

Math-Net.Ru

Общероссийский математический портал

Г. М. Жаброва, М. Д. Сеницына, С. З. Рогинский,
Применение эманационного метода к исследова-
нию катализаторов. Топохимическое разложение
карбонатов и гидроокисей магния и цинка,
Докл. АН СССР, 1957, том 117, номер 2, 255–258

<https://www.mathnet.ru/dan22507>

Использование Общероссийского математического портала Math-Net.Ru подразумевает, что вы прочитали и согласны с пользова-
тельской соглашением

<https://www.mathnet.ru/rus/agreement>

Параметры загрузки:

IP: 18.97.14.85

18 мая 2025 г., 19:59:31



Г. М. ЖАБРОВА, М. Д. СИНИЦЫНА и член-корреспондент АН СССР
С. З. РОГИНСКИЙ

ПРИМЕНЕНИЕ ЭМАНАЦИОННОГО МЕТОДА К ИССЛЕДОВАНИЮ КАТАЛИЗАТОРОВ

ТОПОХИМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ КАРБОНАТОВ И ГИДРООКСЕЙ МАГНИЯ И ЦИНКА

Каталитическая активность твердых тел теснейшим образом связана с дефектами структуры их кристаллических решеток. Число и характер этих дефектов, возникающих во время генезиса катализаторов, определяется глубоким механизмом и микрохимией топахимических стадий приготовления. Эти процессы, тесно связанные с перемещениями отдельных атомов и групп в решетке твердого тела и на его поверхности, часто ускользают от обычных физических и химических методов исследования. Представлялось перспективным применить для их изучения метод эманирования, предложенный еще Коловрат-Червинским (1). В работах Хана, Старика, Циенса и многих других была показана возможность обнаруживать с помощью этого метода скрытые фазовые и химические превращения твердых тел, а также изменения подвижности атомов их решетки, удельной поверхности и пористости (2-5).

Отдельные системы, изучавшиеся с помощью эманационного метода, представляют интерес для катализа, однако, по-видимому, до сих пор этот метод в каталитических исследованиях не применялся. Мы решили восполнить этот пробел, используя измерения эманирующей способности для изучения топахимических стадий приготовления окисных катализаторов и превращений, претерпеваемых последними во время работы.

Из трех изотопов радия (Ra, ThX, AcX), генерирующих используемые в эманационном методе изотопы 86-го элемента, нами применялся Ra 226, в виде азотнокислого раствора с концентрацией $3 \cdot 10^{-9}$ г/мл. Исходный раствор содержал в качестве носителя барий. Концентрация азотнокислого бария в растворе была равна 0,1 г/мл.

Для последующих измерений эманации (Rn) оказалось удобным вводить $6-7 \cdot 10^{-9}$ г Ra на 1 г осажденных гидрооксидов или карбонатов.

Методика измерений выделяющейся эманации и подготовительных операций была заимствована из работ И. Е. Старика с сотрудниками (5). Количество эманации измерялось с помощью электрометра СГ-1 М.

Как показали специальные опыты, изучаемые нами топахимические процессы можно прерывать в любой момент времени с последующим возвращением к той же точке на кинетической кривой. Поэтому измерение ксэффицента эманирования образцов карбонатов и гидрооксидов на различных стадиях превращения проводилось после остановки процесса охлаждением. Накопление радона и измерение на электрометре производилось при комнатной температуре.

Гидрооксиды магния и цинка получались осаждением из концентрированных растворов азотнокислых солей концентрированным раствором едкого натра при температуре 40°. Осаждение проводилось при непрерывном перемешивании. После осаждения осадки гидрооксидов магния и цинка тщательно отмывались от примесей электролитов многократной декантацией. Карбонат магния получался осаждением при комнатной темпера-

туре концентрированного раствора азотнокислого магния концентрированным раствором карбоната натрия, насыщенным углекислотой. Полученный основной карбонат карбонизировался при пропускании тока осушенного углекислого газа при температуре 150° до постоянного веса. Содержание углекислоты в полученном таким путем препарате соответствовало нормальному карбонату.

Карбонат цинка приготовлялся осаждением при перемешивании из концентрированного раствора азотнокислого цинка, охлажденного до 5° концентрированным раствором бикарбоната натрия, предварительно насыщенным углекислотой. Во всех случаях в растворы азотнокислых солей магния и цинка перед осаждением добавлялся вышеупомянутый раствор азотнокислого радия с сопутствующим азотнокислым барием.

Как выяснилось, гидроокиси магния и цинка захватывают около 50% вводимого радия, но более 90% захваченного количества удаляется при промывке осадков, уменьшая захват радия до 2—5 вес. % от исходного. В этом отношении карбонаты выгодно отличаются от гидроокисей, так как, захватывая те же 50—60% от введенного радия, они полностью

удерживают это количество при промывании. В результате захват радия карбонатами примерно в 10—20 раз больше, чем гидроокисями при одинаковом количестве введенного радия. При таких коэффициентах захвата, с учетом различий в атомных весах бария и магния, содержание $Ba(OH)_2$ в гидроокиси магния составляло ниже 0,4 ат. %, содержание $BaCO_3$ в карбонате магния 4—8 ат. %. Процесс разложения карбонатов и гидроокисей проводился в вакуумной установке при давлении $5 \cdot 10^{-2}$ мм. Перед разложением образцы тренировались для удаления гигроскопической влаги. Глубина превращения

Таблица 1

Значения коэффициента эманирования при переходе от гидроокисей и карбонатов к окислам

Соединение	$K_{\text{эман}}$, %	Темп. прокаливания, °C	Продолж. прокаливания, час.
Гидроокись магния → окись магния	2—3 10—12	550	2
Основной карбонат магния → нормальный карбонат магния	8—9 1—2	150	4
Нормальный карбонат магния → окись магния	1—2 2—5	450	2
Гидроокись цинка → окись цинка	20—25 2—3	550	2
Нормальный карбонат цинка → окись цинка	80—85 4—5	450	2

определялась по взвешиванию образцов. Для ряда образцов определялась величина удельной поверхности посредством измерения адсорбции паров *n*-гептана по Б. Э. Т. При изучении зависимости коэффициента эманирования от температуры прокаливания гидроокиси магния было установлено, как и в работе Фрике и Фейхтнера (6), что максимум изменения коэффициента эманирования приходится на температуру 400°.

В табл. 1 приведены значения коэффициента эманирования, наблюдаемые при переходе от гидроокисей и карбонатов к соответствующим окислам при прокаливании. Из полученных данных можно заключить, что коэффициент эманирования при этих переходах значительно изменяется.

Величина эманлирующей способности зависит также от температуры прокаливания. Для магния нами было определено изменение эманлирующей способности при последовательном переходе в ряду: гидроокись магния — основной карбонат — нормальный карбонат — окись магния. Коэффициент эманирования максимален для основного карбоната и падает при переходе к нормальному карбонату, что может быть следствием уменьшения удельной поверхности последнего (от 25 м²/г до 10 м²/г). Для цинка сходный ряд не включал основного карбоната. Эманлирующая способность гидроокиси и карбоната цинка падает при переходе к окиси соответствующего металла. Данные, приведенные в табл. 1, указывают на значительное влияние топохимических процессов на эманлирующую спо-

способность изучаемых систем. Непрерывное изменение коэффициента эманирования в ходе топохимического процесса разложения карбонатов и гидроокисей могло бы дать характеристику тонких структурных превращений, совершающихся на различных стадиях процесса. Измерения удельной поверхности серии образцов гидроокисей и карбонатов на различных стадиях превращения позволяют учесть влияние на эманлирующую способность величины поверхности.

Зависимость эманлирующей способности и удельной поверхности от процента превращения карбонатов и гидроокисей магния и цинка графически представлена на рис. 1—2.

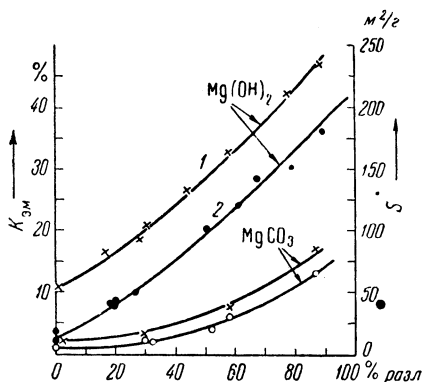


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость коэффициента эманирования (2, 4) и удельной поверхности (1, 3) от глубины превращения гидроокиси магния и карбоната магния

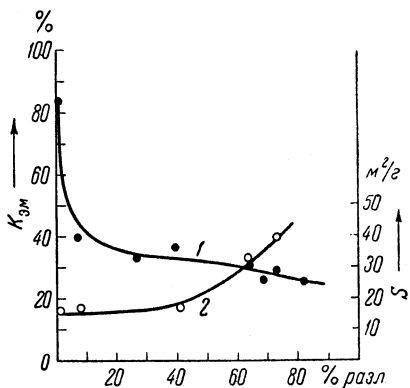


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость коэффициента эманирования (1) и удельной поверхности (2) от глубины разложения карбоната цинка

Как следует из рис. 1, при дегидратации гидроокиси магния при температуре 320° имеет место увеличение коэффициента эманирования с ростом процента превращения. Одновременно наблюдается и увеличение удельной поверхности. Кривые зависимости коэффициента эманирования и удельной поверхности от процента превращения симбатны. В конце процесса дегидратации (92% превращения) коэффициент эманирования изменяется в 20 раз, величина удельной поверхности — в 5 раз.

Аналогичный характер имеют зависимости эманлирующей способности и величины удельной поверхности карбоната магния (рис. 1, 3 и 4) от процента его разложения при $T = 370^\circ$. И в этом случае имеет место резкое увеличение коэффициента эманирования — в 9,3 раза при 80% разложения карбоната. Удельная поверхность при этом увеличивается в 8,5 раза.

Иную картину можно наблюдать при разложении карбоната цинка и дегидратации гидроокиси цинка. Как следует из рис. 2, при разложении карбоната цинка происходит падение эманлирующей способности с глубиной превращения с одновременным ростом величины удельной поверхности. Таким образом, в этом случае ход кривых, характеризующих зависимость коэффициента эманирования и величины удельной поверхности от глубины превращения топохимического процесса, является антибатным. Аналогичная, но более слабая зависимость наблюдается также для гидроокиси цинка. На рис. 3 графически представлено соотношение между изменениями эманлирующей способности и удельной поверхности в ходе топохимического процесса для трех изученных нами систем. Как следует из этого рисунка, зависимость коэффициента эманирования от величины удельной поверхности в процессе дегидратации гидроокиси магния имеет линейный характер. Аналогичный характер имеет зависимость коэффициента эманирования от величины удельной поверхности при разложении карбоната магния.

Результаты проведенных измерений по изменению эманулирующей способности и величины удельной поверхности показали наличие существенных изменений структуры гидроокисей и карбонатов магния и цинка в ходе топохимического процесса их разложения.

Симбатный ход кривых, характеризующих изменения коэффициента эманирования и величины удельной поверхности с глубиной превращения

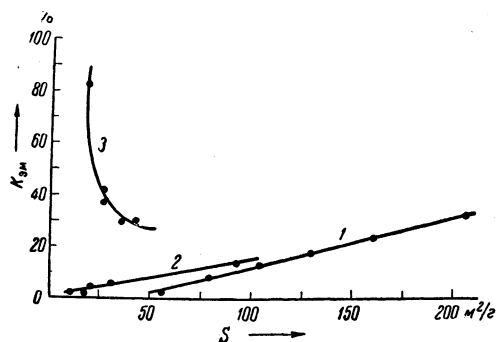


Рис. 3. Зависимость эманулирующей способности от величины удельной поверхности при одинаковой глубине превращения для карбоната (2) и гидроокиси (1) магния и карбоната цинка (3)

процесса разложения гидроокиси и карбоната магния, так же как и линейная зависимость коэффициента эманирования от величины удельной поверхности, показывают, что основным фактором, определяющим коэффициент эманирования во время изучавшихся топохимических процессов, является изменение удельной поверхности. Линейная зависимость между изменением коэффициента эманирования и величиной удельной поверхности в ходе топохимического процесса, по всей вероятности, свидетельствует об образовании твердых растворов карбонатов магния, бария и радия, получающихся при их осаждении. Это предположение также подкрепляется данными о близости кристаллохимической структуры карбонатов магния и бария (7) и, вероятно, радия. Что же касается гидроокисей магния, бария и радия, то в виду малого содержания последних возможен также случай образования твердого раствора или микрогетерогенного распределения их между зернами гидроокиси магния. В случае карбоната и гидроокиси цинка, видимо, имеет место иной исходных соединений, можно предположить сорбционный характер за-тип захвата радия. Учитывая очень высокий коэффициент эманирования хвата радия, который в виде карбоната или гидроокиси наносится на поверхность исходной твердой фазы при осаждении.

Уменьшение коэффициента эманирования с ростом величины удельной поверхности при топохимическом разложении соединений цинка можно было бы объяснить эффектом проникновения радия в глубь твердой фазы, затрудняющим выделение радона. Аналогичное явление отмечал Отто Хан (2) для радия при нагревании азотнокислых солей бария и свинца. Таким образом, необычная зависимость — уменьшение эманулирующей способности с ростом величины удельной поверхности, в данном случае, может быть, вызывается вторичными эффектами диффузии радия в образующуюся окись цинка, или обволакиванием окисью цинка соединений радия и бария. Нам кажется, что дальнейшее применение эманационного метода к изучению топохимических стадий приготовления катализаторов может вскрыть ряд новых закономерностей. В этой связи интересен новый метод, разработанный Йехом (8).

Авторы считают своим приятным долгом выразить благодарность члену-корреспонденту АН СССР И. Е. Старика и О. С. Меликовой за консультации и методическую помощь.

Институт физической химии
Академии наук СССР

Поступило
21 VI 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- 1 Л. С. Коловрат-Червинский, Тр. радиевой экспед. Росс. Акад. наук, № 9—10 (1918). 2 О. Нahn, Applied Radiochemistry, 1936; J. Chem. Soc., 259, 2 (1949). 3 G. P. Hüttig, H. Wörl, H. H. Weitzer, Zs. anorg. u. allgem. Chem., 283, 1—6, 207 (1956). 4 K. Zimens, Zs. phys. Chem., A. 191, 1 (1949). 5 Сборн. практ. работ по радиохимии, под ред. И. Е. Старика, А. Н. Мурина, А. П. Ратнера, Л., 1956. 6 R. Fricke, Ch. Feichtner, Ber, 71, 131 (1938). 7 Б. Ф. Ормонт, Структура неорганических веществ, М.—Л., 1950. 8 C. Iech, Nature, 178, 1343 (1956).