

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 546.56

ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ПОЛИАЛЮМИНАТА НАТРИЯ СО СТРУКТУРОЙ β-ГЛИНОЗЕМА, ЛЕГИРОВАННОГО ЛИТИЕМ

А. Г. Белоус, Г. Н. Новицкая, К. П. Данильченко, А. Н. Антишко

Получение керамики на основе полиалюмината натрия осложняется высокой температурой, продолжительностью синтеза и спекания. Это приводит к нарушению стехиометрии состава, и не всегда образуется керамика с высокой плотностью. Для улучшения спекания в шихту обычно вводят легирующие примеси, которые при этом не должны ухудшать электрофизические свойства керамики. Применительно к полиалюминатам натрия легирующей добавкой, вероятно, может служить оксид лития, введение которого в керамику, как правило, понижает температуру спекания. Поэтому цель настоящей работы — исследовать фазовый состав шихты полиалюмината натрия, легированной оксидом лития.

Были исследованы полиалюминаты натрия с добавкой оксида лития состава $\text{Na}_2\text{O} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{Li}_2\text{O}$, где $n = 0,020; 0,055; 0,070; 0,090; 0,140; 0,230; 0,330; 0,480; 0,610; 0,950$ и $1,180$. Фазовый состав полученных порошков исследовали методом рентгенофазового анализа (ДРОН-1, $\text{FeK}\alpha$ -излучение). Результаты приведены в таблице (I/I_0 — относительные интенсивности отражающих атомных плоскостей; d , Å — межплоскостное расстояние). Для составов порошков при $n = 0,020$ — $0,090$ рентгенограммы практически не отличаются от рентгенограмм полиалюминатов натрия без лития. Можно полагать, что при малом содержании оксида лития ($n \leq 0,090$) последний располагается статистически в подрешетке натрия, и это не приводит к структурным искажениям. При

Данные рентгенофазового анализа легированного полиалюмината натрия
 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{Li}_2\text{O}$

$n=0$	$n=0,14$		$n=0,33$		$n=0,43$		$n=0,61$		$n=0,95$		$n=1,18$		
	I/I_0	d , Å											
100	11,39	33	12,0	25	11,75	13	11,64	19	11,41	20	5,63	10	5,56
60	5,67	46	10,28	43	10,90	50	11,41	28	5,61	14	4,23	12	4,21
48	2,80	7	5,82	35	5,59	73	5,50	11	5,50	26	2,94	15	3,98
27	2,63	75	5,61	11	4,10	15	4,23	16	4,30	33	2,79	11	3,52
73	2,51	9	4,10	53	2,80	50	2,80	32	3,94	18	2,67	30	2,93
41	2,41	42	2,80	52	2,66	50	2,66	56	2,80	28	2,65	30	2,79
13	2,33	33	2,66	68	2,51	64	2,51	20	2,69	19	2,55	36	2,65
12	2,02	66	2,51	44	2,41	44	2,43	53	2,66	100	2,43	30	2,60
14	1,967	33	2,42	11	2,32	29	2,33	11	2,61	66	2,01	30	2,57
13	1,956	7	2,34	5	2,04	9	2,3	21	2,57	24	1,543	100	2,38
12	1,615	10	2,03	34	1,967	22	1,990	19	2,51	33	1,520	64	1,971
13	1,591	33	1,973	19	1,937	33	1,971	90	2,39	95	1,410	20	1,528
12	1,566	23	1,934	18	1,586	30	1,964	23	2,29	4	1,370	40	1,519
86	1,399	8	1,615	100	1,400	15	1,950	10	2,24			100	1,397
14	1,390	29	1,591			15	1,933	87	1,973			10	1,358
			14	1,565			12	1,798	28	1,520			
			100	1,403			100	1,400	100	1,399			

$n \geq 0,140$ увеличивается содержание фазы β'' , дополнительно образуется фаза моноалюмината натрия NaAlO_2 .

Появляются также дополнительные отражения, близкие по значениям межплоскостным расстояниям 11,39 и 5,68 Å, то есть происходит расщепление отражений [003] и [006]. Очевидно, с увеличением содержания оксида лития при $n \approx 0,140$ происходит упорядочение атомов лития. Когда $n > 0,330$, дополнительно образуется фаза моноалюмината лития LiAlO_2 . На основе синтезированной шихты получали керамику методом горячего прессования. Электросопротивление измеряли с помощью серебряных электродов и моста переменного тока Р-5021 на частоте 1 кГц. При небольших концентрациях оксида лития ($n < 0,330$) удельное электросопротивление уменьшается в 1,3—1,5 раза по сравнению с нелегированной керамикой. Дальнейшее увеличение оксида лития приводит к росту удельного сопротивления.

Таким образом, полиалюминаты натрия со структурой $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ состава $\text{Na}_2\text{O} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{Li}_2\text{O}$ однофазны при $n \leq 0,090$. В этой области значений удельное электросопротивление уменьшается по мере увеличения концентрации лития. Дальнейший рост концентрации лития вызывает увеличение удельного электросопротивления, что в основном связано с нарушением однофазности керамики.

Ин-т общ. и неорган. химии АН УССР, Киев

Поступила 11.03.84

УДК 541.49:542.422.25:542.943.7

КООРДИНАЦИЯ ХЛОРЗАМЕЩЕННЫХ АЛКИЛАРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В РЕАКЦИЯХ ЖИДКОФАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ

Н. П. Белоус, Л. К. Дьячек, Н. Н. Калибабчук, Д. Н. Тменов, Ф. Ф. Щербина

В настоящее время довольно распространено предположение о том, что жидкофазное окисление алкилароматических соединений и их производных, катализированное солями кобальта и брома, включает координацию и активирование субстрата и кислорода в сфере катализатора [1—3]. Прямые экспериментальные данные, позволившие бы оценить роль такой координации, практически отсутствуют. Имеются лишь данные [4] о том, что методом ПМР в растворе CCl_4 установлено образование комплекса между фенантреном и ацетилацетонатом кобальта (II) с довольно большим расстоянием между ними.

В данной работе методом ПМР изучено комплексообразование между кобальт-бронидным катализатором и метилароматическими соединениями: *o*-хлортолуолом (OXT), 2,3,6-трихлортолуолом (TXT) и 2-метокси-3,5-дихлортолуолом (MXT). Для исследования готовили раствор ацетата двухвалентного кобальта и бромида натрия (мольное соотношение 1,5 : 1) в уксусной кислоте и полученный раствор смешивали с рассчитанным количеством углеводорода. Измерения проводили на импульсном спектрометре «Bruker WH-90E» с преобразователем Фурье. Точность измерения химических сдвигов составляла 0,01 м. д., температура $\pm 1^\circ$. В качестве внешнего эталона использовали 1 %-ный раствор гексаметилдисилоксана в дейтериобензole. На применение внешнего эталона вводили поправку.

В спектрах ПМР хлорзамещенных толуолов (раствор в CCl_4) имеются линии поглощения, соответствующие протонам метильных групп, ароматического кольца и для MXT также протонам метоксигруппы. При введении в раствор замещенных толуолов уксусной кислоты в спектрах появляются две новые линии, отвечающие протонам метильной и гидроксильной групп кислоты. Добавление в раствор ароматических соединений уксуснокислого раствора катализатора приводит к изменениям в спектрах: наблюдается уширение линий поглощения и