

THE INHIBITORY ACTION OF AMINES AND AMINO ALCOHOLS ON THE INITIATED OXIDATION OF CUMENE

J. M. NALBANDIAN, N. M. BEYLERIAN and V. A. BELYAKOV

The inhibitory action of octylmorpholine, ethyldiethanolamine, diethylethanolamine and triethanolamine on the initiated oxidation reaction of cumene has been studied.

Experimentally the ratio $k_7/k_6^{1/2}$ has been determined. Using the value of this ratio and the absolute value of k_6 for cumene the absolute rate constant k_7 for the elementary reaction. $RO_2 + AH \xrightarrow{k_7} ROOH + A\cdot$ has been calculated for all amines under investigation. In the mentioned reaction AH is the amine molecule. Triethanolamine was found to be the most effective inhibitor among all amines considered ($k_7 = 112 M^{-1} \cdot sec^{-1}$).

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Беляков, Дж. М. Налбандян, Н. М. Бейлерян, Арм. хим. ж., 35, 436 (1982).
2. В. А. Беляков, Дж. М. Налбандян, Н. М. Бейлерян, Нефтехим, 22, 494 (1982).
3. Н. М. Эмануэль, Е. Т. Денисов, Э. К. Майзус, Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе, Изд. «Наука», М., 1965, стр. 17.
4. В. А. Беляков, Е. Л. Шанина, В. А. Рогинский, В. Б. Миллер, Изв. АН СССР, сер. хим., 1975, 2685.

Армянский химический журнал, т. 39, № 7, стр. 406—413 (1985 г.)

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 666.266.5

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ СТЕКОЛ СИСТЕМ As—Se—Sb И As—S—Sb В ШИРОКОМ ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР

В. Г. ДЖАВАДЯН, К. А. КОСТАНЯН, Р. Т. АВЕТИСЯН
и А. Р. КАНДЕВОСЯН

Поступило 19 IV 1984

Приведены результаты исследования электропроводности халькогенидных стекол систем As—Se—Sb и As—S—Sb в широком интервале температур. Выявлены закономерности изменения структурно-химического состава исследованных стекол в зависимости от содержания сурьмы и халькогена.

Рис. 3, табл. 2, библиографические ссылки 8.

Халькогенидные стекла находят все более широкое применение в различных областях современной техники, в частности, в системах регистрации оптической информации [1]. Требования, предъявляемые к халькогенидным стеклам, используемым в системах видеозаписи, связаны главным образом с электрическими характеристиками и высокой

фоточувствительностью. Наиболее перспективными для этой цели являются стекла, содержащие мышьяк, селен и серу. Исходя из сведений, имеющихся в литературе [2] относительно благоприятного влияния сурьмы на увеличение фоточувствительности стекол систем As—Se и As—S, в настоящей работе исследовано стеклообразование в системах As—S—Sb и As—Se—Sb с выявлением закономерностей изменения электропереноса в зависимости от содержания халькогена и сурьмы в широком интервале температур (20—550°).

Стекла синтезировались методом вакуумной плавки ($\sim 10^{-2}$ Па) в кварцевых ампулах из элементов марки «ос. ч.» при максимальной температуре 800° в течение 8 ч. В процессе синтеза проводилась интенсивная гомогенизация расплавов путем сочетания вращения и вибрации кварцевых ампул.

Область стеклообразования определялась на 15-граммовых навесках. Закалка производилась на воздухе. Критерием стеклообразного состояния служили раковистый излом, отсутствие линий на дебаеграммах. Отсутствие расстеклования подтверждалось визуально, а также по мере необходимости просмотром шлифов стекол в металлографическом микроскопе МИМ-7.

Плотность стекол определялась методом гидростатического взвешивания в толуоле. Воспроизводимость на образцах параллельных плавок не превышала 0,01 г/см³. Дифференциально-термический анализ проводился на дериватографе системы Паулик-Эрдей. Электропроводность в широком интервале температур исследовалась согласно [3], в вакуумированных стеклянных ампулах со впаянными платиновыми электродами. Измерение электропроводности осуществлялось посредством термометра Е6-13 при фиксированных температурах, которые выдерживались с помощью высокоточного регулятора температуры.

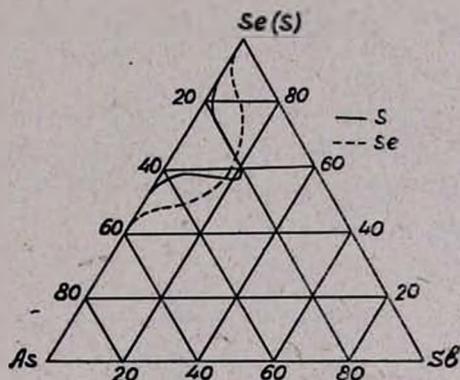


Рис. 1. Область стеклообразования в системах As—Se—Sb и As—S—Sb.

Области стеклообразования в системах As—Se—Sb и As—S—Sb представлены на рис. 1, из которого видно, что область в системе As—Se—Sb заметно больше, чем в системе As—S—Sb. Положение областей стеклообразования в координатном треугольнике свидетельствует о том, что стеклообразователями в этих системах в основном являются элементарный селен и структурные единицы $AsSe_{3/2}$ и $AsSb_{3/2}$ в сочетании с $SbSe_{3/2}$ и $SbS_{3/2}$. В системе As—Se—Sb максимальное количество сурьмы, составляющее 18 ат.%, входит в стеклообразные сплавы, в которых соотношение As к Se лежит в пределах от 1 : 1,5 до 1 : 2,6, что хорошо согласуется с результатами работы [4]. В системе же As—S—Sb оно составляет 22 ат.%, входя в стеклообразные сплавы с соотношением As к S в пределах от

1 : 2,4 до 1 : 2,6. Замена As на Sb в системах As—S—Sb и As—Se—Sb не приводит к существенному изменению нижних пределов содержания Se и S, т. е. практически не меняется максимальное содержание As и Sb. Это свидетельствует, вероятно, об образовании пространственно согласующихся сульфоселенидных структурных единиц сурьмы и мышьяка. Однако максимальная замена As на Sb не превышает 50%. Уменьшение содержания As приводит к увеличению кристаллизационной способности стекол в обеих системах. При этом, согласно рентгенофазовому анализу, выделяющимися первыми кристаллическими фазами являются соответственно Sb_2S_3 и Sb_2Se_3 .

Были измерены электропроводности 10 образцов стекол систем As—S—Sb и As—Se—Sb в интервале 30—550° (табл. 1). В таблице приведены рассчитанные значения концентраций ковалентных связей для всех составов стекол. Расчет проводился согласно [5] без учета возможного образования трехкомпонентных структурных единиц. Основной величиной при расчете служила концентрация мышьяка, $[As]$ моль/см³, равная отношению d/M , где d — удельный вес, а M — условный молекулярный вес стекла (табл. 2). При этом для стекол системы As—Se—Sb предполагаемыми структурными единицами являлись $AsSe_{3/2}$, $SbSe_{3/2}$, $SeSe_{3/2}$, $AsAs_{3/2}$, а для стекол системы As—S—Sb—AsS_{3/2}, $SbS_{3/2}$, $SS_{3/2}$, $AsAs_{3/2}$.

Таблица 1

Результаты расчета содержания ковалентных связей в стеклах систем As—S—Sb и As—Se—Sb

Атомный состав стекла	Состав, ат. %				Концентрация $[As] \cdot 10^2$, моль/см ³	Концентрация ковалентных связей, $(V) \cdot 10^2$ моль/см ³				$\sum [V] \cdot 10^2$, моль/см ³
	As	Se	S	Sb		$\frac{[As-S]}{[As-Se]}$	$\frac{[Sb-S]}{[Sb-Se]}$	$\frac{[S-S]}{[Se-Se]}$	$[As-As]$	
As _{2,27} Sb _{0,066}	30	—	68	2	1,88	5,64	0,37	1,28	—	7,29
As _{2,2} Sb _{0,13}	30	—	66	4	1,90	5,70	0,74	0,96	—	7,40
As _{2,066} Sb _{0,27}	30	—	62	8	1,92	5,76	1,55	0,22	—	7,53
As _{1,93} Sb _{0,4}	30	—	58	12	1,88	5,02	2,26	—	0,62	7,90
As _{2,37} Sb _{0,64}	25	—	59	16	1,59	4,45	3,05	—	0,33	7,83
As _{2,27} Sb _{0,066}	30	68	—	2	1,75	5,25	3,35	1,19	—	6,78
As _{2,2} Sb _{0,13}	30	66	—	4	1,77	5,31	0,69	1,38	—	6,89
As _{2,066} Sb _{0,27}	30	62	—	8	1,75	5,25	1,41	0,20	—	6,86
As _{1,93} Sb _{0,4}	30	58	—	12	1,74	4,62	2,08	—	0,57	7,27
As _{2,36} Sb _{0,64}	25	59	—	16	1,46	4,08	2,80	—	0,30	7,18

Исследованные стекла составляли две группы: составы с избытком халькогена в виде структурных единиц $SeSe_{3/2}$ и $SS_{3/2}$, и составы с избытком мышьяка в виде структурных единиц $AsAs_{3/2}$.

Таблица 2

Данные исследования электропроводности стекол систем As—Se—Sb и As—S—Sb

Атомный состав стекла	Мол. вес стекла	Плотность d , г/см ³		Энергия электропроводности, эВ		Предэкспоненциальный множитель		Модуль электропроводности		Стерический фактор	
		Плотность d , г/см ³	$-\lg \sigma_{20^\circ\text{C}}$	e_{σ}^T	e_{σ}^K	$\lg \sigma_0^{\text{т}}$	$\lg \sigma_0^{\text{ж}}$	$\lg \frac{\sigma_0}{[V]_{\text{т}}}$	$\lg \frac{\sigma_0}{[V]_{\text{ж}}}$	$\lg \beta_{\text{т}}$	$\lg \beta_{\text{ж}}$
As S _{1,27} Sb _{0,066}	155,6	2,93	16,1	2,25	1,85	3,99	2,69	5,13	3,83	0,53	-0,77
As S _{2,2} Sb _{0,13}	161,6	3,08	16,2	2,28	1,81	3,84	2,89	4,17	4,02	0,43	-0,58
As S _{2,066} Sb _{0,27}	173,5	3,34	15,7	2,28	1,85	3,94	4,44	5,06	5,56	0,46	0,96
As S _{1,93} Sb _{0,4}	185,6	3,48	16,3	2,29	1,98	4,12	5,25	5,22	6,35	0,62	1,75
As S _{1,35} Sb _{0,64}	228,4	3,63	15,3	2,14	1,90	3,06	5,12	4,17	6,23	-0,43	1,63
As Se _{2,27} Sb _{0,066}	261,7	4,58	13,6	1,98	2,18	3,50	5,50	4,67	6,67	0,07	2,07
As Se _{2,2} Sb _{0,13}	264,3	4,67	13,1	1,92	2,08	3,55	5,20	4,71	6,36	0,11	1,76
As Se _{2,166} Sb _{0,27}	270,3	4,72	12,7	1,90	1,98	3,61	4,50	4,77	6,04	0,17	1,44
As Se _{1,93} Sb _{0,4}	275,9	4,77	11,7	1,78	1,90	3,60	5,00	5,72	6,12	1,12	1,52
As Se _{2,36} Sb _{0,64}	339,0	4,94	7,9	1,23	1,29	2,72	3,50	3,56	4,96	-1,04	0,36

В табл. 2 приведены значения энергий электропроводности (σ_0) и логарифмов частотного фактора (предэкспоненциального множителя) $\lg \sigma_0^{\text{т}}$ для твердого и расплавленного состояний, входящих в линейное выражение $\lg \sigma = \lg \sigma_0^{\text{т}} \exp(\sigma_0/2kT)$ для температурной зависимости удельной электропроводности. Далее приведены результаты расчетов модуля электропроводности ($\lg \frac{\sigma_0}{[V]}$) и значения стерического фактора ($\lg \beta$) для твердого и жидкого состояний. Стерический фактор (β) вводится с целью количественного учета возможного отклонения электропроводности от расчетного значения. При средних температурах (350 K), частоте термических колебаний атомов $\nu = 10^{13} \text{ с}^{-1}$ и среднем-межатомном расстоянии $\sigma = 3 \cdot 10^{-8} \text{ см}$, согласно [6], расчетный частотный фактор $\sigma_0^{\text{т}}$ равен $4 \cdot 10^4 [V] \cdot \text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ или $\lg \frac{\sigma_0^{\text{т}}}{[V]} = 4,6$ (1), где $[V]$ — концентрация ковалентных связей. Экспериментально определенный $\sigma_0^{\text{т}}$ связан с расчетным $\sigma_0^{\text{т}}$ посредством стерического фактора; $\sigma_0^{\text{т}} = \beta \cdot \sigma_0^{\text{р}} = \beta \cdot 4 \cdot 10^4 [V] \cdot \text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ (2) или $\beta = \frac{\sigma_0^{\text{т}}}{\sigma_0^{\text{р}}} = \frac{\sigma_0}{4 \cdot 10^4 [V]}$ (3). В логарифмической форме полученное выражение будет иметь вид: $\lg \beta = \lg \frac{\sigma_0^{\text{т}}}{\sigma_0^{\text{р}}} = \lg \frac{\sigma_0}{[V]} - 4,6$ (4).

Величины $\lg \sigma_{20^\circ\text{C}}$, e_{σ}^T , e_{σ}^K определены графически из температурной зависимости $\lg \sigma - 1/T$. Зависимости логарифмов удельного сопротив-

ления от обратной температуры для всех исследованных составов характеризуются тремя участками, отвечающими твердому, высоковязкому и расплавленному состояниям (рис. 2). Переход из области твердого состояния в высоковязкое осуществляется практически для всех стекол при температурах T_g (температура стеклования). Такой ход зависимости $\lg \sigma - 1/T$ характерен для оксидных и некоторых халькогенидных стекол [7, 8]. Температура перехода из высоковязкого состояния в расплавленное не отвечает ни одной из характеристических температур.

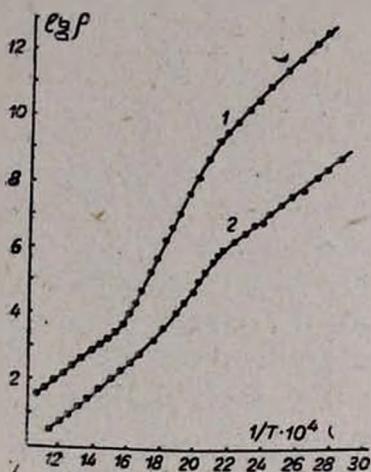


Рис. 2. Температурная зависимость удельного сопротивления халькогенидных стекол: I — $\text{As}_{30}\text{S}_{82}\text{Sb}_8$; II — $\text{As}_{30}\text{Se}_{58}\text{Sb}_{12}$.

Сравнение значений $\lg \sigma_{20^\circ\text{C}}$ для стеклообразных сплавов аналогичных составов сульфидной и селенидной систем (табл. 2) свидетельствует о резком снижении электропроводности при замене селена на серу и увеличении энергии электропроводности для твердого состояния. Снижение проводимости и рост энергии электропроводности при замене селена на серу, очевидно, обусловлены затруднением ионизации сульфидных структурных единиц по сравнению с селенидными. Анализ величин стерического фактора свидетельствует, согласно уравнению (4), о практическом равенстве $\sigma_0^s \approx \sigma_0^{\text{Se}}$

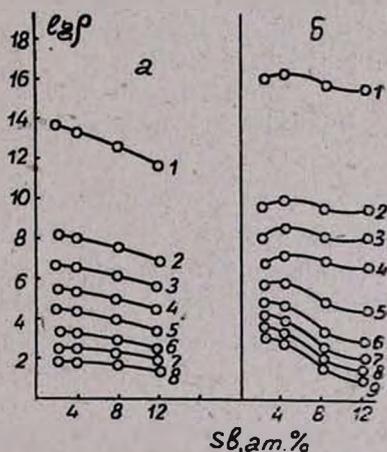
(с точностью до порядка), что говорит об отсутствии существенного нарушения валентно-координационной периодичности структурных единиц исследованных стекол. Именно при наличии всесторонней пространственной сетки ковалентных связей, исключающей блокирование и обеспечивающей сквозной перенос носителей тока соблюдается $\lg \beta = 0$. Как видно из табл. 2, замена серы селеном приводит к стабилизации сквозной проводимости, что связано с заменой цепочно-слоистых сульфидных структур ($\text{AsS}_{3/2}$, $\text{SbS}_{3/2}$) тригональными селенидными ($\text{AsSe}_{3/2}$, $\text{SbSe}_{3/2}$).

С другой стороны, возрастание содержания $\text{SbSe}_{3/2}$ за счет уменьшения $\text{AsSe}_{3/2}$ сопровождается некоторым нарушением периодичности сетки и связанным с этим ограничением сквозной проводимости, что выражается в заметном росте $\lg \beta$. Для сплавов, содержащих Sb до 16 ат.%, характерна отрицательная величина $\lg \beta$, свидетельствующая о нарушении сквозной проводимости за счет частичной кристаллизации при подготовке образца для измерения проводимости с выделением Sb_2S_3 и Sb_2Se_3 соответственно в сульфидном и селенидном сплавах. Следствием этой кристаллизации являются резкое увеличение удельного сопротивления и энергии электропроводности, в особенности, у селенидного сплава состава $\text{As}_{25}\text{Se}_{59}\text{Sb}_{16}$.

Из сравнения энергий электропроводности твердых стекол и их расплавов следует, что у сульфидных стекол при переходе стекло—расплав наблюдается уменьшение ϵ (от 2,28 до 1,81) и, наоборот, у расплавов селенидных стекол ϵ несколько повышается по сравнению с твердым состоянием. Это позволяет прийти к заключению о различном характере поведения структур ближнего порядка сульфидных и селенидных стекол аналогичного состава при переходе в расплав. Снижение энергии электропроводности у сульфидов при переходе в расплав, по всей вероятности, может быть обусловлено ионизацией неспаренных электронов на концах бирадикальных цепочек $AsS_{3/2}$ и $SbS_{3/2}$. Некоторое занижение значений $\lg \beta$ ($-0,77$), по-видимому, вызвано блокированием носителей тока цепочками избыточной серы (табл. 1). Введение сурьмы взамен серы приводит к последовательному росту $\lg \beta$, что указывает на возрастание процесса энтропийного переключения ковалентных связей. В данном случае значение стерического фактора $\lg \beta$ будет определяться энтропией активации переключения связей ΔS [6], т. е. $\lg \beta = \frac{\Delta S}{2k} > 1$ [5].

Повышенные значения энергии электропроводности и стерического фактора у расплавов селенидов свидетельствуют о нарушении периодичности структурной сетки и характера проводимости, определяемых энтропийными переключениями ковалентных связей, в результате чего носители тока могут форсировать блокирование путем смещений от звеньев одного цикла к другому в момент перекрытия электронных облаков при вращательно-колебательных движениях.

Рис. 3. Зависимость $\lg \rho$ от содержания сурьмы при различных температурах для стекол систем: (а) — As—Se—Sb (б) — As—S—Sb. 1 — 20, 2 — 150, 3 — 200, 4 — 250, 5 — 300, 6 — 350, 7 — 400, 8 — 450, 9 — 500°C.



На рис. 3 представлены изотермы удельного сопротивления стекол и их расплавов. Как видно из рисунка, для селенидных стекол характер изменения изотерм в твердом, высоковязком и расплавленном состояниях практически одинаков. Введение сурьмы взамен селена при постоянном содержании $As=30$ ат. % приводит к монотонному увеличению электропроводности и соответственному снижению энергии электропроводности (табл. 2). Однако, как следует из рисунка, степень увеличения электропроводности с содержанием сурьмы постепенно уменьшается при переходе из твердого состояния в расплав, что, как

указывалось выше, обусловлено возрастанием нарушения периодичности структурной сетки.

Идентичный ход изотерм удельного сопротивления у селенидных стекол при переходе из твердого состояния в расплав свидетельствует о практически одинаковой степени делокализации валентных электронов в соответствующих структурных единицах ($SbSe_{3/2}$, $AsSe_{3/2}$) у стекол разных составов при повышении температуры. Здесь следует отметить, что характерное увеличение степени делокализации валентных электронов с повышением температуры определяется рядом факторов: пространственной связанностью структуры стекла, типом структурных единиц, числом связей в них, характером химического взаимодействия между структурными единицами.

Характер изменений изотерм удельного сопротивления сульфидных стекол в твердом и высоковязком состояниях отличен от изменений в расплаве (рис. 3). Введение Sb взамен S в твердом и высоковязком состояниях не влияет существенно на электропроводность. При температурах выше 250° наблюдается заметный рост электропроводности при введении Sb.

Таким образом, различный характер изменения изотерм $lg \beta$ для сульфидных стекол обусловлен различной степенью делокализации валентных электронов в твердом, высоковязком и расплавленном состояниях. В расплаве при относительно высоких температурах вследствие форсирования блокировки носителей заряда проводимость в основном начинает определяться сульфидами мышьяка и сурьмы, концентрация которых увеличивается с ростом содержания сурьмы (табл. 1). Это, в свою очередь, приводит к последовательному увеличению электропроводности с увеличением содержания сурьмы.

As-Se-Sb եւ As-S-Sb ՀԱՄԱԿԱՐԴԵՐԻ ԱՊԱԿԻՆԵՐԻ ԷԼԵԿՏՐԱԶԱՂՈՐԴԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆԸ ԶԵՐՄԱՍՏԻՃԱՆՆԵՐԻ ՄԵՍ ՄԻՋԱԿԱՅՔՈՒՄ

Վ. Գ. ՋԱՎԱԴԻԱՆ, Կ. Ա. ԿՈՍՏԱՆԻԱՆ, Ռ. Տ. ԱՎԵՏԻՍԻԱՆ Ե Ա. Ռ. ԴԱՆԻՎՈՍԻԱՆ

Որոշված են As-Se-Sb և As-S-Sb համակարգերում ապակեորոյացման տիրույթները: Զերմաստիճանային մեծ միջակայքում չափված էլեկտրահաղորդականության տվյալների հիման վրա բացահայտված են ուսումնասիրված ապակիների կառուցվածքա-քիմիական փոփոխությունների օրինաչափությունները, կախված անտիմոնի և խալկոգենի պարունակությունից:

ELECTRICAL CONDUCTIVITY OF As—Se—Sb AND As—S—Sb GLASS SYSTEMS OVER A LARGE TEMPERATURE RANGE

V. G. JAVADIAN, K. A. KOSTANIAN, R. T. AVETISSIAN
and A. R. KANDEVOSSIAN

The regions of glass formation of As—Se—Sb and As—S—Sb systems have been determined. Regularities in structural-chemical alterations depending upon the antimony and chalcogen contents of the glasses under investigation have been elucidated based upon electrical conductivity measurement data within a large temperature interval.

1. Б. Д. Айзенберг, А. Г. Баратов, Электрон. промышл., 10, 21 (1980).
2. А. Т. Шелгова, Канд. дисс., М., 1979.
3. В. Г. Джавадян, Р. С. Едоян, С. Б. Гукасян, в сб. «Стеклообразное состояние», Тр. III Всесоюзн. симпозиума, Ереван, 1972.
4. V. Sawan, F. G. Wakip, M. El. Cabaly, M. K. Rayses, J. Non. Cryst. Solids, 41, (1980).
5. З. У. Борисова, Химия стеклообразных полупроводников, Изд. ЛГУ, 1972.
6. Р. Л. Мюллер. Электропроводность стеклообразных веществ, Изд. ЛГУ, 1972.
7. А. В. Пазин, Е. Д. Глушков, Физ. и хим. стекла, 6, 693 (1980).
8. Н. Е. Шукин, Б. Е. Касаткин, З. У. Борисова, В. А. Ананичев, Физ. и хим. стекла, 2, 54 (1976).

Армянский химический журнал, т. 38, № 7, стр. 413—417 (1985 г.)

УДК 542.61+547.23

ЭКСТРАКЦИЯ ЙОДИД-ИОНА ЧЕТВЕРТИЧНЫМИ АММОНИЕВЫМИ ГАЛОГЕНИДАМИ

А. Л. ШАБАНОВ, С. С. СУЛТАНЗАДЕ, А. М. АЗИЗОВ и И. БЕГЕР

Азербайджанский институт нефти и химии им. М. Азизбекова, Баку
Фрайбергская горная академия, Фрайберг, ГДР

Поступило 11 VIII 1983

Изучена анионообменная экстракция йодид-иона из водных растворов четвертичными аммониевыми солями. Установлены составы экстрагируемых соединений. Показана возможность извлечения микроколичеств йодид-иона хлороформными растворами ЧАС из водных растворов и буровых вод, содержащих ионы Cl^- , Br^- , SO_4^{2-} и HCO_3^- .

Рис. 3, табл. 1, библиограф. ссылок 7.

Экстракция йодид-иона аминами и четвертичными аммониевыми солями (ЧАС) привлекает в последнее десятилетие большое внимание исследователей. Интерес к этим экстрагентам объясняется широкими возможностями их применения для извлечения и очистки солей металлов и кислот. В частности, широкое применение находит анионообменная экстракция ЧАС [1, 2].

В современных методах извлечения йода широко применяются ионообменные смолы с кватернизированным азотом. Однако механизм улавливания йодид-иона и йода этими смолами пока не изучен [3]. Большой теоретический и практический интерес представляет применение ЧАС для экстракции йодид-иона из природных и буровых вод. С этой целью нами были применены некоторые новые непредельные и предельные ЧАС: *цис-транс*-1,4-ди(диметилцетиламмоний)-2-бутендибромид (I), 1,4-ди(диметилцетиламмоний)бутандибромид (II), 1-хлортетрадекан-2-пиридинийхлорид (III), триметилцетиламмонийметилсульфат (IV), 4,8-дибутил-3,9-диокса-6-аммонийспиро- [5, 5] ундеканбромид (V), 5-бром-4,4-диметил-3-оксапентилтриэтиламмонийбромид (VI):