

THE CRYSTAL AND MOLECULAR STRUCTURE OF DIETHYLSULFOXIDE

H. A. KARAPETYAN, Sh. A. MARGARIAN, M. Yu. ANTIPIN
and Yu. T. STRUCHKOV

The exhaustive X-ray structural investigations of diethylsulfoxide single crystals at -80° has been carried out. Intermolecular contacts within the crystal has been examined in detail. It has been found out two contacts of $O \dots HC$ type, featured as weak intermolecular H-bonds. The results obtained enriches our knowledges about structure of sulf-oxides.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Markarian S. A., Grigorlan K. R., Simonian L. K. — J. Chem. Soc., Faraday Trans 1, 1987; v. 83, p. 1189.
2. Дарст Т. — Общая органическая химия, т. 5, с. 253.
3. Маркрян Ш. А., Арутюнян Р. С., Григорян В. В., Бейлерян Н. М. — Изв. вузов. Хим. и хим. технология, 1985, т. 28, № 18, с. 9.
4. Герр Р. Г., Яновский А. И., Стручков Ю. Т. — Кристаллография, 1983, т. 29, с. 1029.
5. Thomas R., Shostaker K. B., Friks K. — Acta Crystallogr., 1966, v. 21, p. 1, № 1, p. 12.
6. Харгиттаи И. — Структурная химия соединений серы. М., Наука, 1986, с. 264.
7. Bondi A. — J. Phys. Chem., 1964, v. 68, p. 441.
8. Китайгородский А. И. — Молекулярные кристаллы. М., Наука, 1971.

Армянский химический журнал, т. 42, № 8, стр. 487—491 (1989 г.)

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 546.284+531.731.43

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ТЕРМООБРАБОТКИ И ФАЗОВОГО СОСТАВА НА ПОРИСТУЮ СТРУКТУРУ КРЕМНИЙ ОКСИДА ПЕРЕРАБОТАННОГО

А. А. ВАРУЖАНЯН и А. О. ОГАНЕСЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 3 II 1988

Исследована пористая структура модификаций кремний оксида переработанного методом ртутной порометрии. Определена зависимость размера и распределения объема пор по их эквивалентным радиусам от условий термообработки и фазового состава. Показана взаимосвязь температуры термообработки, фазового состава КОП и значений общей, открытой и закрытой пористости.

Рис. 2, табл. 1, библиографические ссылки 4.

Кремний оксид переработанный (КОП) — новое и перспективное сырье, предназначенное для получения различных оптических стекол и жаропрочного прозрачного кварцевого стекла. Для получения таких материалов с различными специфическими характеристиками целевого назначения необходимо сырье с изначально заданными ха-

раактеристиками. Поэтому в каждом случае диоксид кремния проходит различную технологическую обработку, предусматривающую получение крупки с определенными физико-химическими свойствами (кажущаяся плотность, удельный вес, фазовый и зерновой составы, пористость, удельная поверхность и др.).

Одной из важных технологических характеристик диоксида кремния является его пористая структура. Поскольку жаропрочное кварцевое стекло получают, в основном, наплавом под вакуумом [1], то сырье должно иметь открытую пористую структуру для быстрого удаления всех летучих компонентов при дегазации. Для варки же оптического стекла открытые поры в крупке диоксида кремния нежелательны, поскольку они способствуют водопоглощению и неправильному составлению шихты, тогда как закрытая пористость не влияет на осветление стекломассы. Поэтому исследование пористой структуры КОП при ее формировании в зависимости от условий термообработки представляется весьма актуальной задачей.

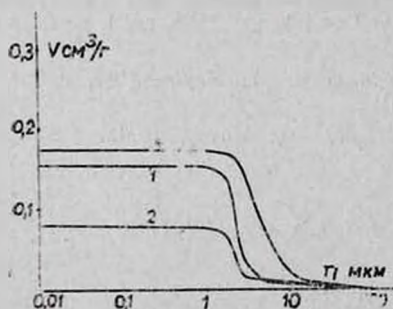


Рис. 1. Интегральные кривые распределения пор по размерам: 1 — КОП, обработанный при 1513 К, 2 — КОП, обработанный при 1623 К, 4 — КОП, кристобалит, обработанный при 1623 К.

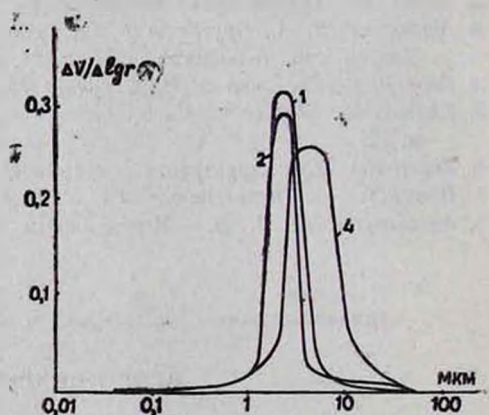


Рис. 2. Дифференциальные кривые распределения пор по размерам: 1 — КОП, обработанный при 1513 К, 2 — КОП, обработанный при 1623 К, 4 — КОП, кристобалит, обработанный при 1623 К.

Для исследования был применен метод ртутной порометрии, известный в настоящее время как наиболее универсальный и охватывающий практически все размеры пор в огнеупорных материалах [2]. Исследования проводились на порометре «Порозиметр Н-70» фирмы «Карло Эрба» (Италия). Количество навески составляло около 1 г. Определения велись по известным методикам [3, 4]. После обработки данных по [4] были получены интегральные (рис. 1) и дифференциальные (рис. 2) ртутные порограммы.

Были выбраны 4 образца КОП аморфной и кристаллической модификаций, фазовый состав которых определялся рентгеноструктурным, микроскопическим и термометрическим анализами. Выбор образцов был продиктован характерными областями их применения: 1 — для наплава кварцевого стекла по тигельной технологии, 2 — по роторной технологии, 3 — для варки оптических стекол, 4 — для наплава оп-

тического кварцевого стекла. Для каждого образца определялись кажущаяся плотность и удельный вес, а по данным ртутной порометрии рассчитывались значения открытой пористости образцов. Эти данные, температура и экспозиция термообработки образцов сведены в таблице. Кроме этого, рассчитаны значения общей и закрытой пористости, приведена удельная поверхность образцов. Для сравнения в таблице представлены также некоторые характеристики исходного диоксида кремния до термообработки.

Пористая структура КОП образована, в основном, межзеренными пространствами; размер и объем пор довольно разнообразны.

Таблица

Физико-химические характеристики модификаций КОП

Температура термообработки и физико-химические характеристики	О б р а з ц ы				
	исход- ный	1	2	3	4
Температура термообработки, К	—	1473	1623	1723	1623
Экспозиция, ч	—	4	3	1,5	3
Фазовый состав	аморфн.	аморфн.	аморфн.	аморфн.	кристобалит
Уд. поверхность, $\text{см}^2/\text{г}$	600	9,0	4,7	—	5,7
Кажущаяся плотность, $\text{г}/\text{см}^3$	0,9	1,2	1,4	1,9	1,6
Уд. вес, $\text{г}/\text{см}^3$	1,9	2,15	2,17	2,20	2,29
Побш., %	45	44,19	35,48	13,64	30,13
Потк., %	—	18,48	11,20	0,00	27,84
Пзвк., %	—	25,71	24,28	13,64	2,29

Из анализа порограмм следует, что, во-первых, количество мелких пор, радиусом до 1 $\mu\text{м}$ у аморфных и кристобалитизированного КОП примерно одинаково, во-вторых, количество пор радиусами от 1 до 10 $\mu\text{м}$ у аморфных модификаций КОП, термообработанных при 1513 и 1623 К, примерно одного порядка, а у кристобалита ~ в два раза больше, чем у аморфного диоксида кремния. Это является неожиданным, если принять во внимание то, что при кристобалитизации частицы диоксида кремния значительно уплотняются. Сказанное связано, по-видимому, с тем, что кристаллическая структура диоксида кремния образуется при сравнительно низких, порядка 1513—1543 К температурах, и при кристобалитизации происходит уменьшение объема отдельных частиц спека, а не всего брикета, приводящее к увеличению объема пор в интервале 1—10 $\mu\text{м}$. Кроме того, кристобалит является наиболее тугоплавкой модификацией диоксида кремния, поэтому при дальнейшем повышении температуры до 1623 К объем пор в кристобалите остается сравнительно большим; количество пор радиусами более 10 $\mu\text{м}$ у аморфных КОП примерно одинаково, а у кристобалита значительно больше по сравнению с аморфным КОП, термообработанным при той же температуре, что и кристобалит. Это можно объяснить значительным опережающим уменьшением собственного объема частиц диоксида кремния при фазовом переходе по сравнению с уменьшением общего объема спека.

Образец аморфного КОП, обработанного при температуре 1723 К, характеризовался нулевой открытой пористостью во всем диапазоне измеряемых радиусов пор.

При сравнении значений открытой пористости аморфного КОП (табл.), термообработанного при 1513, 1623, 1723 К, видно, что с повышением температуры открытая пористость их уменьшается от 18,5% при 1513 К до нуля при 1723 К, а значения закрытой пористости тех же образцов, обработанных при 1513 К и 1623 К, практически равны. По-видимому, при повышении температуры обработки в этом промежутке температур происходит незначительное преобладание процесса исчезновения мелких пор над процессом образования новых пор. Разница же в значениях открытой пористости тех же образцов увеличивается быстрее, примерно на 7%. При наибольшей температуре обработки (1723 К) закрытая пористость уменьшается лишь в 2 раза.

Для кристобалита наблюдается иная картина. При температуре 1623 К кристобалит имеет большую открытую пористость, чем аморфный КОП, обработанный при той же температуре, что, как было сказано выше, связано с образованием его кристаллической структуры и с тем, что в дальнейшем его структура не меняется благодаря тугоплавкости. По той же причине значения закрытой пористости кристобалита в 4—8 раз меньше этих значений у аморфного КОП, обработанного при 1623 и 1723 К. Этим и объясняется лучшее качество кварцевого стекла при наплаве кристобалита.

Таким образом, исследованием пористой структуры модификаций диоксида кремния выявлена зависимость объема, размера и разновидности пор от температуры термообработки и фазового состава, что дает возможность регулировать свойства кремний оксида переработанного в зависимости от его целевого назначения.

**ՋԵՐՄԱՄՇԱԿՄԱՆ ՋԵՐՄԱՍՏԻՃԱՆԻ ԵՎ ՅԱԶԱՅԻՆ ԲԱՂԱԴՐՈՒԹՅԱՆ
ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՎԵՐԱՄՇԱԿՎԱԾ ՍԻԼԻՑԻՈՒՄ ՕՔՍԻԴԻ
ԾԱԿՈՏԿԵՆ ԿԱՌՈՒՑՎԱԾՔԻ ՎՐԱ**

Ա. Ա. ՎԱՐՈՒԺԱՆՅԱՆ Ե Ա. Օ. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ

Ուսումնասիրված է վերամշակված սիլիցիում օքսիդի մոդիֆիկացիաների ծակոտկեն կառուցվածքը սնդիկային ծակոտկենաշափման եղանակով:

Որոշված է ծակոտիկների չափսերի և ըստ էկվիվալենտ շառավիղների նրանց ծավալի կախվածությունը շերմամշակման պայմաններից և ֆազային բաղադրությունից: Յուրյ է տրված սիլիցիում օքսիդի շերմամշակման շերմաստիճանի և ֆազային բաղադրության փոխադարձ կապվածությունը նրա ընդհանուր, բաց և փակ ծակոտկենության հետ:

INFLUENCE OF HEAT-TREATMENT TEMPERATURE AND PHASE COMPOSITION ON POROUS STRUCTURE OF PROCESSED SILICA

A. A. VARUZHANIAN and A. O. HOVHANNISSIAN

The porous structure of processed silica modifications has been studied by mercury pore-measuring method.

Dependences of pore sizes as well as their volumes distribution, in respect to their equivalent radiuses on conditions of the heat-treatment and phase composition have been determined. The interrelations between heat-treatment temperature, phase composition of processed silica as well as its general, loose and close porosity have been shown.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ботвинкин О. К., Запорожский А. И. — Кварцевое стекло. М., Стройиздат, 1965, с. 46.
2. Стрелов К. К. — Структура и свойства огнеупоров. М., Металлургия, 1972, с. 215.
3. Беркман А. С., Мельникова И. Г. — Пористая проницаемая керамика. Л., Стройиздат, 1969, с. 141.
4. Каплан Ф. С., Каляда Т. Л., Гаенко Н. С., Кортель А. А. — Огнеупоры, 1982, № 12, с. 49.

Армянский химический журнал, т. 42, № 8, стр. 491—496 (1989 г.)

УДК 661.862

О НЕКОТОРЫХ КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИХ ОСОБЕННОСТЯХ ГИДРОКАНКРИНИТА

А. К. НАДЖАРЯН, К. Г. ГРИГОРЯН, С. О. БАРСЕГЯН и А. М. КАЗАНЧЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 10 III 1988

Исследовано влияние условий взаимодействия полевого шпата с раствором гидроксида натрия на структурные характеристики и состав образующегося гидроканкринита. Впервые показано, что при увеличении количества полевого шпата в исходной реакционной смеси и степени разложения минерала происходит увеличение параметров элементарной ячейки структуры образующегося гидроканкринита, что сопровождается увеличением молярных отношений $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3$ с одновременным уменьшением соотношения $\text{H}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3$. На основании полученных результатов сделаны выводы о кристаллохимических особенностях гидроканкринита.

Рис. 2, табл. 1, библиограф. ссылки 11.

Гидроканкринит представляет собой сложный каркасный гидроалюмосиликат натрия, в полостях и каналах структуры которого находятся катионы натрия, молекулы воды и OH-группы [1]. Благодаря особенностям строения гидроканкринит обладает характерными для цеолитов ионообменными свойствами [2], а также пьезоэлектрическими и другими ценными физическими свойствами [3], характер которых зависит от состава и структурных особенностей минерала.