ունիվերսալ հաստատունն է, T -ն՝ բացարձակ ջերմաստիճանը, t -ն՝ կոնդենսացված շերտի հաստությունը, P/P_s -ը՝ համեմատական ճնշումը:

Կլանվողի գոլորշիներով բոլոր ծակոտիկների լցմամբ հաշվում են ապակլանվող գազի ծավալն այն պայմանով, որ r շառավղով բոլոր ծակոտիկները մնում են լցված՝ կիրառելով դրա համար հետևյալ հավասարումը.

$$V_p - V_c = \int_{r_c}^{\infty} \pi (r_c - t)^2 L(r) dr, \quad (6.10)$$

որտեղ V_p -ն ծակոտիկների լրիվ ծավալն է, V_c -ը՝ մնացորդային կոնդենսացված հեղուկի ծավալը, $L(r)$ -ը՝ ըստ չափսերի ծակոտիկների բաշխվածության ֆունկցիան, որը նկարագրում է r շառավղով մագնոթների ընդհանուր երկարությունը՝ հաշված կլանիչի միավոր զանգվածի վրա: V_c -ն ստանում են փորձնական ճանապարհով ապակլանման իզոթերմից, իսկ $r_c = r + t$ և t մեծությունները աղյուսակային տվյալներ են՝ համապատասխան տվյալ հարաբերական ճնշմանը:

$L(r)$ -ը ստանում են այն ենթադրությունից, որ ապակլանվող կոնդենսատի յուրաքանչյուր ավելացում (Δv) կազմված է գազից, որը գոլոր-

շիացել է ծակոտիներից (Δv_p), որոնք մինչ այդ լցված էին հեղուկով և չլցված ծակոտիների մակերևույթից (Δv_s), այսինքն՝

$$\Delta v_p = \Delta v - \Delta v_s, \quad (6.11)$$

որտեղ Δv -ն ստանում են ապակլանման իզոթերմից, իսկ ավելացումը՝ հետևյալ առնչություններից.

$$\Delta v_s = \Delta t \Sigma \Delta s_p, \quad (6.12)$$

որտեղ $\Sigma \Delta s_p$ -ն մակերևույթի գումարային մակերեսն է՝ բացառությամբ լցված ծակոտիների: Այնուհետև կլանման յուրաքանչյուր ավելացման համար մակերևույթի մակերեսը (ցանկացած խմբի ծակոտիների) Δs_p հավասար է.

$$\Delta s_p = 2 \Delta V_p / r_c, \quad (6.13)$$

որտեղ r_c -ն ծակոտիների միջին տրամագիծն է:

Այդ դեպքում ծակոտիների ծավալը համապատասխան ավելացման համար հավասար է

$$\Delta V_p = \Delta v_p [r_c / r_c - t]^2 \quad (6.14)$$

ΔL -ի համար ստանում ենք

$$\Delta L = \Delta V_p / \pi r^2 \quad (6.15)$$

Սարքի միջոցով անմիջապես որոշվում է կլանիչի ծակոտիների տեսակարար մակերեսը, տեսակարար ծավալը, ծակոտիների բաշխվածությունն ըստ չափսերի և ծակոտիների միջին տրամագիծը:

6.5.55 Ծակոտիների միջին տրամագծի որոշումը

Գլոբուլային կառուցվածքի ծակոտկեն նյութերի ծակոտիների միջին տրամագիծը որոշում են հետևյալ բանաձևով.

$$D_p = 4 V_p / S_{\text{տես}}, \quad (6.16)$$

որտեղ D_p -ն ծակոտիների միջին տրամագիծն է (նմ), V_p -ն ծակոտիների կլանիչ ծավալն է ($\text{սմ}^3/\text{գ}$); $S_{\text{տես}}$ -ն տեսակարար մակերեսն է՝ ըստ BET -ի ($\text{մ}^2/\text{գ}$):

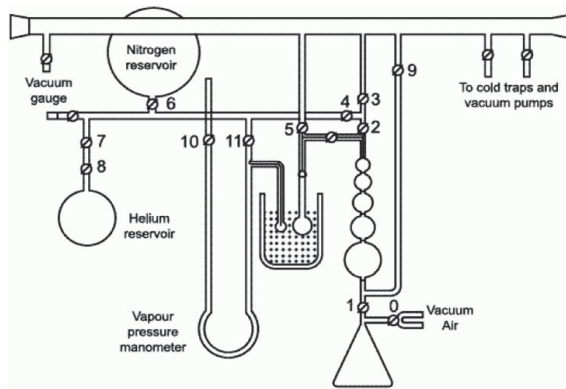
Անհրաժեշտ նյութեր և սարքավորումներ

Ծակոտիների բնութագրերի որոշման սարք Gimini-VI (Meromeritics, ԱՄՆ): Նկար 5.2-ում բերված է սարքի գծապատկերը:

Ապակյա չորացուցիչ (էքսիկատոր), կշեռք, ապակետուփ:

Հեղուկ ազոտ, բենզոլ, կլանիչ նյութեր,

(ցելոլիտ, բենտոնիտ, սիլիկաժել, դիատոմիտ):



Նկ. 6.2. Gimini սարքի գծապատկերը:

ՕԳՏԱԳՈՐԾՎԱԾ ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆ

1. Gregg S. G., Sing K. S., Adsorption, Surface Area and Porosity, Acad. Press, London, 1982.
2. Brunauer S., Mikkael R. Sh., Bodor E. E., Some remarks about capillary condensation and pore structure analysis. J. Colloid & Interface Sci., 1967, V. 25, pp. 253-258.
3. Brunauer S., Mikkael R. Sh., Bodor E. E., Pore structure analysis without a pore shape model. J. Colloid & Interface Sci., 1967, V. 24, pp. 451-463.

4. **Карнаухов А. П., Буянов Н. Е.**, Определение геометрических характеристик поверхности твёрдых тел. В кн. «Физико-химические применение газовой хроматографии», Москва, Химия, 1973, с.193-199.

5. **Киселёв А. В., Яшин Я. И.**, Газо-адсорбционная хроматография, Москва, Наука, 1967, 348 с.

6. **Галимов Ж. Б., Дубинина Г. Г., Масагуров Р. Н.**, Методы анализа катализаторов нефтепереработки, Москва, Химия, 1973, 191 с.

ԲՈՎԱՆԳԱԿՈՒԹՅՈՒՆ

Լաբորատոր աշխատանք №1

1.1 Նատրիումի կամ կալիումի մետասիլիկատի սինթեզ	3
ՓՈՐՉՆԱԿԱՆ ՄԱՍ	4
1.2. Նատրիումի և կալիումի մետասիլիկատների սրացման չոր եղանակ.....	4
1.3. Նատրիումի մետասիլիկատի սրացման քաց եղանակ.....	4
ՕԳՏԱԳՈՐԾՎԱԾ ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆ	5

Լաբորատոր աշխատանք №2

2.1. Սիլիկատների և դժվարահալ միացությունների ֆիզիկաքիմիական անալիզ.....	6
2.2. Երկբաղադրիչ համակարգերի վիճակի տրամագիրը էվրեկտրիկայով՝ առանց պինդ լուծույթների և քիմիական միացությունների առաջացման.....	8
2.3. Երկբաղադրիչ համակարգի վիճակի տրամագիրը քիմիական միացության առաջացմամբ, երբ այն հալվում է առանց քայքայման (կոնգրուենտ).....	10
2.4. Երկբաղադրիչ համակարգի վիճակի տրամագիրը քիմիական միացության առաջացմամբ, երբ այն հալվում է քայքայվելով (ինկոնգրուենտ)	11
2.5. Վիճակի տրամագրերի կառուցման եղանակները.....	12
2.6. Պարզ էվրեկտրիկայով՝ $PbO \cdot SiO_2 - SiO_2$ համակարգի վիճակի տրամագրի ուսումնասիրությունը.....	14
ՓՈՐՉՆԱԿԱՆ ՄԱՍ	16
2.7. $PbO \cdot SiO_2 - SiO_2$ համակարգի վիճակի տրամագրի կառուցումը...16	
2.8. Ոչ կայուն քիմիական միացություն առաջացնող՝ $PbO \cdot SiO_2 - SiO_2$ միահալությամբ համակարգի ուսումնասիրությունը	17
ՓՈՐՉՆԱԿԱՆ ՄԱՍ	19
2.9. 4 $PbO \cdot SiO_2 - SiO_2$ համակարգի վիճակի տրամագրի կառուցումը19	
ՕԳՏԱԳՈՐԾՎԱԾ ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆ	20
Լաբորատոր աշխատանք N3	
3.1. Ցեոլիտներ, դասակարգումը, կառուցվածքը.....	21

3.2. Ցեռլիտի կլանիչ և իոնափոխանակիչ հատկությունները.....	25
ՓՈՐՁՆԱԿԱՆ ՄԱՍ	28
3.3. Ցեռլիտով Co^{2+} իոնի կլանվածքի որոշումը սպեկտրաչափական եղանակով.....	28
3.4. Ցեռլիտով SO_2 -ի կլանվածքի որոշումը.....	29
ՕԳՏԱԳՈՐԾՎԱԾ ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆ.....	30
Լաբորատոր աշխատանք №4	
4.1. Միլիկաժելի սրացումը և հատկությունների գնահատումը.....	32
ՓՈՐՁՆԱԿԱՆ ՄԱՍ	36
4.2. Միլիկաժելի սրացումը.....	36
4.3. Միլիկաժելերի փեսակարար մակերեսի որոշումը	38
4.4. Միլիկաժելերի ծակորիների ծավալի և միջին շառավղի որոշումը.....	39
ՕԳՏԱԳՈՐԾՎԱԾ ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆ.....	40
Լաբորատոր աշխատանք №5	
5.1. Միլիցիումի երկօքսիդի որոշումը հանքանյութում.....	41
5.2. SiO_2 -ի որոշումը քրոմի նախնական հեռացումից հետո (Լազարևի եղանակ)	41
5.3. Միլիցիումի երկօքսիդի որոշման լուսաչափական եղանակ.....	42
5.4. Միլիցիումի երկօքսիդի որոշման կշռային եղանակ.....	45
5.5. ՓՈՐՁՆԱԿԱՆ ՄԱՍ.....	46
ՕԳՏԱԳՈՐԾՎԱԾ ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆ.....	47
Լաբորատոր աշխատանք №6	
6.1. Պինդ նյութերի կլանիչ բնութագրերի որոշումը	48
6.2. Ծակորկեն կլանիչի փեսակարար մակերեսի որոշումը ԲԷԹ եղանակով.....	49
6.3. Չափումների ընթացքը.....	51
6.4. Ծակորիների բաշխվածությունն ըստ չափսերի	54
6.5. Ծակորիների միջին տրամագծի որոշումը	55
ՕԳՏԱԳՈՐԾՎԱԾ ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆ.....	56

**ԵՐԵՎԱՆԻ ՊԵՏԱԿԱՆ ՀԱՄԱԼՍԱՐԱՆ
ԴԵՂԱԳԻՏՈՒԹՅԱՆ ԵՎ ՔԻՄԻԱՅԻ ՖԱԿՈՒԼՏԵՏ
ԱՆՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ԵՎ ԱՆԱԼԻՏԻԿ ՔԻՄԻԱՅԻ ԱՄՔԻՈՆ**

**ՊԵՏՐՈՍՅԱՆ ԳՈՀԱՐ ԳՐԻԳՈՐԻ
ԲԵԳԼԱՐՅԱՆ ՀԱՅԿ ԱԼԵՔՍԱՆԻ
ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ ՌՈՍԻԿ ՍՈՒՐԵՆԻ**

**«ՍԻԼԻԿԱՏՆԵՐԻ ԵՎ ՅԵՈԼԻՏՆԵՐԻ ՔԻՄԻԱ»
ԴԱՍԸՆԹԱՅԻ ԼԱԲՈՐԱՏՈՐ
ԱՇԽԱՏԱՆՔՆԵՐ**

(Ուսումնամեթոդական աշխատանք)

Համակարգչային ձևավորումը՝ Կ. Չալաբյանի
Կազմի ձևավորումը՝ Ա. Պատվականյանի
Հրատ. սրբագրումը՝ Մ. Հովհաննիսյանի

Տպագրված է «Գևորգ-Հրայր» ՍՊԸ-ում:
ք. Երևան, Գրիգոր Լուսավորչի 6

Ստորագրված է տպագրության 03.10.2016:
Չափսը՝ 60x84 $\frac{1}{16}$: Տպ. մամուլը՝ 3.75:
Տպաքանակը՝ 100:

ԵՊՀ հրատարակչություն
ք. Երևան, 0025, Ալեք Մանուկյան 1