

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

ВЛИЯНИЕ ГИДРОТЕРМАЛЬНОЙ ОБРАБОТКИ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ТРЕХКОМПОНЕНТНОЙ СМЕСИ ГИДРООКИСЕЙ ЖЕЛЕЗА, ОЛОВА И МАГНИЯ

Проведенное ранее (1, 2) исследование влияния гидротермального модифицирования на пористую структуру и фазовое состояние соосажденных систем гидроокисей магния и железа, олова и магния показало, что изменения, происходящие с образцами при их гидротермальной обработке, не являются простой суммой изменений структуры индивидуальных веществ, а носят сложный характер.

С целью более детального выяснения этого вопроса интересно было изучить влияние гидротермальных условий на структуру системы, содержащей три компонента, и провести сравнительный анализ полученных данных со структурой бинарных систем.

Для исследования были синтезированы образцы соосажденных гидроокисей железа, олова и магния при следующих соотношениях компонентов: 80% $\text{Fe}(\text{OH})_3$: 10% $\text{Mg}(\text{OH})_2$: 10% SnO_2 ; 60% $\text{Fe}(\text{OH})_3$: 20% $\text{Mg}(\text{OH})_2$: 20% SnO_2 ; 40% $\text{Fe}(\text{OH})_3$: 30% $\text{Mg}(\text{OH})_2$: 30% SnO_2 и 20% $\text{Fe}(\text{OH})_3$: 40% $\text{Mg}(\text{OH})_2$: 40% SnO_2 . Все образцы гидроокисей получали соосаждением из смеси 1%-ных растворов хлоридов соответствующих металлов раствором щелочи. Полученные гидрогели отмывали от ионов Cl^- и подвергали гидротермальной обработке в течение 5 ч при температурах 150, 200 и 250 °С.

Структура исходных и гидротермально модифицированных образцов исследовалась нами методом адсорбции паров CCl_4 в вакуумной установке с пружинно-кварцевыми весами. Фазовый состав образцов определен по данным рентгенографических исследований. Полученные результаты представлены в таблице и на рис. 1 и 2.

Анализ данных таблицы показывает, что индивидуальные гидроокиси железа и олова представляют собой аморфные мелкопористые вещества со средними эффективными радиусами пор 14 и 12 Å соответственно. Наоборот, гидротермальная обработка их вызывает кристаллизацию, сопровождающуюся образованием α -окиси железа. Эти результаты подтверждаются данными дифференциального термического анализа (рис. 2). Так, например, на термограмме исходной гидроокиси железа можно выделить широкий эндотермический эффект с минимумом при 160 °С и экзотермический эффект с максимумом при 360 °С. Первый из них связан с удалением физически адсорбированной воды и частичным разложением аморфной гидроокиси железа, второй обусловлен кристаллизацией окиси железа. У образцов, гидротермально модифицированных при 150 °С, эндозэффект становится значительно уже. При повышении температуры гидротермальной обработки до 250 °С, как видно из рис. 2, на дериватограммах образцов отсутствуют какие бы то ни было эффекты, что указывает на образование хорошо окристаллизованной безводной окиси железа. Анализ термограмм исходной и гидротермально обработанной гидроокиси олова также свидетельствует о превраще-

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

№	Соотношение компонентов в образцах, мас. % Fe(OH) ₃ :Mg(OH) ₂ : :SnO ₂	Температура обработки, °С	Сорбционный объем V _с , см ³ /г	Удельная поверхность S, м ² /г	$r_{эф} = \frac{2V_s}{S \cdot \Delta}$	Фазовый состав
1	100:0:0	—	0,146	203	14	аморфный
2		150	0,246	192	26	аморфный
3		200	0,230	62	74	α-Fe ₂ O ₃
4		250	0,148	33	90	α-Fe ₂ O ₃
5	80:10:10	—	0,154	192	16	аморфный
6		150	0,203	247	16	аморфный
7		200	0,360	236	30	аморфный
8		250	0,440	170	52	аморфный
9	60:20:20	—	0,118	198	12	аморфный
10		150	0,270	294	18	аморфный
11		200	0,439	209	42	аморфный
12		250	0,538	172	62	аморфный
13	40:30:40	—	0,114	139	16	MgSn(OH) ₆
14		150	0,258	147	35	MgSn(OH) ₆
15		200	0,444	154	58	MgSn(OH) ₆ ; SnO ₂
16		250	0,550	92	119	SnO ₂
17	20:40:40	—	0,130	135	19	MgSn(OH) ₆
18		150	0,210	85	49	MgSn(OH) ₆
19		200	0,415	81	102	MgSn(OH) ₆
20		250	0,500	112	89	SnO ₂
21	0:100:0	—	0,420	50	168	Mg(OH) ₂
22		150	0,310	62	100	Mg(OH) ₂
23		200	0,300	94	64	Mg(OH) ₂
24		250	0,380	108	70	аморфный
25	0:0:100	—	0,060	98	12	аморфный
26		150	0,134	198	14	SnO ₂
27		200	0,319	184	35	SnO ₂
28		250	0,508	141	72	SnO ₂

нии аморфной гидроокиси олова в кристаллическую модификацию.

Структурные параметры гидроокисей железа и олова в процессе гидротермальной обработки изменяются по-разному: если в случае гидроокиси железа величина удельной поверхности по мере роста температуры постепенно уменьшается, а сорбционный объем проходит через максимум, то в случае гидроокиси олова, наоборот, удельная поверхность проходит через максимум при температуре 150° С, а сорбционный объем, как видно из таблицы, непрерывно увеличивается в изученном интервале температур.

Исходный образец гидроокиси магния имеет крупнопористую структуру со средним эффективным радиусом пор 168 Å. В процессе гидротермальной обработки кристаллическая структура гидроокиси магния разупорядочивается (таблица), что сопровождается постепенным увеличением удельной поверхности и уменьшением среднего эффективного радиуса пор. О разрушении кристаллической решетки гидроокиси магния можно также судить по данным дериватографических исследований (рис. 2). Из дериватограмм исходного и гидротермально обработанных образцов видно, что при одинаковой навеске образца увеличивается размытость и уменьшается интенсивность эндозффектов.

Таким образом, из приведенных данных очевидно, что каждая гидроокись в гидротермальных условиях проявляет индивидуальные особенности, сказывающиеся на параметрах их структуры и фазовом составе. Все это накладывает отпечаток на структуру и свойства веществ, полученных путем совместного осаждения указанных гидроокисей. Так, например, присутствие в соосажденной системе небольшого количества гидроокисей магния и олова (по 10—20%) приводит к тому, что получаемый продукт рентгеноаморфен. Причем рентгеноаморфность образ-

ца сохраняется и после его гидротермальной обработки в интервале 150—250 °С. Кроме того, присутствие указанных компонентов оказывает существенное влияние и на характер изменения величины удельной поверхности полученных образцов при их гидротермальной обработке.

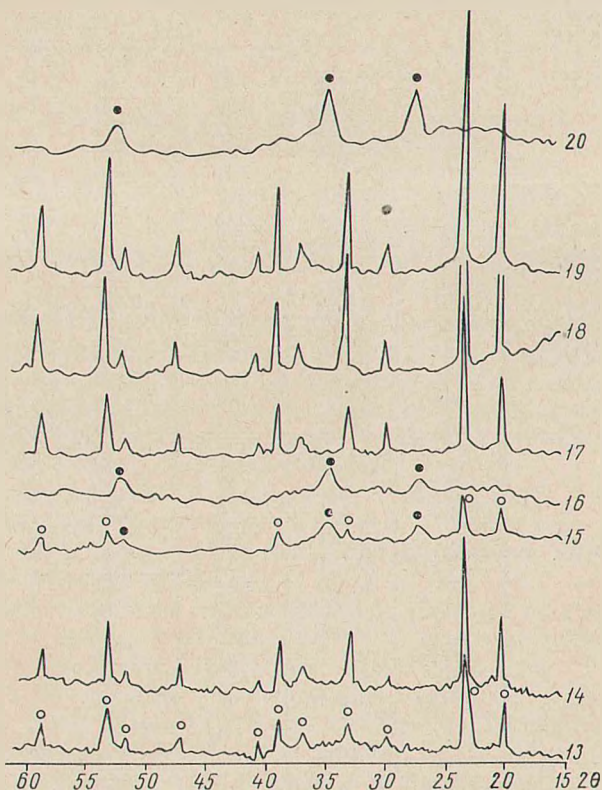


Рис. 1. Рентгенограммы сосаженных гидроокисей железа, магния и олова до и после их гидротермальной обработки. Номера кривых на рисунке соответствуют номерам образцов в таблице. ○— $\text{HgSO}(\text{OH})_6$; ● — SnO_2

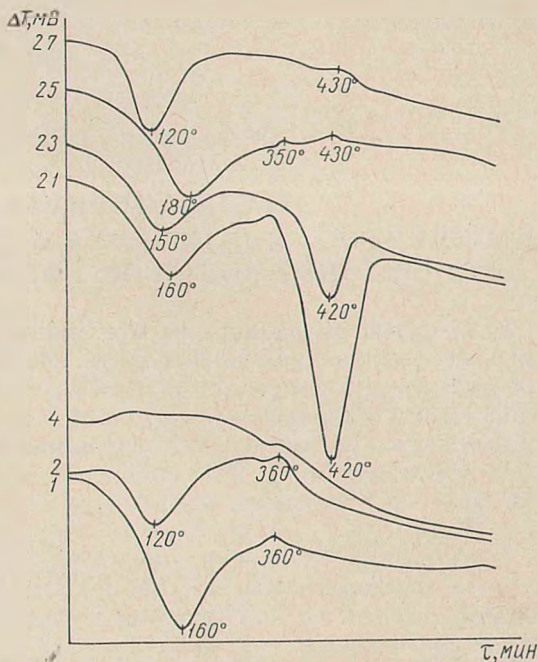
Так, если у исходного сосаженного образца удельная поверхность близка к удельной поверхности немодифицированной гидроокиси железа, то у гидротермально обработанных образцов при температурах 150—250 °С она значительно выше $S_{\text{уд}}$ индивидуальной гидроокиси железа, обработанной при этих же температурах (таблица). Такой характер изменения удельной поверхности, по-видимому, связан со взаимной защитой частиц сосаженного геля, предотвращающей или замедляющей процессы перераспределения вещества дисперсной фазы и их кристаллизацию. В результате этого величина удельной поверхности гидротермально модифицированных образцов выше, чем у индивидуальных гидроокисей.

С уменьшением содержания в изучаемой тройной системе гидроокиси железа до 40% и соответственно с увеличением гидроокисей магния и олова до 30% каждый получаемый образец системы характеризуется наличием на его рентгенограмме рефлексов, принадлежащих химическому соединению — гексагидроксостаннату магния $\text{Mg Sn}(\text{OH})_6$ (3). При этом следует отметить, что если в случае бинарной смеси гидроокисей магния и олова указанное химическое соединение образуется во всем интервале изменения ее составов (1), то в тройной системе данное соединение начинает образовываться лишь при соотношении компонентов 40% $\text{Fe}(\text{OH})_3$: 30% $\text{Mg}(\text{OH})_2$: 30% SnO_2 . Однако степень окристаллизованности данного соединения, как видно из приведенных рент-

тенограмм (рис. 1), невысокая, вследствие чего его влияние на величину удельной поверхности образца проявляется не столь существенно. С ростом содержания в реакционной смеси гидроокиси магния и олова и соответственно с уменьшением гидроокиси железа окристаллизованность соединения $MgSn(OH)_6$ заметно увеличивается, в результате чего удельная поверхность получаемого адсорбента падает до минимального значения.

Одной из вероятных причин, ответственных за такой характер изменения удельной поверхности, является снижение защитной функции гидроокиси железа, эффективность действия которой симбатна ее концентрации в реакционной смеси.

Рис. 2. Кривые ДТА индивидуальных гидроокисей железа, олова и магния до и после их гидротермальной обработки. Номера кривых на рисунке соответствуют номерам образцов в таблице



При более высокой температуре гидротермальной обработки ($250^\circ C$) образца происходит разрушение данного химического соединения с образованием кристаллической двуокиси олова и аморфной гидроокиси магния. Аналогичная картина превращения $MgSn(OH)_6$ наблюдалась и в бинарной смеси $Mg(OH)_2-SnO_2$ (1).

Величины сорбционной емкости и среднего эффективного радиуса пор независимо от состава образца увеличиваются с ростом температуры гидротермальной обработки.

Итак, отличительная особенность действия гидротермальной обработки на тройную систему состоит в том, что присутствие третьего компонента, не вступающего в химическое взаимодействие с двумя другими и с соединением, которое они образуют, оказывает стабилизирующее действие, предотвращая их взаимодействие друг с другом или смещая его в область более высоких концентраций реагирующих веществ. Помимо этого, наличие в смеси инертного компонента способствует формированию адсорбентов и катализаторов с высокими адсорбционно-структурными параметрами.

Summary

The effect of hydrothermal treatment on the structure and properties of iron, tin and magnesium hydroxides coprecipitated in different ratios is studied.

It is shown that depending on the proportion of the hydroxides the mixed adsorbent structure is determined by the mutual protective effect of the components and by the formation of the chemical compound $MgSn(OH)_6$.

Литература

- ¹ Комаров В. С., Машерова Н. П., Ратько А. И. ДАН БССР, 22, № 9, 817, 1978. ² Комаров В. С., Машерова Н. П., Ратько А. И. Весті АН БССР, сер. хім. наук, № 4, 22, 1978. ³ Strunz H., Contag B. Acta Cryst., 13, № 8, 601, 1960.