

ности окиси алюминия. Влияния металлов друг на друга не наблюдается. Возможно, это объясняется разной реакционной способностью находящихся в растворе катионов меди и платины, благодаря чему они реагируют с разными активными центрами  $Al_2O_3$ , например с поверхностными кислотными центрами разной силы.

Сделанные выводы относятся к катализаторам, взятым непосредственно после пропитки, еще влажным. В высушенных при комнатной температуре образцах сигналы ЭПР II отсутствуют, и можно говорить о влиянии платины только на ту часть меди, которая ответственна за сигналы I. Заметного влияния здесь тоже не наблюдается. Однако при дальнейшей обработке катализаторов — прокаливании и восстановлении взаимодействии металлов не исключено и, вероятно, им объясняется изменение каталитической активности меди и платины в смешанных катализаторах [6, 7].

### Summary

The ESR absorption of alumina-supported copper-platinum catalysts in the course of impregnation of  $\gamma$ -alumina with aqueous solutions of copper and platinum compounds has been studied. It has been found that platinum does not influence the valency and coordinative state of copper in the prepared catalysts.

### Литература

1. Козлов Н. С., Дмитриева Л. П., Козляк М. И. Весті АН БССР, сер. хім. навук, № 4, 14, 1975.
2. Куска Х., Роджерс М. ЭПР комплексов переходных металлов. М., 1970.
3. Альтшулер С. А., Козырев Б. М. Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп. М., 1972.
4. Козлов Н. С., Дмитриева Л. П., Козляк М. И. Весті АН БССР, сер. хім. навук, № 2, 98, 1976.
5. Жарков Б. Б., Маслянский Г. Н., Антипина Т. В., Решетов В. А., Рубинов А. З., Клименко Т. М. Кинетика и катализ, 15, № 3, 732, 1974.
6. Алчуджан А. А., Асатрян Г. А., Мантикян М. А. Арм. хим. журнал, 24, № 12, 1050, 1971.
7. Томас Г. Промышленные каталитические процессы и эффективные катализаторы. М., 1973.

*Институт физико-органической химии  
АН БССР*

*Поступила в редакцию  
03.01.78*

УДК 541.183.5

*В. С. КОМАРОВ, Н. П. МАШЕРОВА, А. И. РАТЬКО*

### ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ СООСАЖДЕННЫХ ГИДРООКИСЕЙ ЖЕЛЕЗА И ОЛОВА В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ИХ СОСТАВА И УСЛОВИЙ ГИДРОТЕРМАЛЬНОЙ ОБРАБОТКИ

В литературе имеется большое количество работ, посвященных исследованию зависимости структуры различных соосажденных систем гидроокисей металлов от условий их приготовления и термической обработки [1—4].

Изучению процессов гидротермального модифицирования структуры совместно осажденных гидрогелей посвящено сравнительно небольшое число работ [5, 6]. В связи с этим представляло интерес выяснить закономерности механизма гидротермальной обработки соосажденных гидрогелей, представляющих наибольший научный и практический интерес,

тем более что подавляющее большинство катализаторов и носителей активной фазы — сложные многокомпонентные системы.

Для исследования были взяты образцы соосажденных гидроокисей железа и олова следующего состава, вес. %: 1—80 : 20; 2—60 : 40; 3—40 : 60; 4—20 : 80.

Образцы получали путем приливания раствора аммиака к смеси водных растворов солей  $\text{FeCl}_3$  и  $\text{SnCl}_4$  при pH 9 и интенсивном перемешивании. Затем гидрогели тщательно отмывали от ионов  $\text{Cl}^-$ . По данной методике были получены и индивидуальные гидроокиси железа и олова.

Адсорбционно-структурные характеристики соосажденных гидроокисей железа и олова, гидротермально обработанных в течение 5 ч

№ п. п.	Соотношение компонентов в образцах, вес. %		Температура обработки, °C	Сорбционный объем $V_{\text{ад}}$ , см <sup>3</sup> /г	Удельная поверхность $S$ , м <sup>2</sup> /г	$r_{\text{эф}} = \frac{2V}{S \cdot \bar{A}}$
	Fe (OH) <sub>3</sub>	Sn (OH) <sub>4</sub>				
1	100	0	—	0,212	269	16
2			150	0,250	118	42
3			200	0,104	30	69
4			250	0,110	24	92
5	80	20	—	0,192	272	14
6			150	0,220	286	15
7			200	0,245	174	28
8			250	0,416	139	60
9	60	40	—	0,191	273	14
10			150	0,210	269	16
11			200	0,224	162	28
12			250	0,368	132	56
13	40	60	—	0,115	180	13
14			150	0,176	219	16
15			200	0,242	175	28
16			250	0,374	138	54
17	20	80	—	0,076	126	12
18			150	0,112	165	14
19			200	0,220	179	25
20			250	0,269	164	33
21	0	100	—	0,060	98	12
22			150	0,116	193	17
23			200	0,208	184	23
24			250	0,346	138	50

Гидротермальную обработку синтезированных образцов проводили в тефлоновых пробирках при температурах 150, 200 и 250 °C. Время обработки 5 ч. После автоклавирования гели сушили на воздухе при комнатной температуре, а затем в сушильном шкафу при 120 °C в течение 3 ч.

Характеристика как исходных, так и обработанных образцов проводилась методом рентгенографического анализа и путем адсорбции паров  $\text{CCl}_4$  в вакуумной установке. Результаты исследования представлены в таблице и на рис. 1—3.

Данные рентгенографического анализа (рис. 2) свидетельствуют о том, что образец исходной гидроокиси железа (кривая 1) представляет собой аморфное вещество, в то время как гидротермально обработанный представлен  $\alpha$ -окисью железа, имеющей четко выраженное кристаллическое строение (рис. 2, кривые 2—4).

Процесс кристаллизации гидроокиси железа в  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  начинается при 150 °C и непрерывно возрастает с ростом температуры. При этом удельная поверхность гидротермально модифицированной гидроокиси с

ростом степени ее окристаллизованности монотонно уменьшается от 269 м<sup>2</sup>/г у исходного образца до 24 м<sup>2</sup>/г у образца, обработанного при 250 °С.

Механизм кристаллизации гидрогеля, по-видимому, связан с процессом его «внутричастичной коагуляции», сопровождающейся агрегацией и упаковкой частиц гидрогеля в более плотные образования [7, 8]. Температура в данном случае облегчает взаимодействие частиц геля друг с другом вследствие нарушения прочности их гидратных оболочек и ускоряет процесс образования кристаллической фазы.

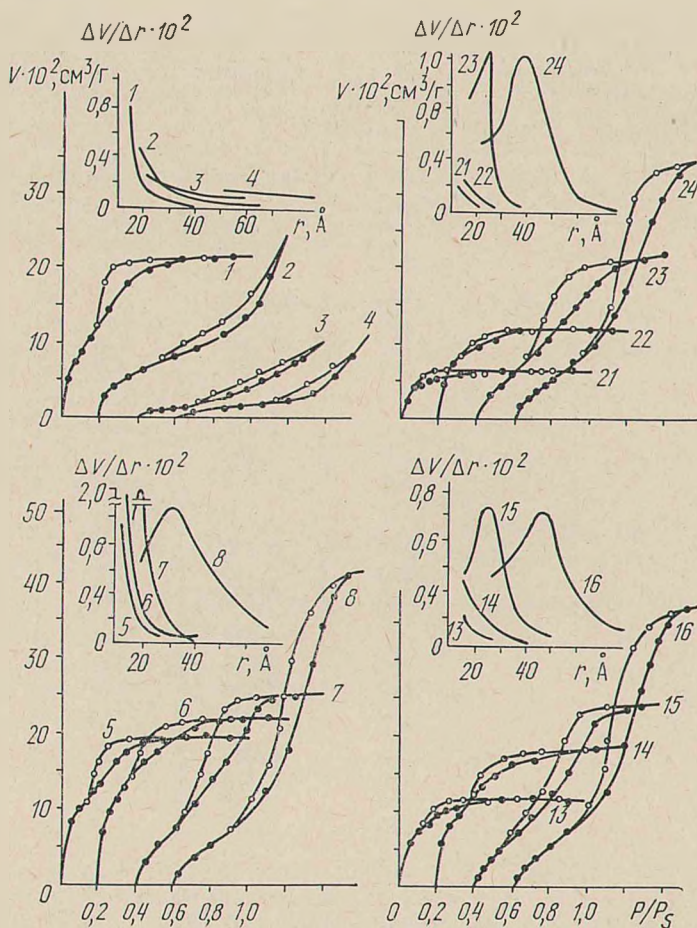


Рис. 1. Изотермы адсорбции паров  $\text{CCl}_4$  и кривые распределения объемов пор по радиусам на образцах индивидуальных и соосажденных гидроокисей железа и олова до и после гидротермальной обработки. Номера кривых соответствуют номерам образцов в таблице

По мере агрегации частиц и роста их размера за счет растворения и переконденсации массы мелких частиц на поверхности более крупных, т. е. когда аморфная часть в составе образца еще сильно преобладает над кристаллической фазой, наблюдается увеличение сорбционной емкости гидротермально обработанного геля. Напротив, с ростом окристаллизованности образца величина его поглощения сильно падает. При этом средний эффективный радиус пор вследствие более резкого сокращения удельной поверхности по сравнению с сокращением сорбционного объема модифицированных образцов непрерывно увеличивается (таблица).

Второй компонент смеси — гидроокись олова практически рентгеноаморфна (рис. 2, кривая 21). Гидротермальная обработка ее при 150—250 °С сопровождается резким увеличением сорбционного объема. Удельная поверхность при этом проходит через максимум, лежащий в области 150 °С. Причина таких изменений структуры аморфной гидроокиси олова связана с наличием фазовых превращений, сопровождающихся кристаллизацией вещества и образованием при температуре 200 °С касситерита (рис. 2, кривые 22, 23). Рост удельной поверхности SnO<sub>2</sub>, гидроокись которой была гидротермально обработана, обусловлен соотношением скоростей образования центров кристаллизации и роста на них кристаллов. При невысокой температуре, г. е. в начале процесса, скорость образования зародышей кристаллизации выше, чем рост кристаллов, в результате чего образуется множество мелких кристалликов, за счет которых увеличивается удельная поверхность образца. С повышением температуры гидротермальной обработки процесс кристаллизации гидроге-

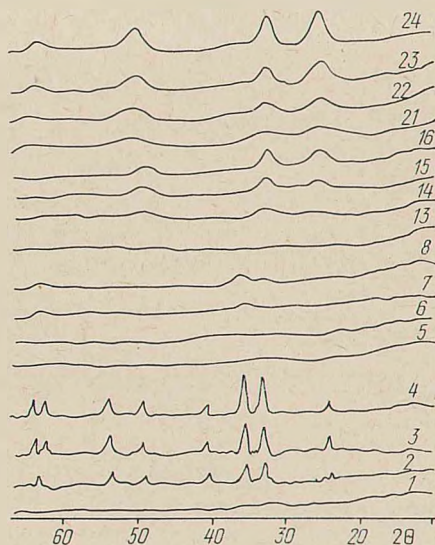


Рис. 2. Рентгенограммы образцов индивидуальных и соосажденных гидроокисей железа и олова до и после гидротермальной обработки. Номера кривых соответствуют номерам образцов в таблице

ля переходит в стадию перераспределения массы вещества между его частицами, вследствие чего исчезают мелкие кристаллы, растут более крупные, сокращается величина удельной поверхности, увеличиваются сорбционный объем и средний эффективный радиус пор. При этом заметные изменения происходят и в структуре образцов. Так, если структура исходной и обработанной при 150 °С гидроокиси олова является мелкопористой со слабо выраженной областью капиллярной конденсации, то изотермы адсорбции образцов, обработанных при 200—250 °С, имеют хорошо выраженную область гистерезиса в достаточно большом интервале относительных давлений (рис. 1, кривые 21—24). Это свидетельствует о том, что с ростом температуры обработки происходит перестройка скелета образца путем замены мелких элементов его структуры на более крупные. Результат этого — увеличение объема переходных пор.

Все исходные препараты совместно осажденных гидроокисей железа и олова рентгеноаморфны (рис. 2, кривые 5, 13) и обладают отличительными особенностями по сравнению с индивидуальными гидроокисями. Так, если исходные гидроокиси начинают кристаллизоваться в гидротермальных условиях уже при 150 °С, а при 250 °С представляют собой хорошо окристаллизованные вещества, то картина гидротермальной обработки соосажденных гидроокисей резко изменяется. Все смешанные образцы, обработанные при 150 °С, рентгеноаморфны и лишь слабые рефлексы  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> наблюдаются у образцов, содержащих 60 и 80 вес. % Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, гидротермально обработанных при температуре 250 °С.

Повышенная устойчивость смешанных образцов к кристаллизации обусловлена, с одной стороны, эффектом взаимной защиты, препятствующей кристаллизации компонентов смеси, а с другой — отсутствием в них способности к изоморфному замещению друг друга в кристаллах.

Поскольку в системах, содержащих 60 и 80 вес. %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , отсутствуют фазовые превращения, то в условиях их гидротермальной обработки при 150—200 °С быстро протекают процессы, сопровождающиеся уменьшением свободной поверхностной энергии системы, приводящие ее к термодинамически более устойчивому состоянию. Иными словами, в данных условиях обработки формируется пористая структура, которая по своему характеру не является суммой структур индивидуальных компонентов, входящих в состав смеси, а представляет собой результат их синергического действия, усиливающего общий эффект (рис. 3).

По мере увеличения в смеси количества двуокиси олова характер ее структурных превращений несколько изменяется. Так, например, образец

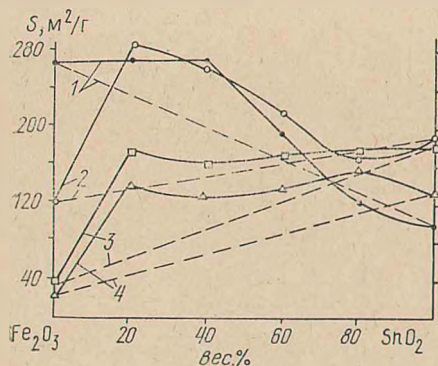


Рис. 3. Изменение величины удельной поверхности в зависимости от соотношения компонентов и температуры гидротермальной обработки в системе соосажденных гидроокисей железа и олова: 1 — исходные образцы, 2 — образцы, обработанные гидротермально при 150 °С, 3 — 200, 4 — при 250 °С

состава 40%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  : 60%  $\text{SnO}_2$  рентгеноаморфен, тогда как гидротермально обработанный при 150 °С содержит касситерит, количество которого увеличивается с ростом температуры. Гидроокись железа в данном случае, т. е. когда число частиц гидроокиси олова, контактирующих друг с другом, больше, чем с частицами гидроокиси железа, не оказывает заметного ингибирующего действия на кристаллизационный процесс. Поэтому в структуре образца указанного состава происходят фазовые превращения, которые, как уже упоминалось, способствуют росту удельной поверхности (таблица). С повышением температуры до 200 и 250 °С удельная поверхность начинает постепенно уменьшаться и равна соответственно 175 и 138 м<sup>2</sup>/г.

При 20 вес. % гидроокиси железа в образце влияние ее на кристаллизационный процесс гидроокиси олова минимально. Иными словами, если  $\text{SnO}_2$  выполняет свою защитную функцию по отношению к  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  при 20 вес. % в смеси, то защитное действие гидроокиси железа на образование касситерита заметно лишь при содержании 40—60 вес. %.

Анализ полученных результатов свидетельствует о том, что характер изменения удельной поверхности и сорбционного объема изученных образцов в зависимости от их состава не является простой суммой изменений свойств отдельных компонентов. Расчеты показывают, что удельная поверхность смешанных адсорбентов во всех случаях проходит выше аддитивной кривой. При этом наибольшие положительные отклонения избыточной удельной поверхности наблюдаются у образцов, состав которых обогащен окислами железа, и, наоборот, по мере обогащения состава смеси окисью олова удельная поверхность падает, а в некоторых случаях проходит ниже аддитивной кривой. Подобная картина наблюдается и в характере изменения сорбционных объемов изученных образцов.

Причина таких изменений обусловлена, с одной стороны, высоким стабилизирующим действием гидроокиси олова на структуру гидроокиси железа, а с другой — наличием кристаллизационных процессов, протекающих в смеси, и влиянием кристаллической фазы на параметры структуры синтезируемых пористых тел.

В заключение отметим, что изучение механизма гидротермального старения сложных систем — одна из главных задач, решение которой откроет широкий путь для синтеза стабильных катализаторов и носителей активной фазы.

### Summary

Adsorption and X-ray characteristics of samples of co-precipitated iron and tin hydroxides before and after their hydrothermal treatment have been studied. It is shown that the hydrothermal treatment of the individual hydroxides leads to their crystallization with formation of the corresponding oxides, while crystallization of the co-precipitated samples, as a result of mutual protection of the components, is observed at a higher temperature.

### Литература

1. Ермоленко Н. Ф., Корунная Г. Г. Весті АН БССР, сер. хім. навук, № 5, 95, 1968.
2. Ермоленко Н. Ф., Каратаева Т. П. ДАН БССР, 9, № 11, 725, 1965.
3. Комаров В. С., Карпинчик Е. В., Эфрос М. Д. Весті АН БССР, сер. хім. навук, № 6, 32, 1974.
4. Чалый В. П., Макарова З. Я. Укр. хім. ж., 38, № 2, 154, 1972.
5. Ермоленко Н. Ф., Корунная Г. Г. Весті АН БССР, сер. хім. навук, № 4, 16, 1969.
6. Комаров В. С., Карпинчик Е. В. Весті АН БССР, сер. хім. навук, № 6, 18, 1975.
7. Чертов В. М., Зеленцов В. И. Укр. хім. ж., 38, 996, 1972.
8. Зеленцов В. И., Чертов В. М. Кол. ж., 36, вып. 4, 779, 1974.

*Институт общей и неорганической химии  
АН БССР*

*Поступила в редакцию  
08.02.78*

*УДК 541.182.02*

*В. С. КОМАРОВ, Н. И. ВЕЛИЧКО, И. Б. ДУБНИЦКАЯ*

## ВЛИЯНИЕ МАГНИТНОЙ ОБРАБОТКИ РАСТВОРОВ НА СТРУКТУРУ ПОЛУЧАЕМЫХ АДСОРБЕНТОВ

В предыдущей работе [1] нами было изучено влияние магнитной обработки раствора хлорного железа на структуру получаемых гелей и характер ее изменения в зависимости от концентрации раствора и напряженности магнитного поля.

Учитывая, что электрическое поле растворенных ионов более или менее искажает тетраэдрическое расположение молекул воды, поскольку взаимодействие ион — вода значительно отличается от взаимодействия вода — вода, представляло интерес изучить поведение различных катионов в магнитном поле и их влияние на структуру воды и структуру получаемых адсорбентов.

Для исследования были взяты растворы хлоридов меди, кобальта, никеля, которые после омагничивания в поле различной напряженности ( $H$ ) обрабатывались раствором гидроокиси натрия. Полученный гель отмывался от солей, высушивался при комнатной температуре, а затем в сушильном шкафу при 120 °С, после чего в вакуумной установке определялись его адсорбционно-структурные параметры. Результаты исследования представлены на рис. 1, 2 и в таблице.

Из рис. 1 видно, что величина избыточной сорбции, выраженная в процентах, как и в случае железа, проходит через максимум. При этом наибольшее отклонение сорбционной емкости от величины сорбции исходного образца наблюдается в разбавленных растворах. С увеличением концентрации соли в растворе максимум уменьшается. Отличие состоит лишь в том, что положение сорбционных максимумов на оси абсцисс для