

ԵՐՐՈՐԴԱՅԻՆ ԲՈՒՏԻԼ ՀԻԴՐՈՊԵՐՕՔՍԻԴԻ ՔԱՅՔԱՅՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱՅԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ ՏԱՐԲԵՐ ՊԻՆԴ ԿԵՄԻՍՏՎՈՒՅԹՆԵՐԻ ՎՐԱ

Ս. Ս. ԲԱԳԴԱՍԱՐՅԱՆ, Ի. Ա. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ Ե Ա. Բ. ՆԱԲԱՆԴՅԱՆ

Ուսումնասիրված է $(\text{CH}_3)_3\text{COOH}$ -ի քայքայման ունակցիան Ni -ի, Pt -ի և Pd -ի մակերևույթների վրա: Ցույց է տրված, որ էլեմենտի էլեկտրոնային կառուցվածքի և կատալիտիկ ակտիվության միջև գոյություն ունի համապատասխանություն: Կատալիզատորի ակտիվությունը նվազում է հետևյալ հերթա-կանությամբ՝ $\text{Ni} > \text{Pt} > \text{Pd}$:

INVESTIGATION OF THE DECOMPOSITION KINETICS OF TERT-BUTYLHYDROPEROXIDE ON VARIOUS SOLID SURFACES

S. S. BAGDASARIAN, I. A. VARDANIAN and A. B. NALBANDIAN

The decomposition reaction of tert-butylhydroperoxide on Ni, Pt and Pd surfaces has been investigated. The correlation between the electronic structure of the element and its catalytic activity in the process of heterogeneous radical decomposition of organic peroxides has been established. The catalytic activity decreases in the following order: $\text{Ni} > \text{Pt} > \text{Pd}$.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Э. А. Оганесян, И. А. Варданян, А. Б. Налбандян, ДАН СССР, 212, 406 (1973).
2. Г. О. Багдасарян, И. А. Варданян, А. Б. Налбандян, ДАН СССР, 224, 359 (1975).
3. Эм. А. Оганесян, И. А. Варданян, А. Б. Налбандян, ДАН СССР, 234, 386 (1977).
4. Э. Г. Саркисян, Г. О. Багдасарян, И. А. Варданян, А. Б. Налбандян, ДАН СССР, 232, 351 (1977).
5. С. С. Багдасарян, Г. Ш. Алавердян, И. А. Варданян, А. Б. Налбандян, ДАН СССР, 252, 380 (1980).
6. Л. А. Вартикян, Э. Г. Гарибян, Г. Л. Григорян, И. А. Варданян, А. Б. Налбандян, Кин. в кат., 21, 174 (1980).
7. М. Чалтыкян, Р. К. Алиев, А. Б. Налбандян, Арм. хим. ж., 34, 93 (1981).

Армянский химический журнал, т. 35, № 10, стр. 635—640 (1982 г.)

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 661.862 : 666.112.7

ВЛИЯНИЕ ОКИСИ АЛЮМИНИЯ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛЮМОБАРИЕВООБОРАТНЫХ СТЕКОЛ

В. П. ТОРОЯН, Р. М. ОГАНЕСЯН и К. А. КОСТЯНЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 19 X 1981

Исследованы зависимости изменения температуры ликвидуса, кристаллизационной способности, рефрактометрических и дилатометрических характеристик, микротвердости стекол системы $\text{BaV}_2\text{O}_4\text{—Al}_2\text{O}_3$.

На основании данных ИК спектров сделано предположение о координационных состояниях атомов бора и алюминия в изученных стеклах.

Рис. 3, табл. 1, библи. ссылов 6.

Исследованы физико-химические свойства бесщелочных боратных стекол в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—BaV}_2\text{O}_4$. В литературе имеются сведения о стеклообразовании и некоторых физико-химических свойствах стекол в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—BaO—V}_2\text{O}_5$ [1], частным разрезом которой является изученная нами система. Авторами [2] определены температуры ликвидуса в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—BaO—V}_2\text{O}_5$ до области составов, содержащих 22—23 вес. % Al_2O_3 по разрезу $\text{BaV}_2\text{O}_4\text{—Al}_2\text{O}_3$. В системе определена природа фаз, выделяющихся при кристаллизации стекол соответствующих составов [2, 3].

Экспериментальная часть

Синтез стекол осуществлялся в электрических печах с карборундовыми нагревателями. Составы, содержащие 15—35 мол. % окиси алюминия, синтезировались в атмосфере азота, в тиглях из стеклоуглерода марки СУ—2000 при 1200—1250° в течение 1 ч. При содержании Al_2O_3 40—50 мол. % стекла варилась в платиновых тиглях при 1350—1400° в течение 1 ч.

В качестве реактивов служили борат бария и окись алюминия марок «ч.» и «ч.д.а», соответственно.

Стеклообразование, кристаллизационная способность, плотность, показатель преломления, dilatометрические характеристики, ИК спектры стекол изучались по методике [4].

Температура ликвидуса определялась методами ДТА и политермической кристаллизации. Дериватограммы стекол снимались на дериватографе марки «ОД—102». Микротвердость измерялась на приборе ПМТ—3, градуированном на монокристаллах NaCl . Нагрузка и время вдавливания подбирались специальной серией экспериментов и составляли 100 г и 7 с.

Рентгеновское исследование проводилось на дифрактометре типа «ДРОН-1» по порошковому методу с использованием медного излучения и никелевого фильтра.

Обсуждение результатов

В изученной системе введение окиси алюминия уменьшает склонность к кристаллизации боратовоборатного расплава и способствует стеклообразованию. Область стеклообразования лежит в интервале составов, содержащих 15÷50 мол. % Al_2O_3 , и прекращается из-за резкого увеличения тугоплавкости расплава.

На рис. 1 приведены данные по изменению температуры ликвидуса от содержания Al_2O_3 , которые коррелируют с приведенными в [2]. Как видно из рисунка, введение окиси алюминия приводит к снижению t_l , которая при содержании 30—35 мол. % Al_2O_3 проходит через минимум, соответствующий эвтектике на диаграмме состояния $\text{BaV}_2\text{O}_4\text{—Al}_2\text{O}_3$. Стекла, лежащие в данной области составов, наиболее устойчивы к кристаллизации. Такой ход температуры ликвидуса связан с изменением состава кристаллических фаз. Так, при кристаллизации стекол, содержащих до 30 мол. % Al_2O_3 , выпадают различные модификации метабората бария. В исходном метаборате бария имеется его низкотемпературная α форма (рис. 2, кр. 1). В дальнейшем на-

ряду с α - BaV_2O_4 появляется γ - BaV_2O_4 (состав, содержащей 20 мол. % Al_2O_3) (рис. 2, кр 2). При термообработке состава, содержащего 30 мол. % окиси алюминия, выкристаллизовывается только γ - BaV_2O_4 (рис. 2, кр. 3). При содержании Al_2O_3 35 мол. % и более происходит изменение состава кристаллических фаз. В стекле состава $65 \text{BaV}_2\text{O}_4 \cdot 35 \text{Al}_2\text{O}_3$ наряду с γ - BaV_2O_4 появляются рефлексы, характерные для тройного соединения $\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ (BaAB) (рис. 2, кр 4). При увеличении количества Al_2O_3 содержание соединения BaAB в продуктах кристаллизации увеличивается. При кристаллизации состава $50\text{BaV}_2\text{O}_4 \cdot 50\text{Al}_2\text{O}_3$ имеется только BaAB (рис. 2, кр. 6). Продуктами кристаллизации стекла состава $60\text{BaV}_2\text{O}_4 \cdot 40\text{Al}_2\text{O}_3$, кроме BaAB , являются $\text{Ba}_3\text{Al}_2\text{B}_2$ и $\text{Ba}_3\text{Al}_2\text{B}_6$, образующие твердые растворы (рис. 2, кр. 5). Полученные данные полностью подтверждают данные Хюбнера [3] и дополняют данные Грина и Уалера для области составов, содержащих свыше 35 мол. % (20 вес. %) Al_2O_3 [2].

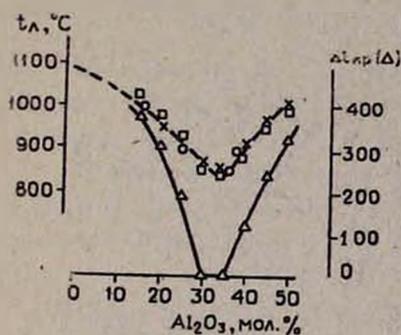


Рис. 1. Изменение температуры ликвидуса ($t_{\text{л}}$) и температурного интервала кристаллизации ($\Delta t_{\text{кр}}$) стекол системы BaV_2O_4 — Al_2O_3 . \square — данные, полученные по лодочкам кристаллизации; \triangle — методом ДТА; \circ — взятые из работы [3].

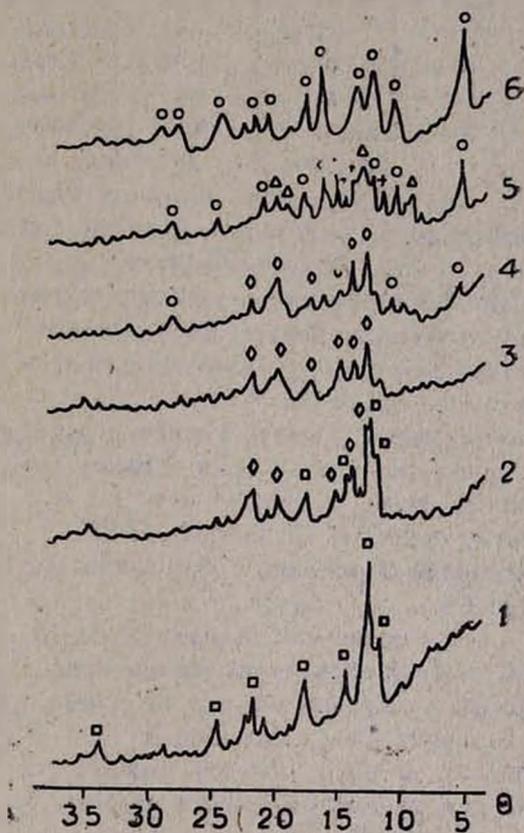


Рис. 2. Дифрактограммы продуктов кристаллизации стекол системы BaV_2O_4 — Al_2O_3 : 1 — исходный BaV_2O_4 ; 2 — 20 мол. % Al_2O_3 , 69° , 6 ч; 3 — 30 мол. % Al_2O_3 , 745° , 10 ч; 4 — 35 мол. % Al_2O_3 , 760° , 10 ч; 5 — 40 мол. % Al_2O_3 , 750° , 2 ч; 6 — 50 мол. % Al_2O_3 , 925° , 10 ч. Температуры термообработок взяты из кривых ДТА. \square — α - BaV_2O_4 , \diamond — γ - BaV_2O_4 , \circ — $\text{BaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $+$ — $3\text{BaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$, \triangle — $5\text{BaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{B}_2\text{O}_3$.

В таблице приведены значения микротвердости, рефрактометрических и dilatометрических характеристик стекол изученной системы.

Показатель преломления и плотность стекол практически уменьшаются линейно во всем интервале вводимых концентраций окиси алюминия.

Изменение физико-химических свойств стекол системы $BaV_2O_4-Al_2O_3$

Состав стекол, мол. %		$d, \text{г/см}^3$	n_D	$\alpha_{20-300} \cdot 10^7, \text{град}^{-1}$	$t_g, ^\circ\text{C}$	$H_v, \text{кг/мм}^2$
BaV_2O_4	Al_2O_3					
85	15	3,93	1,614	—	—	—
80	20	3,85	—	104	510	570
75	25	3,76	1,633	100	516	560
70	30	3,68	1,628	98	525	510
65	35	3,60	1,621	94	526	480
60	40	3,52	1,614	91	544	540
55	45	3,42	—	85	555	—
50	50	3,35	1,60	80	580	600

Al_2O_3 снижает термический коэффициент линейного расширения стекол и увеличивает их t_g . Влияние окиси алюминия на dilatометрические характеристики проявляется резко при ее содержании в стекле свыше 35+40 мол. %. Это, по-видимому, связано с изменением структурной роли атомов алюминия в связи с вхождением их в сетку стекла и образованием алюмобариевооборотных структурных единиц.

Изменение микротвердости стекол коррелирует с изменением температуры ликвидуса, и в области составов, содержащих 30—35 мол. % Al_2O_3 , имеется минимум на кривой зависимости H_v —состав.

ИК спектры стекол изученных систем характеризуются наличием полос поглощения в области 1400—1200 и 1100—800 см^{-1} , которые, согласно [5], приписываются валентным колебаниям связей В—О—В в трех- (1370—1330, 1200—1250 см^{-1}) и четырехкоординированных (1050—1040, 960, 870 см^{-1}) группировках. Поглощения в области 700—400 см^{-1}

приписываются деформационным колебаниям связей В—О—В. В исходном борате бария имеется незначительное количество четырехкоординированных атомов бора (поглощение у 965, 955 и 900 см^{-1} , рис. 3, кр. 1). При переходе в стеклообразное состояние (состав, содержащий 15 мол. %

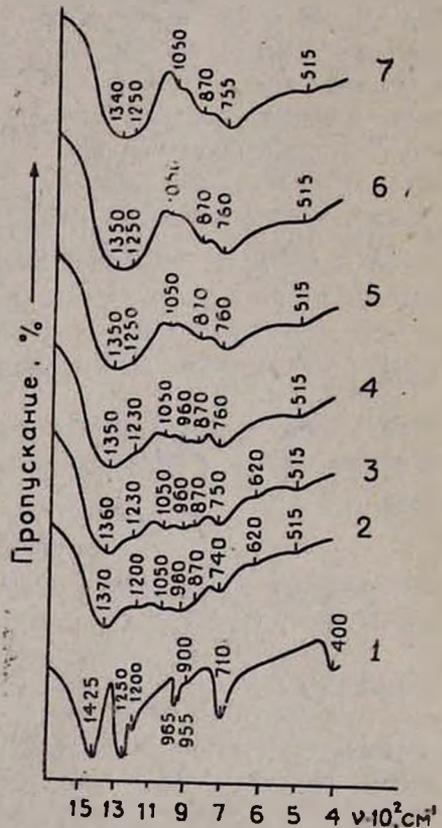


Рис. 3. ИК спектры стекол системы $BaV_2O_4-Al_2O_3$. Содержание Al_2O_3 (мол. %): 1—0; 2—15; 3—25; 4—30; 5—40; 6—45; 7—50.

Al_2O_3) на спектрах стекол увеличивается поглощение в области колебаний четырехкоординированных группировок бора (полосы поглощений 1050, 960, 870 cm^{-1} , рис. 3, кр. 2), т. е. происходит переход $[BO_3] \rightarrow [BO_4]$ и количество группировок четырехкоординированных атомов бора становится соизмеримым с трехкоординированными. Характер спектров практически не изменяется при увеличении содержания Al_2O_3 до 30 мол. % (рис. 3, кр. 3,4). При дальнейшем увеличении количества Al_2O_3 в стекле происходит значительное изменение характера спектра, связанное с уменьшением количества $[BO_4]$ —тетраэдров в стекле—исчезновение полосы поглощения 960 cm^{-1} , резкое уменьшение полосы 1050 cm^{-1} . Усиливается полоса поглощения 760—780 cm^{-1} , приписываемая колебаниям связей Al—O—Al в тетраэдрических группировках [6]. Атомы бора при этом находятся в основном в тройной координации (поглощение 1330 cm^{-1}), с незначительной частью четырехкоординированных (1040, 870 cm^{-1}). Исходя из характера ИК спектров, а также природы кристаллических фаз можно предположить, что в области составов, содержащих 15—30 мол. % Al_2O_3 , структура стекол в основном состоит из группировок, подобных метаборату бария. Дальнейшее увеличение количества окиси алюминия приводит к образованию алюмобариевооборотных структурных единиц, в которых атомы бора находятся преимущественно в тройной, а алюминия—в четверной координациях.

ԱՆՅՈՒՄԻՆԻ ՕՔՍԻԴԻ ԱԶԻԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ԱՆՅՈՒՄՈՐԱՐԻԲՈՐԱՏԱՅԻՆ ԱՊԱԿԻՆԵՐԻ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՎՐԱ

Վ. Պ. ԹՈՐՈՅԱՆ, Ռ. Մ. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ և Կ. Ա. ԿՈՍՏԱՆՅԱՆ

Հետազոտված են $BaB_2O_4-Al_2O_3$ սիստեմի ապակիներում լիկվիդուսի ջերմաստիճանի, բյուրեղացման, օպտիկական և ջերմային ընդարձակման ցուցանիշների, կարծրության կախումը բաղադրութունից:

Ի՛վ սպեկտրների արդյունքների հիման վրա արված են ենթադրութւննր բորի և ալյումինի ատոմների կոորդինացիոն լիճակների մասին հետազոտված ապակիներում:

THE INFLUENCE OF ALUMINA ON THE PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF ALUMO-BARIUM BORATE GLASSES

V. P. TOROYAN, R. M. OGANESSIAN and K. A. KOSTANIAN

The dependence of the liquidus temperature, the crystallization, optical and thermal dilatometric characteristics and the glass microhardness in the system $BaB_2O_4-Al_2O_3$ upon the composition has been studied. On the basis of IR spectral data assumptions have been made about the coordination state of the boron and aluminium atoms in the glasses in question.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. О. В. Мазурин, М. В. Стрельцина, Т. П. Швайко-Швайковская, Свойства стекол и стеклообразующих расплавов, Справочник, т. III, часть 2; Трехкомпонентные несиликатные системы, Изд. «Наука», Л., 1979, стр. 486.

2. В. П. Барзаковский, В. В. Лапин, А. И. Бойкова, Н. Н. Курцева, Справочник, вып. 4, Тройные окисные системы, Изд. «Наука», Л., 1974, стр. 486.
3. K. H. Nubner, Neus Jahrb Mineral., Abhandl., 112, 150 (1970).
4. P. M. Oганесян, Арм. хим. ж., 33, 33 (1980).
5. C. E. Weir, R. K. Schroeder, J. Res. Nat. Bur. Stand, 68, 465 (1970).
6. P. Tarte, Spectroch. Acta, 23A, 2127 (1967).

Армянский химический журнал, т. 35, № 10, стр. 640—644 (1982 г.)

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.562+538.41

АММОНИЕВЫЕ СОЛИ В РЕАКЦИЯХ АЛКИЛИРОВАНИЯ

XVII. АЛКИЛИРОВАНИЕ ФЕНОЛА

Г. О. ТОРОСЯН, С. Л. ПАРАВЯН, А. Т. МКРТЧЯН,
Г. М. ПОГОСЯН и А. Т. БАБАЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

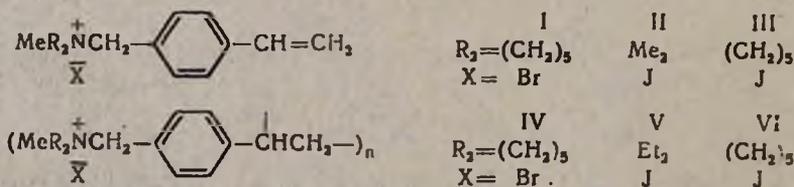
Поступило 24 VII 1981

Проведено алкилирование фенола в условиях межфазного катализа. В качестве катализаторов применены мономерные и полимерные четвертичные аммониевые соли (ЧАС). Установлено, что обычно применяемые ЧАС эффективнее соответствующих полиаммониевых солей.

Рис. 1, табл. 2, библи. ссылок 6.

Ранее было показано, что при алкилировании фенола бромистым амилем в межфазной каталитической системе в присутствии катамина АБ образуется исключительно продукт О-алкилирования — *n*-амил-фениловый эфир с высоким выходом [1].

Настоящее сообщение посвящено дальнейшему изучению этого процесса с использованием в качестве катализаторов новых ЧАС



и сополимеров *N*-(*n*-винилбензил)пиперидина со стиролом и *n*-дивинил-бензолом.

Синтез и полимеризация исходных аминов осуществлены известными способами [2, 3]. Соединения I, IV и II, III, V, VI получены бром (йод) метилированием соответствующих аминов и полиаминов. Данные приведены в табл. 1.

Сополимеры *N*-(*n*-винилбензил)пиперидина со стиролом и *n*-дивинил-бензолом получены аналогично [4].

Результаты алкилирования фенола бромистым амилем в присутствии ЧАС I—VI в качестве катализаторов приведены в табл. 2.