

Член-корреспондент АН БССР В. С. КОМАРОВ,  
Н. П. МАШЕРОВА, А. И. РАТЬКО

## ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ СОВМЕСТНО ОСАЖДЕННЫХ ГИДРООКИСЕЙ $Mg(OH)_2-SnO_2$ И $Fe(OH)_3-Mg(OH)_2$ ПРИ ИХ ГИДРОТЕРМАЛЬНОЙ ОБРАБОТКЕ

Ранее нами (1) на примере соосажденной системы гидроокисей железа и олова показано, что на структуру полученных адсорбентов значительное влияние оказывает соотношение индивидуальных компонентов, их фазовое состояние и условия гидротермальной обработки.

Настоящая работа предпринята с целью дальнейшего развития исследований по выяснению механизма гидротермального модифицирования пористой структуры совместно осажденных двухкомпонентных металлгидроокисных систем.

Исследования проводились на примере совместно осажденных гидроокисей железа и магния, а также гидроокисей магния и олова. Смешанные образцы гидроокисей готовились путем приливания раствора аммиака к растворам смеси хлоридов упомянутых металлов, содержащих от 20 до 80% каждого компонента. Время старения осадков под маточным раствором составляло 3 ч. Полученные гидрогели тщательно отмывались от ионов  $Cl^-$ , после чего подвергались гидротермальной обработке при различных температурах. Время обработки 5 ч.

Адсорбционно-структурные исследования исходных и гидротермально обработанных образцов определены по результатам адсорбции паров четыреххлористого углерода в вакуумной установке, а фазовый состав — рентгенографическим методом. Результаты исследований представлены в таблице и на рисунке.

Анализ данных рентгенофазового исследования показывает, что исходная гидроокись магния представляет собой кристаллическое вещество, которое, согласно электронно-микроскопическим исследованиям (2-4), состоит из пластинок, произвольно упакованных друг относительно друга, так что между ними образуются клино- и шелеобразные поры со средним эффективным радиусом 110—130 Å (таблица).

Гидротермальная обработка гидроокиси магния при 150 и 250 °С приводит к уменьшению ее среднего эффективного радиуса пор соответственно до 87 и 62 Å. Причина таких изменений заключается в том, что в процессе гидротермальной обработки происходит разрушение кристаллитов гидроокиси магния на отдельные пластинки, приводящее в конечном итоге к аморфизации образца. О правомерности данного предположения свидетельствуют результаты рентгенофазового анализа (рисунок, кривые 1—4), а также увеличение удельной поверхности образцов по мере накопления в их составе аморфной фазы с ростом температуры гидротермальной обработки (таблица).

Второй компонент смеси — гидроокись олова — является рентгеноаморфным и обладает мелкопористой структурой (таблица, рисунок). В процессе гидротермальной обработки при температуре 150 °С и выше гидроокись олова переходит в кристаллическую модификацию — касси-

Адсорбционно-структурные характеристики совместно осажденных гидроксидов магния и олова, железа и магния, гидротермально обработанных в течение 5 ч

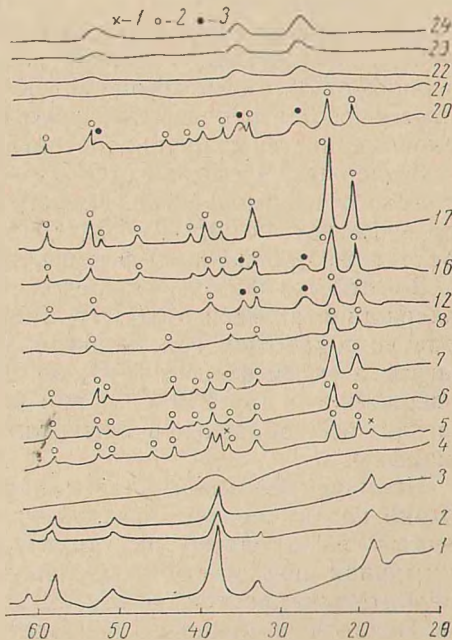
№	Соотношение компонентов в образцах, вес. %		Температура обра- ботки, °С	Сорбционный объем $V_s, \text{см}^3/\text{г}$	Удельная поверх- ность $S, \text{м}^2/\text{г}$		$r_{\text{эф}} = \frac{S}{2V_s}$ , °А	Фазовый состав		Температура обра- ботки, °С	Сорбционный объем $V_s, \text{см}^3/\text{г}$	Удельная поверх- ность $S, \text{м}^2/\text{г}$	$r_{\text{эф}} = \frac{S}{2V_s}$ , °А	Фазовый состав
	Mg(OH) <sub>2</sub>	SnO <sub>2</sub>			удли- тельная	экспери- мент		Fe(OH) <sub>2</sub>	Mg(OH) <sub>2</sub>					
1	100	0	—	0,390	—	44	177	Mg(OH) <sub>2</sub>	0	—	0,115	147	16	аморфный
2	—	—	150	0,286	—	66	87	Mg(OH) <sub>2</sub>	—	150	0,194	116	33	α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
3	—	—	200	0,280	—	100	56	Mg(OH) <sub>2</sub>	—	200	0,136	94	29	α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
4	—	—	250	0,350	—	110	62	аморфный	—	250	0,138	70	39	α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
5	80	20	—	0,258	55	32	161	MgSn(OH) <sub>6</sub> ; Mg(OH) <sub>2</sub>	20	—	0,142	163	17	аморфный
6	—	—	150	0,266	91	39	137	MgSn(OH) <sub>6</sub>	—	150	0,160	143	22	аморфный
7	—	—	200	0,280	117	77	73	MgSn(OH) <sub>6</sub>	—	200	0,185	62	59	с.-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
8	—	—	250	0,364	116	101	72	MgSn(OH) <sub>6</sub>	—	250	0,240	53	90	с.-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
9	60	40	—	0,110	66	28	79	MgSn(OH) <sub>6</sub>	40	—	0,076	65	23	аморфный
10	—	—	150	0,235	115	42	112	MgSn(OH) <sub>6</sub>	—	150	0,208	98	43	аморфный
11	—	—	200	0,317	134	101	63	MgSn(OH) <sub>6</sub>	—	200	0,332	85	78	аморфный
12	—	—	250	0,414	121	90	92	MgSn(OH) <sub>6</sub> ; SnO <sub>2</sub>	—	250	0,315	87	73	с.-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
13	40	60	—	0,232	76	54	86	MgSn(OH) <sub>6</sub>	60	—	0,013	9	28	аморфный
14	—	—	150	0,218	140	44	99	MgSn(OH) <sub>6</sub>	—	150	0,180	70	51	аморфный
15	—	—	200	0,195	151	52	75	MgSn(OH) <sub>6</sub>	—	200	0,268	76	71	аморфный
16	—	—	250	0,208	127	55	76	MgSn(OH) <sub>6</sub> ; SnO <sub>2</sub>	—	250	0,357	114	63	аморфный
17	20	80	—	0,306	87	68	90	MgSn(OH) <sub>6</sub>	80	—	0,019	3	123	аморфный
18	—	—	150	0,300	164	50	120	MgSn(OH) <sub>6</sub>	—	150	0,166	60	55	аморфный
19	—	—	200	0,294	167	60	98	MgSn(OH) <sub>6</sub>	—	200	0,342	79	87	аморфный
20	—	—	250	0,286	132	64	89	MgSn(OH) <sub>6</sub> ; SnO <sub>2</sub>	—	250	0,392	104	75	аморфный
21	0	100	—	0,060	—	98	12	аморфный	100	—	0,402	37	217	Mg(OH) <sub>2</sub>
22	—	—	150	0,126	—	189	13	SnO <sub>2</sub>	—	200	0,223	85	52	Mg(OH) <sub>2</sub>
23	—	—	200	0,208	—	184	23	SnO <sub>2</sub>	—	250	0,374	147	51	аморфный
24	—	—	250	0,345	—	138	50	SnO <sub>2</sub>	—	—	—	—	—	—



терит (рисунок, кривые 21—24). При этом удельная поверхность его изменяется экстремально: увеличивается до 189 м<sup>2</sup>/г при температуре обработки 150 °С, а затем монотонно уменьшается; сорбционный объем, наоборот, с ростом температуры старения непрерывно увеличивается.

Компоненты соосажденных гидроокисей металлов при гидротермальной обработке проявляют взаимное защитное действие, предотвращая или смещая их фазовые переходы в область более высоких температур (5, 6). Помимо этого, не исключено и химическое взаимодействие компонентов смеси с образованием соединения, которое по своим свойствам отличается от свойств исходных компонентов. Так, например, при взаимодействии гидроокисей магния и олова образуется гексагидроксо-станнат магния  $MgSn(OH)_6$ , присутствие которого отмечается на рентгенограммах всех совместно осажденных образцов (рисунок). В связи с этим состав полученного образца в зависимости от соотношения составляющих его компонентов может быть представлен смесью следующих веществ:  $Mg(OH)_2 + MgSn(OH)_6$ ;  $MgSn(OH)_6 + SnO_2$  и  $Mg(OH)_2 + MgSn(OH)_6 + SnO_2$ . Поскольку каждое из данных веществ обладает строго индивидуаль-

Рентгенограммы образцов индивидуальных и соосажденных гидроокисей магния и олова до и после гидротермальной обработки. Номера кривых на рисунке соответствуют номерам образцов в таблице: 1 —  $Mg(OH)_2$ ; 2 —  $MgSn(OH)_6$ ; 3 —  $SnO_2$



ными особенностями, то механизм старения таких смесей при прочих равных условиях представляет сложную систему структурных изменений каждого компонента. Определяющим при этом является компонент, процентное содержание и степень изменения структуры которого преобладают над аналогичными показателями других веществ, входящих в состав смеси. Однако не исключен и такой случай, когда компонент, присутствующий в меньшинстве, но экстремально изменяющий свою структуру, может внести заметный вклад в общую пористость образца.

Гидротермальная обработка смеси совместно осажденных гидроокисей магния и олова при температурах 150 и 200 °С, как видно из рисунка, сопровождается упорядочением кристаллической структуры  $MgSn(OH)_6$ , о чем можно судить по увеличению интенсивности соответствующих линий на рентгенограммах. Более высокая температура обработки (250 °С) вызывает частичное разрушение кристаллической решетки указанного соединения, вследствие чего все образцы, гидротермально обработанные при 250 °С, в состав которых входит 40, 60 и 80% гидроокиси олова, содержат наряду с  $MgSn(OH)_6$  достаточно хорошо окристаллизованную двуокись олова (рисунок, кривые 12, 16, 20).

Изменение адсорбционно-структурных параметров гидротермально обработанных образцов, содержащих в своем составе 60 и 80%  $Mg(OH)_2$ , сопровождается увеличением их удельной поверхности и предельного сорбционного объема пор. Наоборот, у образцов, состав которых обогащен гидроокисью олова, эти характеристики практически не

изменяются, т. е. с увеличением степени окристаллизованности соединения  $MgSn(OH)_6$  и появлением в составе смеси свободной  $SnO_2$  происходит наложение двух эффектов, один из которых связан со структурными изменениями комплексного соединения  $MgSn(OH)_6$ , а второй — с изменениями структуры  $SnO_2$ .

В этой связи следует заметить, что структурные характеристики ( $V$ ,  $S_{уд}$ )  $MgSn(OH)_6$ , судя по данным таблицы, с ростом температуры гидротермальной обработки уменьшаются, а  $SnO_2$ , наоборот, увеличиваются, т. е. структурные потери одного компонента смеси компенсируются другим, вследствие чего результирующий показатель пористости образца не претерпевает заметных изменений.

В отличие от рассмотренной системы, образующей химическое соединение, соосажденные гидроокиси железа и магния представляют собой механическую смесь компонентов, вследствие чего механизм ее гидротермального старения, как следует из таблицы, заметно отличается от закономерностей старения системы  $Mg(OH)_2 - SnO_2$ .

Во-первых, в смеси  $Fe(OH)_3 - Mg(OH)_2$  вследствие отсутствия химического взаимодействия между компонентами присутствуют только два вещества:  $Fe(OH)_3$  и  $Mg(OH)_2$ , гидротермальное старение которых протекает с проявлением фазовых переходов.

Во-вторых, фазовый переход  $Fe(OH)_3$  в  $\alpha-Fe_2O_3$  в зависимости от содержания в смеси  $Mg(OH)_2$  смещается в область более высоких температур обработки. Так, например, при 20%-ном содержании гидроокиси магния в смеси фаза  $\alpha-Fe_2O_3$  обнаруживается при 200 °С, при 40%-ном содержании — при 250 °С, а при 60 и 80%-ном содержании гидроокиси магния все образцы в интервале изученных температур обработки аморфны.

Наличие взаимной защиты компонентов в смеси сказывается не только на температуре фазовых переходов, но и накладывает свой отпечаток на характер их структурных изменений. В результате этого суммарная пористость и удельная поверхность образца, несмотря на сравнительно простой его состав, не является суммой изменения структуры каждого компонента, а представляет более сложную зависимость, обусловленную вследствие задержки фазовых переходов аморфным состоянием компонентов.

Итак, сложность механизма гидротермального старения соосажденных гидроокисей связана с особенностью поведения каждой из них, наличием химического взаимодействия между ними, фазовых переходов и глубины изменения параметров структуры вследствие протекания гидротермальных реакций и т. д. Иными словами, определяется многими факторами, функционально связанными с температурой и условиями гидротермальной обработки.

### Summary

In the paper the influence of hydrothermal treatment on the porous structure and the phase composition of coprecipitated tin — magnesium, iron — magnesium hydroxides of different compositions has been studied. It is found that the mechanism of hydrothermal ageing of the coprecipitated hydroxides is associated with the specific behaviour of each hydroxide, the presence of chemical interaction between them, phase transitions.

### ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Комаров В. С., Машерова Н. П., Ратько А. И. *Вестн АН БССР, сер. хим. наук*, № 4, 1978. <sup>2</sup> Feitknecht W., Studer H. *Kolloid. Z.*, 115, 19, 1940. <sup>3</sup> Marton L. *Appl. Phys.*, 16, 131, 1945. <sup>4</sup> Киселев А. В., Лыгин В. И. *Известия АН СССР, ОХН*, № 3, 412, 1959. <sup>5</sup> Ермоленко Н. Ф., Корунная Г. Г. *Вестн АН БССР, сер. хим. наук*, № 4, 16, 1969. <sup>6</sup> Комаров В. С., Карпничик Е. В. *Вестн АН БССР, сер. хим. наук*, № 6, 18, 1975.