

и тангенса угла наклона находим $\alpha_2 \approx 1,3 \cdot 10^{-6}$ и $\alpha_3 = 6,3 \cdot 10^{-8} \text{ сек}^{-1}$ (25°C). Опыты, проведенные при 20 и 30°C , позволяют оценить $E_3 = 14 \text{ ккал/моль}$. Определить E_2 из-за большой ошибки эксперимента не удается.

Статья полностью депонирована в ВИНТИ за № 964-69 Деп от 25 августа 1969.

Институт химической физики
Академии наук СССР
Москва

Поступила
20.XII.1968

УДК 541.12.038.3:546.12+546.82

О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ НИЗШИХ ГАЛОГЕНИДОВ ТИТАНА, ЦИРКОНИЯ И ГАФНИЯ С КВАРЦЕМ

Л. Д. Поляченко, В. Н. Солин, Г. Н. Новиков, О. Г. Поляченко

Малая скорость установления равновесия диспропорционирования низших галогенидов элементов IV Б подгруппы (десятки и даже сотни часов) требует использования статического метода исследования. В этих условиях существенное значение приобретает вопрос о возможности взаимодействия низших галогенидов с материалом аппаратуры, в качестве которого чаще всего используется кварц или стекло. В литературе этот вопрос не разработан, и в большинстве работ, посвященных синтезу и термодинамическому исследованию низших галогенидов Ti, Zr и Hf, это взаимодействие не учитывается.

Установлено, что диспропорционирование низших хлоридов Ti и Zr в кварцевой аппаратуре сопровождается образованием силицида титана (Ti_5Si_3) и силицида циркония (ZrSi), а также соответственно TiOCl и ZrO_2 . При этом многостадийная гетерогенная реакция дихлоридов титана и циркония с кварцем приводит к очень малой скорости установления равновесия.

В результате образования силицидов равновесие диспропорционирования TiCl_2 и ZrCl_2 резко смещается в сторону их разложения (таблица).

Характеристики процессов диспропорционирования TiCl_2 и ZrCl_2

Процесс	$\lg p_{\text{мм рт. ст.}} = A - B/T$		P, мм рт. ст.
	A	B	
$x/2 [\text{TiCl}_2] \rightleftharpoons (x/2 - 1) [\text{Ti}] + (\text{TiCl}_x)^*$	10,524	10 320	$4 \cdot 10^{-1}$ (664°C)
$2 [\text{TiCl}_2] \rightleftharpoons [\text{Ti}] + (\text{TiCl}_4)$	9,52	10 530	$2 \cdot 10^{-2}$ (664°C)
$19/8 [\text{TiCl}_2] + 3/8 [\text{SiO}_2] \rightleftharpoons \frac{3}{4} [\text{TiOCl}] +$ $+ \frac{1}{8} [\text{Ti}_5\text{Si}_3] + (\text{TiCl}_4)$	10,77	7 390	760 (664°C)
$x/2 [\text{ZrCl}_2] \rightleftharpoons (x/2 - 1) [\text{Zr}] + (\text{ZrCl}_x)^*$	13,635	13 150	$3 \cdot 10^{-2}$ (596°C)
$2 [\text{ZrCl}_2] \rightleftharpoons [\text{Zr}] + (\text{ZrCl}_4)$	11,6 **	12 400 **	$2 \cdot 10^{-3}$ (596°C)
$2 [\text{ZrCl}_2] + \frac{1}{2} [\text{SiO}_2] \rightleftharpoons \frac{1}{2} [\text{ZrSi}] +$ $+ \frac{1}{2} [\text{ZrO}_2] + (\text{ZrCl}_4)$	11,4 **	1 000 **	450 (596°C)***

* В паре присутствуют молекулы MCl , MCl_2 и M_2Cl .

** Расчет по стандартным термодинамическим характеристикам.

*** Приведенная в литературе величина давления, по-видимому, не соответствует равновесию, так как скорость его установления чрезвычайно мала. Расчет показывает, что равновесие последней реакции настолько сильно смещено вправо, что можно говорить о ее практически необратимости.

Приближенные расчеты показывают, что реакция взаимодействия дигалогенидов с кварцем является гораздо более выгодной, чем диспропорционирование с образованием металла, также в случае других дигалогенидов Ti, Zr и Hf. Не исключено, что образование силицидов может иметь место и при разложении некоторых тригалогенидов этих элементов.

Статья полностью депонирована в ВИНТИ за № 850-69 Деп от 17 июля 1969.

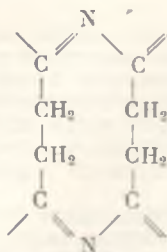
Поступила
24.XI.1968

УДК 541.20

ВЛИЯНИЕ γ -ИЗЛУЧЕНИЯ НА ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ХИМИЧЕСКУЮ СТРУКТУРУ НЕКОТОРЫХ ПОЛИНИТРИЛОВ

Е. И. Маркова, Я. М. Паушкин, Л. С. Полак, Э. Н. Селезнева

В работе исследовали полисукцинонитрил, синтезированный при 673° К



Оказалось, что под воздействием γ -излучения дозой 10^8 рентген его электрические свойства остаются неизменными ($\sigma_{293^\circ \text{K}} = 7,0 \cdot 10^{-6} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, $E = 0,02$), в то время как в полимере, синтезированном при 523° К, под воздействием облучения происходит выделение водорода, увеличение на порядок проводимости и уменьшение энергии активации.

Очевидно, полимер, синтезированный при более высокой температуре, оказывается более «защитым», и его макромолекулы делают устойчивыми к излучению. Радиационно-стабильными оказались полиадипонитрил, полициановая и полвиниленациановая кислоты, полицианамид. Присутствие гидроксильных и аминных групп в исследованных полимерах с системой сопряжения не влияет на их радиационную устойчивость. Измерение температурной зависимости полидинитрилферроцена после облучения не дает воспроизводимых результатов. Полимер делается частично растворимым в диметилформамиде.

Из ИК-спектров видно, как интенсивность полосы в области $1000-1100 \text{ см}^{-1}$, обычно относимой к поглощению свободного циклопентадиенильного кольца, после облучения увеличивается в 2,5 раза. Это свидетельствует о возможности «освобождения» циклопентадиенильного кольца в результате частичной деструкции полимера.

С другой стороны, методом ЯГР было установлено, что до облучения процент «сшивки» полимера равнялся нулю, а после облучения — 35%. Следовательно, под воздействием γ -излучения в полидинитрилферроцене происходят процессы как частичной деструкции, так и сшивки.

Статья полностью депонирована в ВИНТИ за № 956-69 Деп от 25 августа 1969.

Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Толчичева
Москва

Поступила
31.XII.1968