

Ուսումնասիրված են նույնպես սիլիցիումի երկօքսիդի հատկությունները: Ռենտգենոգրաֆիայի և IR սպեկտրոսկոպիայի մեթոդներով ապացուցված է ամորֆ SiO_2 -ի պոլիմորֆ վերափոխությունը α -կվարցի և կրիստոբալիտի 400° -ում ավտոկլավային հիդրոթերմալ մշակման և 400° -ից բարձր ջերմային մշակման պայմաններում:

ELECTROCHEMICAL METHOD OF PREPARATION OF SILICA AND STUDY OF ITS PROPERTIES

M. S. MOVSISSIAN and V. H. MIKAELIAN

The electrochemical method of preparation of silica by precipitating it from alkaline silicate solutions having a silicate module of Z_2 has been studied in a triple-cell electrolyzer, provided by a nylon fabric and cation-exchanging diaphragm. Natural or synthetic high silica material has been periodically injected in the inter-diaphragm space, switching on direct current. SiO_2 is precipitated on the platinum anode.

The properties of the obtained silica after its thermotreatment have been also studied. X-ray-graphic and IR-spectroscopy methods showed a polymorph conversion of amorphous SiO_2 into α -quartz and cristobalite on hydrothermal autoclave treatment at 400°C and thermal treatment at temperatures above 400°C .

ЛИТЕРАТУРА

1. Манвелян М. Г., Абаджян К. С., Микаелян В. О., Налбандян А. Б. — Арм. хим. ж., 1971, т. 24, № 12, с. 1069.
2. Авт. свид. 867943 (1981), СССР/М. С. Мовсисян, М. Е. Манукян — Бюлл. изобр., 1981, № 36.
3. Плюснина И. И. — Инфракрасные спектры силикатов, М., МГУ, 1967.

Армянский химический журнал, т. 42, № 4, стр. 231—236 (1989 г.)

УДК 548.3+546.248.824.

СИНТЕЗ СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ СО СТРУКТУРОЙ ШПИНЕЛИ В НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМЕ

1. СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СОЕДИНЕНИЙ СОСТАВОВ
 $\text{Zn}_2\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_4$ МЕТОДАМИ РЕНТГЕНОГРАФИИ И ЯДЕРНОГО
ГАММА-РЕЗОНАНСА

Р. А. ГРИГОРЯН, Л. А. ГРИГОРЯН и Г. Г. БАБАЯН
Научно-производственное объединение «Камень и силикаты», Ереван:
Ереванский государственный университет

Поступило 27 VIII 1987

Низкотемпературная плазма водород-кислородного пламени использована для синтеза сложных тугоплавких оксидов. Показана идентичность рентгенограмм и мессбауэровских спектров соединений составов $\text{Zn}_2\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_4$, синтезированных керамическим методом и в низкотемпературной плазме. В системе $\text{Zn}_2\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_4$

установлен непрерывный ряд твердых растворов, кристаллизующихся в структуре кубической шпинели.

Рис. 1, табл. 2, библиографические ссылки 12.

Сложные тугоплавкие оксиды, имеющие структуру шпинели, являются объектами многочисленных исследований, что объясняется разнообразием их электромагнитных свойств. Титанаты двухвалентных металлов, кристаллизующиеся в структуре шпинели, нашли применение в полупроводниковой технике, в качестве объемных сопротивлений СВЧ-керамики и ферритов [1, 2]. Перспективным керамическим материалом, в частности, является ортотитанат цинка [3]. Практический интерес представляют также твердые растворы, полученные замещением атомов в нем и в родственных соединениях [4—6].

Синтез тугоплавких сложных оксидов обычно проводится керамическим методом, требующим длительного высокотемпературного спекания, неоднократного размельчения и перемешивания [7].

Настоящее сообщение посвящено сравнительному исследованию твердых растворов $Zn_2Si_{1-x}Sn_xO_4$, синтезированных по керамической технологии и в низкотемпературной плазме. Соединения указанных переменных составов, получаемых замещением атомов титана в ортотитанате цинка, изучались методами рентгенографии и мессбауэровской спектроскопии.

Экспериментальная часть

В качестве исходных материалов использованы ZnO , TiO_2 и SnO_2 («х. ч.»). Навески рассчитанных количеств оксидов тщательно перемешивались в агатовой ступке и прессовались в виде таблеток. Синтез по керамической технологии проводился в шахтной печи с силовыми нагревателями. Предварительный обжиг образцов проводился при 1173 К в течение 4 ч, а спекание—при 1474 К в течение 18 ч с двукратным размельчением и перемешиванием. Готовые образцы подвергались повторному обжигу. Для синтеза в низкотемпературной плазме (водород-кислородное пламя) была сконструирована вертикальная трубчатая печь. Прессованная в виде цилиндров шихта вводилась в высокотемпературную зону с помощью червячкового подъемного механизма. Образец выдерживался в высокотемпературной зоне до плавления. Температура плазмы контролировалась оптическим пирометром ОППИР-017 через смотровое окно. Плавленные образцы подвергались обжигу при 1173 К в течение 4 ч. Рентгенографическое исследование проводилось методом порошка на установках ДРОН-2 и УРС-55 с использованием K_{α} излучения медного анода. Мессбауэровские спектры снимались на установке электродинамического типа с постоянным ускорением, работающей во временном режиме. В качестве источника γ -квантов использовали $Ca^{119}SnO_3$, в качестве калибровочного поглотителя— SnO_2 [8]. Результаты измерений обрабатывались на ЭВМ БЭСМ-6.

Обсуждение результатов

Сравнение рентгенограмм образцов одинаковых составов, полученных по керамической технологии и в низкотемпературной плазме, показало их идентичность. В системе $Zn_2Ti_{1-x}Sn_xO_4$ установлено наличие непрерывного ряда твердых растворов, простирающихся во всем интервале значений x , кристаллизующихся в решетке кубической шпинели. Параметры элементарных ячеек ортотитаната и ортостаната цинка практически не отличаются от имеющих в литературе [9, 10].

Как видно из результатов, приведенных в табл. 1, замена ионов титана ионами олова в ортотитанате цинка приводит к увеличению параметра элементарной ячейки и плотности соединений.

Таблица 1

Параметры элементарных ячеек и плотности соединений составов $Zn_2Ti_{1-x}Sn_xO_4$, синтезированных по керамической технологии и в низкотемпературной плазме

Соединение	Плазма			Керамич.		
	параметры элементарных ячеек, a , Å	плотность, $г/см^3$		параметры элементарных ячеек, a , Å	плотность, $г/см^3$	
		рент.	пикн.		рент.	пикн.
Zn_2TiO_4	8,474	5,296	5,2	8,478	5,289	5,1
$Zn_2Ti_{0,8}Sn_{0,2}O_4$	8,486	5,582	5,4	8,487	5,580	5,2
$Zn_2Ti_{0,6}Sn_{0,4}O_4$	8,512	5,836	5,5	8,504	5,850	5,4
$Zn_2Ti_{0,4}Sn_{0,6}O_4$	8,554	6,114	5,8	8,587	6,066	5,6
$Zn_2Ti_{0,2}Sn_{0,8}O_4$	8,598	6,254	6,1	8,605	6,239	6,1
Zn_2SnO_4	8,634	6,468	6,4	8,630	6,477	6,3

Ортоотанат цинка и твердые растворы, содержащие олово, синтезированные по керамической технологии и в низкотемпературной плазме, исследовались методом ядерного гамма-резонанса. Мессбауэровские спектры соединений одинаковых составов, полученных обоими способами, идентичны. Идентичными являются также спектры соединений составов $Zn_2Ti_{1-x}Sn_xO_4$ ($x=0,4$). Параметры спектров приведены в табл. 2. Спектр ортотитаната цинка ($x=1$) представляет собой одиночную линию с шириной (рис.), близкой к естественной ($\Gamma_{Zn_2SnO_4} = 1,27 \pm 0,2$ мм/с. $\Gamma_{естеств.} = 1,2$ мм/с), с изомерным сдвигом относительно SnO_2 ($\Delta\delta = 0,18 \pm 0,01$ мм/с). Наличие одиночной линии указывает на однотипность междоузлий, занимаемых ионами Sn^{4+} . В самом деле, в кристаллической решетке обращенной шпинели они занимают только октаэдрические пустоты плотноупакованных ионов кислорода [11]. Отсутствие квадрупольного расщепления спектра свидетельствует о практически неискаженной кубической симметрии ближнего окружения ионов олова и находится в согласии с результатами рентгенографического исследования. Наличие изомерного сдвига по отношению к спектру SnO_2 дает основание [12] предположить боль-

шую (чем в SnO_2) степень ковалентности связи $\text{Sn}-\text{O}$ в ортостанате цинка, что говорит о большой заселенности $5s$ орбиталей атомов олова. Это может быть объяснено меньшим расстоянием $\text{Sn}-\text{O}$ и наличием ионов Zn^{2+} в непосредственной близости с ионами кислорода, находящихся в окружении олова. Идентичность спектров ортотитаностанатов цинка различных составов со спектром Zn_2SnO_4 показывает, что замена части ионов Sn^{4+} ионами Ti^{4+} заметно не влияет на состояние и ближайшее окружение атомов олова. Некоторое расширение спектральной линии ($\Delta\bar{\Gamma}=0,06\pm0,03$ мм/с) может свидетельствовать лишь о незначительном искажении кубической симметрии окружения Sn^{4+} , не регистрируемого рентгенографически.

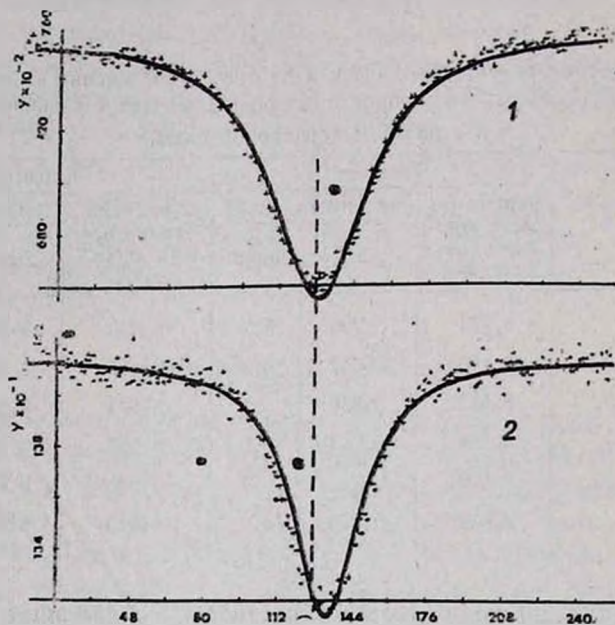


Рис. Спектры ядерного γ -резонанса SnO_2 (1) и Zn_2SnO_4 , синтезированного в низкотемпературной плазме (2).

Низкотемпературная плазма водород-кислородного пламени использована для синтеза тугоплавких сложных оксидов составов $\text{Zn}_2\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_4$. Сравнительным изучением соединений различных составов, полученных по керамической технологии и в низкотемпературной плазме, показана идентичность их кристаллического строения. Методом порошковой рентгенографии установлено, что соединения $\text{Zn}_2\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_4$ образуют непрерывные твердые растворы во всем интервале значений x , кристаллизующиеся в решетке кубической обращенной шпинели. При увеличении количества ионов Sn^{4+} в ортотитанате цинка наблюдается увеличение параметра элементарной ячейки и плотности синтезированных шпинелей. Методом мессбауэровской спектроскопии установлено, что замена ионов Sn^{4+} на ионы Ti^{4+} не приводит к искажению октаэдрического окружения олова. Степень ко-

валентности связи Sn—O в ортостанате цинка больше, чем в оксиде олова (IV).

Таблица 2

Параметры ЯГР спектров SnO_2 и $\text{Zn}_2\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_4$
(в мм/с, $\beta = 0,036$ мм/с канал)

Состав	Γ , ширина спектральной линии	Центр тяжести спектра
SnO_2	1,494	4,619
Zn_2SnO_4	1,278	4,788
$\text{Zn}_2\text{Ti}_{0,1}\text{Sn}_{0,9}\text{O}_4$	1,318	4,799
$\text{Zn}_2\text{Ti}_{0,2}\text{Sn}_{0,8}\text{O}_4$	1,336	4,802
$\text{Zn}_2\text{Ti}_{0,3}\text{Sn}_{0,7}\text{O}_4$	1,325	4,799
$\text{Zn}_2\text{Ti}_{0,4}\text{Sn}_{0,6}\text{O}_4$	1,318	4,799
$\text{Zn}_2\text{Ti}_{0,5}\text{Sn}_{0,5}\text{O}_4$	1,332	4,795
$\text{Zn}_2\text{Ti}_{0,6}\text{Sn}_{0,4}\text{O}_4$	1,342	4,802

ՇՊԻՆԵԼԻ ԿԱՌՈՒՑՎԱԾ ՌԵՏԵՆՈՂ ԲԱՐԴ ՕՔՍԻԴՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ ՑԱՄԲ ԶԵՐՄԱՍՏԻՃԱՆԱՅԻՆ ՊԼԱԶՄԱՅՈՒՄ

I. $\text{Zn}_2\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_4$ ԲԱՎԱԴՐՈՒԹՅԱՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ ԵՎ
ՀԵՏԱԶՈՏՈՒՄԸ ՌԵՏԳԵՆՈԳՐԱՖԻԱՎԱՆ ԵՎ ՄԻՋՈՒԿԱՅԻՆ
ԳԱՄԱՌԵԶՈՆԱՆՍԻ ԵՂԱՆԱԿՈՎ

Ռ. Հ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Լ. Հ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ և Հ. Գ. ԲԱԲԱՅԱՆ

Ջրածին-թթվածնային բոցի ցածր ջերմաստիճանային պլազման կիրառվել է դժվարահալ բարդ օքսիդների սինթեզի համար: Ցածր ջերմաստիճանային պլազմայում և կերամիկական եղանակով սինթեզվել են $\text{Zn}_2\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_4$ բաղադրության միացությունները: Անկախ ստացման եղանակից միևնույն բաղադրության նմուշների ռենտգենոգրամները և մասսբաուերյան սպեկտրները համընկնում են: Հետազոտվող համակարգում հայտնաբերվել է խորանարդային շախնիի կառուցվածք ունեցող պինդ լուծույթների անընդհատ շարք: Ցույց է տրված, որ Sn^{4+} իոնները ցինկի օրթոստանատում գտնվում են օկտաէդրային դատարկություններում: Անագի 5s օրբիտալների բնակեցվածությունը այնտեղ ավելի մեծ է, քան SnO_2 -ում, որը Sn—O ատոմների փոքր հեռավորության և Zn^{2+} իոնների առկայության հետևանք է:

SYNTHESIS OF THE HIGH-MELTING COMPLEX SPINEL-TYPE OXIDES IN THE LOW-TEMPERATURE PLASMA

I. THE SYNTHESIS OF $\text{Zn}_2\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_4$ COMPOUNDS AND ITS X-RAY
AND NUCLEAR φ -RESONANCE INVESTIGATIONS

R. H. GRIGORIAN, L. H. GRIGORIAN and H. G. BABAYAN

A low-temperature plasma was used for the synthesis of the high-melting complex oxides. $\text{Zn}_2\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_4$ compounds have been synthe-

sised in the low-temperature plasma as well as by the ceramic method. It has been shown that X-ray and nuclear γ -resonance spectrum of the compounds are identical being independent of the route of synthesis.

In $Zn_2Ti_{1-x}Sn_xO_4$ system the permanent series of solid solutions crystallizing in cubic spinel-type structures have been detected.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пат. 52—8514, 1977, Япония (Р. Масацугу, М. Иосихиро, С. Хирочи) — Изобретения за рубежом, вып. 49, № 12 (1977).
2. Пат. 53—1756, 1978, Япония (О. Такаси, О. Сигео, О. Юдзо) — Изобретения в СССР и за рубежом, вып. 112, № 24 (1978).
3. Горощенко Я. К. — Химия титана. Киев, Наукова думка, 1970, 415 с.
4. Nogles M., Polx P. — *Ann. Chim. (France)*, 1972 (1973), v. 7, № 5, p. 301.
5. Barbers V. A. M. — *Phys. Status Solidi (a)*, 1972, v. 12, № 2, p. 629.
6. Шеноткин А. А., Захаров Г. Г., Чуфаров Г. И. — Неорг. материалы, 1969, т. 5, № 11, с. 1953.
7. Журавлев Г. И. — Химия и технология ферритов. Л., Химия, 1970, 191 с.
8. Григорян Р. А., Ованесян Н. С., Бабалян Г. Г., Григорян Л. А. — В сб. «Материалы четвертого республиканского совещания по неорганической химии», Ереван, ЕГУ, 1976, с. 165.
9. Cholsent J., Deschaveres A., Roven B. C. — *C. r. Acad. Sci.*, 1968, C266, № 8, p. 543.
10. Миркин Л. И. — Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. М., Физ-мат. лит., 1961, с. 436.
11. Wells A. F. — *Structural Inorganic Chemistry*, Oxford Claredon Press, 1962, p. 488.
12. Химические применения мессбауэровской спектроскопии/Под ред. В. И. Гольданского и Л. М. Крижанского. М., Мир, 1970, с. 156.

Армянский химический журнал, т. 42, № 4, стр. 236—240 (1989 г.)

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.582.4+547.541.521.1/3

ПРОИЗВОДНЫЕ АРИЛСУЛЬФОНОВЫХ КИСЛОТ.

XVII. СИНТЕЗ N[γ -(4-N',N'-ДИЗАМЕЩЕННЫХ СУЛЬФАМОИЛФЕНИЛ)АЛКИЛ]АМИДОВ 4-АЛКОКСИБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ

Л. А. ГРИГОРЯН, М. А. КАЛДРИКЯН и Р. В. ПАРОНИКЯН

Институт тонкой органической химии им. А. Л. Миджояна
АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 9 VI 1987

Сульфохлорированием амидов 4-алкоксибензойных кислот получены соответствующие сульфонилахлориды, которые действием различных аминов переведены в N[γ -(4-N',N'-дизамещенные сульфамойлфенил)алкил]амиды 4-алкоксибензойной кислоты.

Табл. 1, библиограф. ссылки 5.

В продолжение исследований в области сульфонамидов, обладающих множеством ценных фармакологических свойств [1—3], в настоящей работе описан синтез новых амидов III по схеме: