

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.124.7+542.944.03+66.040.27

ПРЕВРАЩЕНИЕ АНАТАЗА В РУТИЛ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ
ЦЕПНОЙ ГАЗОФАЗНОЙ РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ
ПРИРОДНОГО ГАЗА

А. А. МАНТАШЯН, Г. Ц. ВАРДЕРЕСЯН и И. А. ДАВТЯН

Ереванский политехнический институт им. К. Маркса

Поступило 23 XI 1987

Свойства керамических материалов на основе оксида титана в основном характеризуются степенью монофазности продукта. Наиболее устойчивой модификацией оксида титана является рутил. Поэтому уменьшение температуры перехода других структурных форм оксида титана в рутил с целью получения качественных изделий является важной задачей.

Как известно, переход структурных форм оксида титана является затрудненным процессом [1]. Известно также, что переходу анатаза в рутил способствует газообразный водород [2]. Однако эти превращения происходят при высоких температурах, причем процесс полиморфизма достаточно длительный и даже после обжига в течение нескольких часов монофазность рутила не достигается. Поэтому при изготовлении технических керамических материалов используют различные оксиды— SrO , Bi_2O_3 , ZrO_2 [3].

Недавно было показано, что под воздействием цепных газофазных реакций наблюдаются интенсивные превращения твердофазных неорганических соединений [4]. Исходя из этого в данной работе изучалась возможность восстановления или превращения структурных форм оксида титана в подобных условиях. Ранее было установлено, что эта реакция приводит к восстановлению оксидов железа [5] и меди [6].

Опыты проводились в проточных условиях в подогреваемом кварцевом цилиндрическом реакторе, в который помещалась кварцевая лодочка с порошкообразным TiO_2 (марки «ос.ч.») определенной навески (~ 1 г).

Установлено, что оксид титана не восстанавливается, а имеют место структурные изменения — переход анатаза в рутил. Результаты, полученные в интервале температур $700\text{—}900^\circ$ при выдержке образца в метан-воздушной струе (природный газ: воздух, 1:3; скорость газового потока — 100 см³/мин), свидетельствует об эффективности примененного метода, а именно: переход анатаза в рутил заканчивается за 1,5 ч (рис.).

Надо отметить, что при термообработке анатаза при тех же температурах в атмосфере метана происходит интенсивное сажеобразование без фазового перехода. Рентгенофазовым анализом установлена монофазность продукта (таблица).

Как следует из полученных данных, полное превращение анатаза в рутил происходит при 900°. Очевидно, этому переходу способствуют атомы и радикалы, возникающие в результате цепной газофазной реакции окисления природного газа.

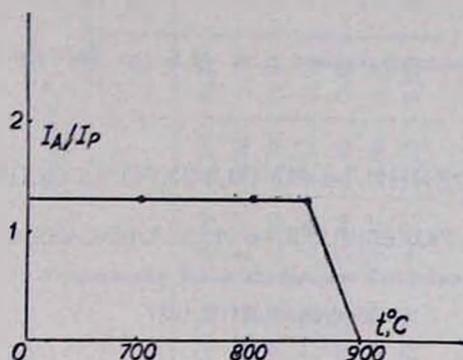


Рис. Изменение фазового состава образца в зависимости от температуры.

Таблица

Образец до обжига		Образец после обжига		Примечание
d/n	J	d/n	J	
3,56	100	—	—	анатаз
3,29	75,8	3,28	100	рутил
2,547	38,0	2,53	51	рутил
2,443	10,3	—	—	анатаз
2,398	27,5	—	—	анатаз
2,358	13,7	—	—	анатаз
2,318	5,0	2,238	7,5	рутил
2,202	19,3	2,190	25,0	рутил
2,069	5,0	2,054	10,8	рутил
1,905	34,4	—	—	анатаз
1,707	24,1	1,687	5,0	рутил
1,698	48,2	—	—	анатаз
1,676	27,5	—	—	анатаз
1,631	15,1	1,628	29	рутил
1,501	5,5	1,490	5,0	рутил
1,488	22,8	—	—	анатаз
1,460	7,0	1,453	15	рутил
1,367	18,6	—	—	анатаз

ЛИТЕРАТУРА

1. *Strickle, Cubo, Cato* — J. Chem. Soc. Japan, 1953, v. 56, № 149, p. 832.
2. *Shannon R. D.* — J. Appl. Phys., 1964, v. 35, № 110, p. 3414.
3. *Иона Ф., Ширани Д.* — Сегнетоэлектрические кристаллы, М., Мир, 1965.

4. Манташян А. А., Ниязян О. М.— Арм. хим. ж., 1981, т. 34, № 6, с. 523.
 5. Авт. свид. 1194891 (1985), СССР/Манташян А. А., Мартиросян В. А., Гюльзаян А. А., Вардересян Г. Ц., Сукласян А. С., Ниязян О. М.— Бюлл. изобр., 1985, № 44.
 6. Авт. свид. 1301860 (1986), СССР/ Манташян А. А., Ниязян О. М., Багдасарян В. Р., Погосян С. С.— Бюлл. изобр. 1987, № 13.

Армянский химический журнал, т. 42, № 5, стр. 334—336 (1989 г.)

УДК 547.831.722

ПОЛУЧЕНИЕ 2-ВИНИЛ-4-МЕТИЛФУРО/3,2-С/ХИНОЛИНОВ

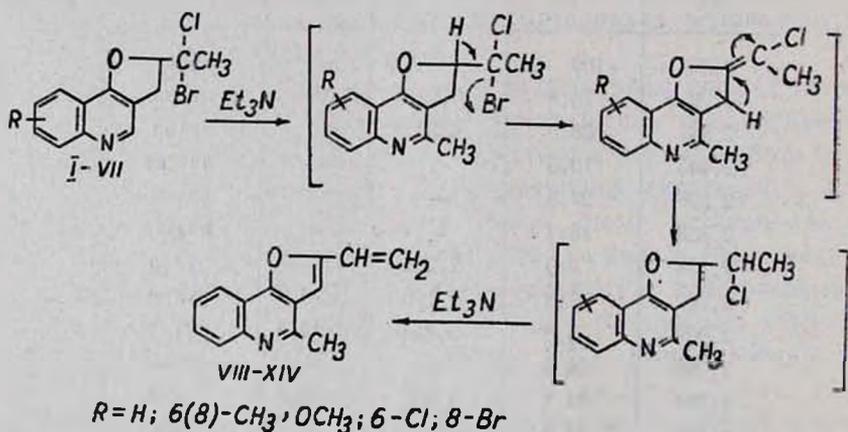
Л. В. ГЮЛЬБУДАГЯН и И. Л. АЛЕКСАНЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 23 IX 1987

Ранее [1] нами было показано, что при взаимодействии 2-(1-хлор-1-бромэтил)-4-метил-2,3-дигидрофууро/3,2-с/хинолинов (I—VII) с нуклеофилами (O-H, O-R, HNR₂) получают 2-(1-замещенные этил)-4-метил-фууро/3,2-с/хинолины.

В данной работе исследовано взаимодействие фуорохинолинов (I—VII) с триэтиламином в среде ДМФА, приводящее к 2-винил-4-метил-фууро/3,2-с/хинолинам (VIII—XIV).



Как видно из схемы, по-видимому, сначала происходит элиминирование бромистого водорода с образованием экзоэтилиденной группы, после чего происходит стабилизация системы с β -перемещением протона и образованием продуктов ароматизации — 2-(1-галогенэтил)-4-метилфууро/3,2-с/хинолинов. Далее в присутствии триэтиламина из хлорэтильной группы отщепляется хлористый водород с образованием винильной группы. Вероятно, скорость ароматизации уступает скорости последующей реакции отщепления галогеноводорода, вследствие чего не удается выделить промежуточно образующиеся 2-(1-галогенэтил)-4-метилфууро/3,2-с/хинолины.