

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Е. Н. НИКИТИН

**ПРИМЕНЕНИЕ СОРБЦИОННОГО МЕТОДА К ИССЛЕДОВАНИЮ
ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ДВУОКИСИ ЦИРКОНИЯ С ОКИСЛАМИ
КАЛЬЦИЯ И МАГНИЯ**

(Представлено академиком М. М. Дубининым 4 XII 1953)

В настоящей работе сделана попытка применить для изучения реакций в твердом состоянии сорбционный метод исследования. Высокая точность сорбционных измерений позволяет детально изучать поверхность и пористую структуру реагирующих порошков. Объектом для изучения реакций в твердом состоянии были избраны окислы ZrO_2 , CaO и MgO .

В случае механической смеси, полученной простым смешением двух порошков, сорбционная способность аддитивно складывается из соответствующих сорбционных способностей компонентов (2). Аддитивность сорбционных свойств механических смесей вытекает из способа их приготовления, при котором раздельно полученные осадки прокаливаются при различных температурах, после чего смешиваются в определенном соотношении. При смешении наблюдается лишь незначительное изменение структуры крупных и отчасти переходных пор, в то время как структура тонких пор остается неизменной (3). Аддитивность сорбционных свойств механических смесей, составленных из раздельных прокаленных окислов, была во всех случаях подтверждена нами экспериментально. Если такую смесь дополнительно прокалить при той температуре, при которой ранее прокаливались чистые компоненты, то при благоприятных обстоятельствах окислы могли химически взаимодействовать. В таком случае сорбционная способность рассматриваемой смеси обнаруживала отклонение от аддитивности.

Излагаемый в дальнейшем экспериментальный материал будет касаться смесей последнего типа, т. е. состоящих из окислов, предварительно прокаленных при температуре T с последующим смешением их в равномолекулярном отношении и повторным прокаливанием смеси при той же температуре T . Во всех случаях прокаливание длилось 1 час.

Сорбционные свойства прокаленных окислов циркония, кальция и магния, а также их равномолекулярных смесей были описаны ранее (4-6). Целью настоящей работы является показать те температурные интервалы, в пределах которых сорбционная способность смеси обнаруживает отклонение от аддитивности, вызванное химическим взаимодействием окислов в твердом состоянии.

Измерения сорбционной способности препаратов, прокаленных ниже 800° , производились весовым методом при помощи пружинных кварцевых весов. Препараты, прокаленные при более высоких температурах, настолько утрачивали свою сорбционную активность, что для измерения их сорбционной способности потребовалось применение более чувстви-

тельного объемного метода (7). В качестве сорбируемого пара использовались пары этилового спирта.

На рис. 1 представлена температурная зависимость величины удельной поверхности (вычисленная по «методу точки В») окислов циркония, кальция, а также их равномолекулярных смесей. Эта зависимость для ZrO_2 и CaO передается кривыми с отчетливыми максимумами при температуре

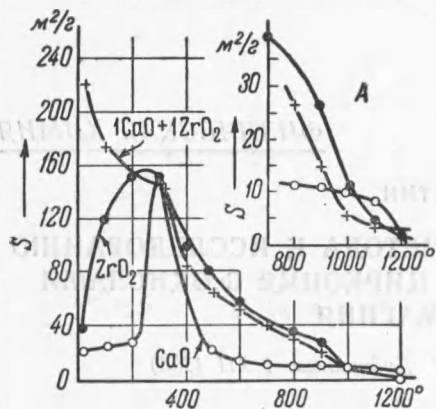


Рис. 1. Влияние предварительной термической обработки на величину удельной поверхности двуокиси циркония, окиси кальция и смеси $1 ZrO_2 + 1 CaO$

удельной поверхности смеси и суммы удельных поверхностей входящих в ее состав окислов, выраженная в процентах. Разность эта положительна в интервале температур $20-300^\circ$, близка к нулю при температурах $300-900^\circ$ и отрицательна при температурах $900-1200^\circ$. Характерно, что значительное отклонение от аддитивности наблюдалось при 1000° , как известно, при этой температуре двуокись циркония претерпевает полиморфное превращение (8), что сопровождается повышением реакционной способности.

При переходе к еще более высоким температурам, порядка $1000-1200^\circ$, разница в удельных поверхностях смеси и окислов становится меньше. Это явление легко объяснимо, так как реагирующие смеси составлялись из окислов, которые однажды порознь были прокалены. Предварительное прокаливание выше 1000° вызывало быструю дезактивацию окислов вследствие сокращения их удельных поверхностей. При 1200° удельная поверхность как окислов, так и смеси была соизмерима с поверхностью порожней ампулки для сорбента, поэтому дальнейшие измерения были прекращены.

Обращаясь снова к рис. 2, приходим к заключению, что в интервале температур $20-300^\circ$ смесь гидроокисей обладает поверхностью, значительно превышающей поверхность любого из компонентов. Обширный экспериментальный материал, накопленный при исследовании катализаторов, дает основание полагать, что повышенная сорбционная активность связана с образованием некоторого промежуточного химического соединения. В состав этого соединения входит вода, так как гидроокиси циркония и кальция вступают в промежуточное химическое соединение без разложения их на окислы и воду. При нагревании, с потерей воды это соединение распадается, и при температуре $300-400^\circ$, когда в ос-

тате термического разложения гидроокисей в вакууме. Характерно, что эта же зависимость для смеси $1ZrO_2 + 1CaO$ передается нисходящей кривой, монотонно приближающейся к оси абсцисс. Так как точность графика (рис. 1) меньше, чем точность эксперимента при определении удельной поверхности препарата при помощи объемного метода, кривая удельной поверхности на рис. 1 A нанесена в увеличенном масштабе.

На рис. 2 представлено отклонение от аддитивности, которое обнаруживает величина удельной поверхности смеси в сравнении с суммой удельных поверхностей окислов циркония и кальция. По оси абсцисс отложена температура прокаливания, по оси ординат — разность

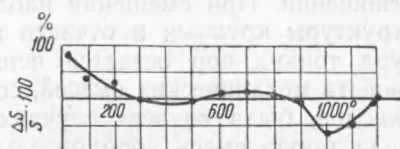


Рис. 2. Отклонение от правила аддитивности удельной поверхности смеси $1 ZrO_2 + 1 CaO$ в %

новном заканчивается процесс дегидратации, распад заканчивается. Препарат при этой температуре состоит из механической смеси окислов, сорбционная способность которой аддитивна.

В интервале температур 300—900° наблюдалась аддитивность сорбционных свойств. Очевидно, окислы находились здесь в виде механической смеси, в противном случае образование химического соединения сопровождалось бы ощутимыми изменениями величины поверхности.

В принципе аналогичные результаты были получены для равномолекулярных смесей окислов циркония и магния. На рис. 3 представлено отклонение от аддитивности, которое обнаруживает величина удельной поверхности смеси в сравнении с суммой удельных поверхностей окислов циркония и магния. Анализ приведенного экспериментального материала приводит к тем же выводам, которые были сделаны ранее. Кратко повторяя сказанное, следует отметить, что гидроокиси циркония и магния, повидимому, вступают в промежуточное химическое соединение, которое выше 300° разлагается с образованием механической смеси окислов. При дальнейшем повышении температуры взаимодействие окислов циркония и магния наблюдалось выше температуры полиморфного превращения двуокиси циркония, т. е. выше 1000°.

Взаимодействие окислов в твердом состоянии выше 1000°, отмеченное сорбционным методом, было подтверждено результатами химического (9) и рентгеноструктурного (10) анализов, согласно которым двуокись циркония с окисью кальция образует цирконат состава CaZrO_3 , а взаимодействие двуокиси циркония с окисью магния приводит к образованию твердого раствора переменного состава.

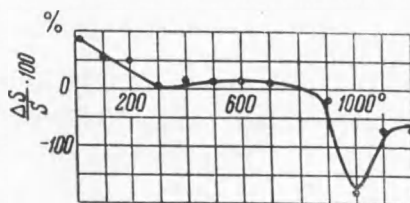


Рис. 3. Отклонение от правила аддитивности удельной поверхности смеси $1 \text{ ZrO}_2 + 1 \text{ MgO}$ в %

Институт химии силикатов
Академии наук СССР

Поступило
4 XII 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ J. A. Hedvall, Einführung in die Festkörperchemie, 1952. ² С. Брунауэр, Адсорбция газов и паров, 1, 1948. ³ А. В. Киселев, Усп. хим., 14, в. 5, 365 (1945). ⁴ Е. Н. Никитин, ДАН, 89, № 6, 1053 (1953). ⁵ Е. Н. Никитин, ДАН, 90, № 4, 591 (1953). ⁶ Е. Н. Никитин, ДАН, 92, № 3, 617 (1953). ⁷ Е. Н. Никитин, Изв. АН СССР, ОХН, № 4, 628 (1953). ⁸ W. J. Baldwin, Chem. Eng. Progress, 805 (Nov. 1948). ⁹ Э. К. Келер, Н. А. Година, Огнеупоры, № 9, 416 (1953). ¹⁰ P. Duwez, J. Am. Cer. Soc., 35, 107 (1952).