Համեմատությամբ ցույց է տրված, որ վերջինս այնքան նշանակալից չէ, ինչքան Me^+-կատիոնը նվազ էլեկտրոբացասականով փոխարինելու դեպքում։ Ըստ ռեակցիայի վրա ունեցած արագացնող ազդեցության ուսումնասիրված աղերը դասավորված են հետևյալ շարքով LiCl>LiBr>LiJ, որտեղ LiCl-ը այն մակերևույթն է, որը ամենից ավելի է արագացնում ռեակցիան։

THE EFFECT OF HALOGEN ANIONS ON THE KIHETICS OF THE GAS-PHASE OXIDATION OF ACETALDEHYDE IN REACTORS TREATED WITH LITHIUM HALIDES

G. G. ARTSRUNI, M. A. BEYBUTYAN and A. B. NALBANDYAN

On the example of lithium halides, it has been shown that if a more electronegative anion is used, the process is accelerated. When this result is compared with that found earlier in the case of replacing it with a less elecfronegative cation, it is found that the latter has a greater accelerating effect on the rate of the reaction. The salts studies may be arranged according to their accelerating influence as follows: LiCl > LiBr > LiJ, when LiCl is the most effective.

ЛИТЕРАТУРА

1. *A. B. Nalbandyan, E. A. Oganesyan, R. R. Grigoryan, T. A. Garibyan, J. A. Vardanyan*, Combust. Flame, 30, 177 (1977).
2. *R. J. Pease*, J. Am. Chem. Soc., 55, 2753 (1933).
3. *Э. А. Оганесян, И. А. Варданян, А. Б. Налбандян*, ДАН СССР, 212, 406 (1973).
4. *D. J. Bell, G. Skirrav, C. F. Tipper*. Combust. Flame, 12, 577 (1968).
5. *Г. К. Арцруни, М. А. Бейбутян, А. Б. Налбандян*, Арм. хим. ж., 30, 203 (1977).
6. *A. B. Nalbandyan, G. K. Artsruni, M. A. Beybutyan*, Oxid. Commun., 1, 39 (1979).
7. *Г. К. Арцруни, М. А. Бейбутян, А. Б. Налбандян*, Тр. IV Международ. конф. по гетер. катализу, Болгария, 1979, 373.
8. *Г. К. Арцруни, М. А. Бейбутян, А. Б. Налбандян*, Арм. хим. ж., 36, 3 (1983).
9. *Е. Г. Гарибян, И. А. Варданян, А. Б. Налбандян*, Кин. и кат., вып. 24, 496 (1983).

Армянский химический журнал, т. 36, № 12, стр. 759—763 (1983 г.)

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 548.523

ВЫРАЩИВАНИЕ МОНОКРИСТАЛЛА ЙОДАТА ЛИТИЯ ГЕКСАГОНАЛЬНОЙ МОДИФИКАЦИИ В ПРИСУТСТВИИ ПЕРМАНГАНАТ-ИОНА

А. А. ОГАНЕСЯН, А. К. АТАНЕСЯН, К. П. БАБАДЖАНЯН и А. В. ГУКАСЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 21 X 1982

Выращены монокристаллы α-йодата лития методом изотермического испарения растворителя при наличии в растворе примесных количеств перманганат-иона. Уста-

новлено химическое взаимодействие перманганат-иона с маточной средой, в результате которого в кристалл входит восстановленная форма марганца, при этом скорость роста увеличивается. Выращенные монокристаллы имеют цвет зеленого изумруда, сохранены нелинейные свойства кристаллов.
Рис. 4, библ. ссылок 6.

Монокристалл йодата лития гексагональной модификации является ценным материалом для нелинейной оптики и пьезотехники [1]. В настоящее время эти монокристаллы выращиваются из кислых водных растворов йодата лития [2, 3]. Вопросы, связанные с выращиванием этого монокристалла в присутствии контролируемых примесей, изучены очень мало [4], между тем такие исследования могут привести к выявлению как генетической связи растущего кристалла с маточной средой, так и новых физических свойств кристалла. Возможно также влияние примесей на кинетику процесса, что очень важно для разработки технологии ускорения очень длительного процесса роста (от 4 до 6 месяцев).

В настоящей работе приведены результаты по выращиванию монокристаллов α-$LiJO_3$ при добавке в раствор примесных количеств перманганата калия.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Монокристаллы выращивались на затравках в изотермических условиях при 40° в кристаллизационном аппарате, позволяющем поддерживать постоянным пересыщение раствора по всему ходу процесса роста [5]. Линейная скорость растущего монокристалла по оси Z измерялась катетометром (точность измерения $\pm 0{,}05$ *мм*). Для приготовления маточного раствора использовался бидистиллят, $LiJO_3$ синтезировался по реакции $HJO_3 + LiOH$ («х.ч.») и подвергался двукратной всползающей кристаллизации. Для конечного использования брались монокристаллы, тем самым исключались из среды неконтролируемые примеси, у которых коэффициент вхождения в кристалл меньше единицы. Перманганат калия вводился в среду в виде 0,1 *н* водного раствора, pH раствора задавался насыщенным раствором HJO_3 и составлял $1{,}8 \pm 0{,}01$. Концентрация примеси составляла 4×10^{-5} *моль/л* раствора. Из этого раствора были выращены три поколения монокристаллов размерами 30 *мм* по осям X, У и 70 *мм* по оси Z. Все кристаллы имели гексагональную, хорошо ограненную форму и зелено-изумрудный цвет. Интенсивность окраски неравномерна и падает как по оси Z, так и от первого по третье поколение. Кристаллы третьего поколения были почти бесцветны. В середине процесса их роста в раствор была добавлена новая порция примеси, что сильно увеличило зеленую окраску и привело к выращиванию двух цветных монокристаллов с четко разделяющей границей, указывающей время добавки примеси.

Зелено-изумрудный цвет свидетельствует о химическом взаимодействии перманганат-иона с компонентами маточного раствора, который при pH 1,8 представляет собой систему $LiJO_3$—HJO_3—H_2O, насыщенную относительно иона JO_3^-. Йодат-ион известен как сильный

окислитель, однако из-за насыщенности системы относительно этого иона окислительно-восстановительный потенциал пары JO_6^{-5}/JO_3^{-1} сильно снижен и при введении в систему перманганат-иона возможно окисление HJO_3 до H_5JO_6.

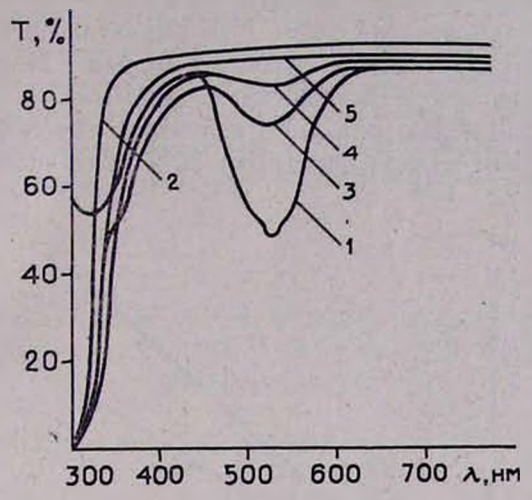

Рис. 1. Спектры пропускания: 1 — 0,002% раствор перманганата калия. 2 — насыщенный раствор йодата лития, 3 — насыщенный раствор йодата лития непосредственно после добавки перманганата, 4 — то же после 2 ч, 5 — то же после 4 ч.

На рис. 1 приведены спектры пропускания маточного раствора во времени до и после добавки перманганата. Исчезновение характерного поглощения для перманганата во времени свидетельствует о химическом взаимодействии примеси с маточной средой. Можно было предположить, что перманганат-ион взаимодействует с ионами, содержащими йод с более низкой степенью окисления и находящимися в растворе в виде примесей. Однако при дальнейшей добавке перманганата в раствор (третье поколение) интенсивность зеленой окраски кристаллов из-за израсходования примесей не должна была увеличиваться. О входящей в кристалл восстановленной форме перманганат-иона пока можно судить лишь по зелено-изумрудному цвету, характерному для манганат-иона.

На рис. 2 приведены результаты катетометрического измерения линейной скорости роста монокристаллов первого поколения и чистого йодата лития. Эти результаты указывают на наличие кинетического эффекта процесса при добавке в раствор перманганат-иона.

Результаты дифференциального термического анализа кристаллов первого поколения приведены на рис. 3. На дериватограмме нет смещения α—β фазового перехода [6], что свидетельствует о сохранении матрицы чистого α-йодата при вхождении в кристалл примеси, а ее неравномерное распределение по оси Z показывает, что коэффициент распределения примеси больше единицы. О сохранении матрицы и об изоморфном вхождении примеси в структуру монокристалла можно судить по результатам исследования нелинейных свойств кристаллов пер-

вого поколения. Для этих исследований из кристаллической були был вырезан элемент 30°-го среза размерами 15×11×20 *мм* (20—оптическая длина кристалла). Генерация второй гармоники исследовалась от излучения лазера АИГ Nd^{3+} ($\lambda=1{,}064$ *нм*). Эти исследования показали, что угол синхронизма в монокристалле не изменен и эффект генерации второй гармоники ($\lambda=532$ *нм*) сохранен. Интенсивность второй гармоники по сравнению с эталонно чистым йодатом частично уменьшена, что связано с поглощением примесного монокристалла (рис. 4). На длине волны основного излучения ($\lambda=1{,}064$ *нм*) пропускание примесного кристалла составляет 82% (для чистого йодата лития 83—84%).

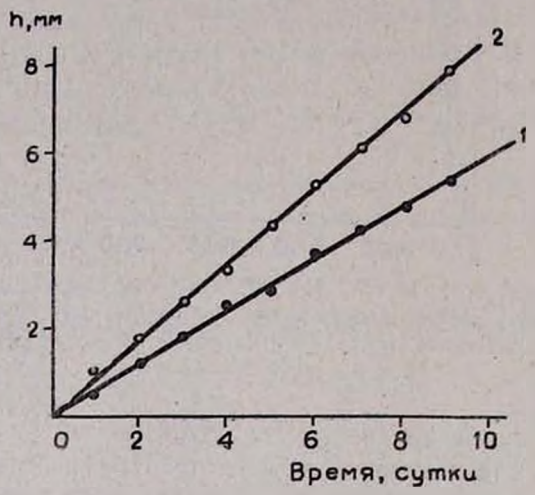

Рис. 2. Линейная скорость роста йодата лития: 1 — чистый йодат лития. 2 — примесный йодат лития.

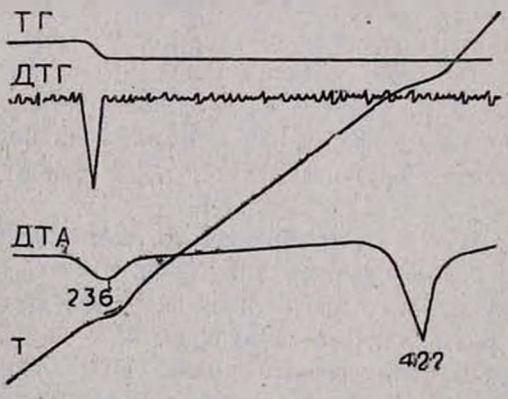

Рис. 3. Дериватограмма примесного йодата лития, снятая на дериватографе *Q*—1500.

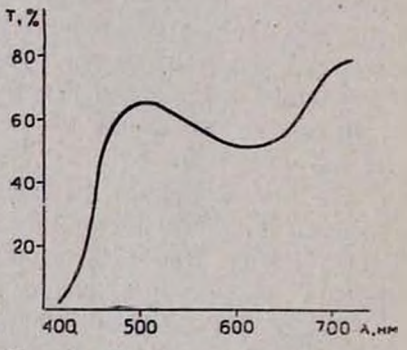

Рис. 4. Спектр пропускания примесного монокристалла первого поколения.

Авторы благодарят сотрудника лаборатории кристаллооптики ИФИ АН Арм.ССР Баласаняна Р. Н. за измерения нелинейных параметров выращенных монокристаллов.

ԼԻԹԻՈՒՄ ՅՈԴԱՏԻ ՄԻԱԲՅՈՒՐԵՂԻ ՀԵՔՍԱԳՈՆԱՅԻՆ ՄՈԴԻՖԻԿԱՑԻԱՅԻ ԱՃԵՑՈՒՄԸ ՊԵՐՄԱՆԳԱՆԱՏ-ԻՈՆԻ ՆԵՐԿԱՅՈՒԹՅԱՄԲ

Ա. Ա. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ, Ա. Կ. ԱԹԱՆԵՍՅԱՆ, Ք. Պ. ԲԱԲԱՋԱՆՅԱՆ և Ա. Վ. ՂՈՒԿԱՍՅԱՆ

Լուծիչի իզոթերմիկ գոլորշիացման մեթոդով, պերմանգանատ-իոնի խառնուրդային քանակության առկայությամբ աճեցվել են α-$LiJO_3$-ի միաբյուրեղներ։ Հաստատվել է քիմիական փոխազդեցություն մայրական լուծույթի և պերմանգանատ-իոնի միջև, որի հետևանքով միաբյուրեղ է մտնում մանգանի վերականգնված ձևը՝ արագացնելով աճի պրոցեսը։ Աճեցված բյուրեղները ունեն զմրուխտի կանաչ գույն. պահպանված են բյուրեղի ոչ գծային օպտիկական հատկությունները։

GROWING THE LITHIUM IODATE SINGLE CRYSTALS OF HEXAGONAL MODIFICATION IN THE PRESENCE OF PERMANGANATE-ION

A. A. OGANESSIAN, A. K. ATANESSIAN, K. P. BABAJANIAN and A. V. GUKASSIAN

Single crystals of α-$LiJO_3$ are grown by the method of isothermic evaporation of the solvent with permanganate ion impurities present in the solution. The chemical interaction between the permanganate ion and the mother solution is found, as a result of it, the crystal contains manganese in its reduced form while the growth rate increases. The grown single crystals are of green emerald colour, the crystal non-linear properties are preserved.

ЛИТЕРАТУРА

1. *К. И. Авдиенко, С. В. Богданов, С. М. Архипов,* Иодат лития—выращивание, их свойства и применение, Изд. «Наука», Новосибирск, 1980, стр. 34 и 80.
2. *J. Leibertz,* Z. Phys. Chem., 67, 94 (1969).
3. *С. М. Архипов, В. К. Зандин, Б. И. Кидяров, П. Л. Митницкий,* Изв. СО АН СССР, сер. хим. наук, № 9, вып. 4, 1973.
4. *Л. М. Беляев, Б. Н. Гречушников, Г. Ф. Добржанский, Н. Н. Дыменко, Ю. Н. Мартышев, З. Б. Перекалина, М. С. Смородина,* Кристаллография, т. 22, вып. 3, 1977.
5. *А. А. Оганесян, А. К. Атанесян,* Препринт ЕГУ, 1978.
6. *Л. А. Азарова, Е. Е. Виноградов, Е. М. Михайлова, В. И. Пахомов,* ЖНХ, т. 18, вып. 1, 1973.