

Наблюдаемые повые рефлексы фазы Pd—Cu в дифракционной картине образца 0,1% Pd—50 ат. % Cu/Al₂O₃, а также появление больших скоплений металла на микрофотограмме показывает, что в случае больших количеств меди (Pd : Cu = 1 : 1) взаимодействие палладия с медью происходит в большей степени. Дезактивирующее влияние такого взаимодействия будет большим и должно привести к падению каталитической активности, что и наблюдается в самом деле [1].

ԱԼՅՈՒՄԻՆԻ ՕՔՍԻԴԻ ՎՐԱ ՆՍՏԵՑՎԱԾ ՊԱԼԱԴԻՈՒՄ ԵՎ ՊԱԼԱԴԻՈՒՄ-ՊՂԻՆԶ ԿԱՏԱԼԻԶԱՏՈՐՆԵՐԻ ԷԼԵԿՏՐՈՆՈՄԻԿՐՈՍԿՈՊԻԿ ԱՆԱԼԻԶԸ

Ա. Շ. ԴՐԻԳՈՐՅԱՆ, Վ. Բ. ԻՍՐԱԵԼՅԱՆ, Ա. Մ. ՀԱՅԿԱԶՅԱՆ և Ն. Վ. ՄԱԼԻԱՆ

Ցույց է տրված, որ 0,1% Pd—Cu/Al₂O₃ կատալիզատորներում մետաղները կրողի մակերեսին գոյութուն ունեն բյուրեղային առաջացումների ձևով: Սկզբնական փոքր քանակների դեպքում պղինձը նստում է կրողի մակերեսին հիմնականում պալադիումից անջատ: Պղինձի մեծ քանակների դեպքում մետաղները նստում են նաև համատեղ և փոխազդում միմյանց հետ: Ստացված սոլյալները բացատրում են 0,1% Pd—Cu/Al₂O₃ կատալիզատորների ակտիվության փոփոխման նախորդ դիտված օրինաչափությունները:

ELECTRON MICROSCOPE ANALYSIS OF PALLADIUM AND PALLADIUM-COPPER CATALYSTS ON ALUMINA

A. Sh. GRIGORIAN, V. R. ISRAELIAN, A. M. AYKAZIAN and N. V. MAILIAN

It has been shown that in 0,1% Pd—Cu/Al₂O₃ catalysts metals exist on the surface of the supporter in a crystalline state. When minor amounts are present copper is mainly deposited separately from palladium, while in the case of larger amounts of copper the metals are deposited simultaneously and interact with one another.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Ш. Григорян, А. М. Айказян, Е. Т. Кристостурян, Арм. хим. ж., 33, 811 (1980).
2. В. И. Михеев, Рентгенометрический определитель минералов, Госгеолтехиздат, 1957.
3. А. Ш. Григорян, Арм. хим. ж., 34, 199 (1981).

Армянский химический журнал, т. 36, № 7, стр. 433—437 (1983 г.)

УДК 546.47+546.86+546.16

**ИЗУЧЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ В СИСТЕМЕ
ZnF₂—SbF₃—(HF+H₂O) ПРИ 25°С**

А. А. ШАХНАЗАРЯН, Г. Р. МХИТАРЯН, Г. С. ПАНОСЯН и Г. Г. БАБАЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 13 XI 1981

Методом растворимости исследована система ZnF₂—SbF₃—(HF+H₂O) при 25°. Установлено образование химического соединения состава Zn[SbF₄]₂·6H₂O. Опре-

делены концентрационные интервалы насыщенных растворов выделенных соединений. Проведено их кристаллооптическое и термографическое исследование.

Рис. 4, табл. 1, библиографические ссылки 8.

Среди различных соединений сурьмы большой научный и практический интерес представляют ее фториды. Несмотря на это, фториды сурьмы мало изучены. Известны работы, посвященные синтезу различных фторантимонатов одновалентных металлов [1—3].

Ранее была исследована растворимость в системах $MF-SbF_3-(HF+H_2O)$ ($M=K, Rb, Cs$) [4—5]. Выделен ряд фторантимонатов щелочных металлов различного состава и изучены их некоторые физико-химические свойства. В литературе о взаимодействии фторидов двухвалентных металлов с фторидом сурьмы нет никаких сведений.

В настоящем сообщении приводятся результаты исследования растворимости в системе $ZnF_2-SbF_3-(HF+H_2O)$ при $25^\circ C$. Для исследования системы применяли фториды цинка и сурьмы, полученные растворением карбоната цинка и оксида сурьмы (III) в плавиковой кислоте (х. ч.) с последующим испарением избытка HF. Состав синтезированных исходных солей устанавливали, определяя содержание в них цинка и фтора и соответственно сурьмы и фтора. По анализу воздушно-сухие образцы отвечали составу $ZnF_2 \cdot 4H_2O$ и SbF_3 . Опыты по изучению растворимости проводили в полиэтиленовых сосудах. Известно, что фторид сурьмы (III) склонен к гидролизу, поэтому с целью подавления гидролиза система была изучена в $\sim 2\%$ растворе плавиковой кислоты. Растворимость фторида цинка при этих условиях значительно повышается по сравнению с литературными данными [2].

Исследования проводили в широком диапазоне концентраций компонентов. В некоторых точках системы из-за высокой растворимости фторида сурьмы применяли метод изотермического испарения. После выпадения твердой фазы смеси перемешивали в термостате при 25° до установления равновесия. Выяснилось, что равновесие создается в течение 4—6 ч, в зависимости от концентрации фтористой сурьмы. В равновесных растворах определяли цинк—комплексометрически [6], сурьму—броматометрически [7], фтор—методом отгонки [8]. Состав твердой фазы устанавливали как химическим, так и графическим методами. Результаты приведены в табл. и на рис. 1. Растворимость фторида цинка, по нашим данным, равна 2,1%, а фторида сурьмы—83,1%.

Как видно из приведенных данных, прибавление незначительных количеств фтористой сурьмы к раствору фторида цинка приводит к повышению растворимости последнего (от 2,1 до 16%). На этом участке кривой растворимости кристаллизуется твердая фаза состава $ZnF_2 \cdot 4H_2O$. При дальнейшем прибавлении фтористой сурьмы концентрация фторида цинка в растворе понижается до 4,5%, при этом появляется вторая ветвь на изотерме растворимости, отвечающая образованию тетрафторантимоната цинка $Zn[SbF_4]_2 \cdot 6H_2O$. Точке совместной кристаллизации $ZnF_2 \cdot 4H_2O$ и $Zn[SbF_4]_2 \cdot 6H_2O$ отвечает насыщенный раствор состава 16,1% ZnF_2 и 49% SbF_3 . Соединение $Zn[SbF_4]_2 \cdot 6H_2O$ существует при концентрации SbF_3 в насыщенном растворе от 49 до 72,5%. Выше этой концентрации выделяется безводный фторид сурьмы.

Эвтонической точке соединения $Zn[SbF_4]_2 \cdot 6H_2O$ и SbF_3 соответствует 4,5% ZnF_2 и 72,5% SbF_3 . Выделенные соединения резко отличаются внешним видом.

$ZnF_2 \cdot 4H_2O$ — бесцветные, призматические кристаллы, $N_g = 1,461$; $N_p = 1,446$, $Zn[SbF_4]_2 \cdot 6H_2O$ — бесцветные, игольчатые кристаллы, неправильной таблитчатой формы, $N_g = 1,528$; $N_p = 1,486$ (рис. 2).

Для образцов нового соединения $Zn[SbF_4]_2 \cdot 6H_2O$, отжатого под прессом, найдено масс. %: ZnF_2 17,9; SbF_3 62,85; H_2O 19,15. Вычислено масс. %: ZnF_2 18,1; SbF_3 62,90; H_2O 19,0.

Таблица

Растворимость в системе $ZnF_2-SbF_3-(HF + H_2O)$ при 25°; $HF=2$ масс. %

| Состав жидкой фазы, масс. % | | Состав остатка, масс. % | | Твердая фаза |
|-----------------------------|---------|-------------------------|---------|---|
| ZnF_2 | SbF_3 | ZnF_2 | SbF_3 | |
| 2,1 | — | — | — | $ZnF_2 \cdot 4H_2O$ |
| 4,8 | 7,9 | 57,6 | 0,4 | " " |
| 5,6 | 10,9 | 57,5 | 0,7 | " " |
| 6,1 | 14,1 | 51,5 | 2,6 | " " |
| 6,7 | 19,3 | 53,1 | 2,6 | " " |
| 9,4 | 26,2 | 52,1 | 3,9 | " " |
| 12,7 | 36,6 | 55,0 | 2,4 | " " |
| 13,4 | 40,6 | 53,5 | 4,7 | " " |
| 13,7 | 44,8 | 51,3 | 8,3 | " " |
| 16,1 | 48,9 | 23,7 | 51,5 | $ZnF_2 \cdot 4H_2O + Zn[SbF_4]_2 \cdot 6H_2O$ |
| 14,6 | 50,1 | 17,5 | 61,3 | $Zn[SbF_4]_2 \cdot 6H_2O$ |
| 12,5 | 52,6 | 17,6 | 62,4 | " " |
| 11,7 | 53,9 | 17,4 | 62,7 | " " |
| 10,4 | 56,6 | 16,7 | 62,5 | " " |
| 8,1 | 60,8 | 15,8 | 63,1 | " " |
| 6,4 | 65,1 | 17,3 | 62,9 | " " |
| 5,8 | 68,4 | 15,1 | 64,5 | " " |
| 4,5 | 72,5 | 5,8 | 82,2 | $Zn[SbF_4]_2 \cdot 6H_2O + SbF_3$ |
| 3,2 | 74,1 | 0,4 | 98,2 | SbF_3 |
| — | 83,1 | — | — | " |

Полученное соединение в воде растворяется конгруэнтно, а при нагревании гидролизуеться.

С целью изучения процесса термического разложения были сняты кривые нагревания соединения на воздухе. Из литературных данных известно, что трифторид сурьмы плавится при 292° и кипит при 319°. На дериватограмме $ZnF_2 \cdot 4H_2O$ (рис. 3) имеется один эндотермический эффект при 140°, один экзотермический при 860°. Расшифровка показала, что при 140° происходит удаление четырех молекул воды с образованием ZnF_2 , превращающегося в интервале 550—860° в оксид цинка. Этот процесс на дифференциальной кривой выражен нечетко.

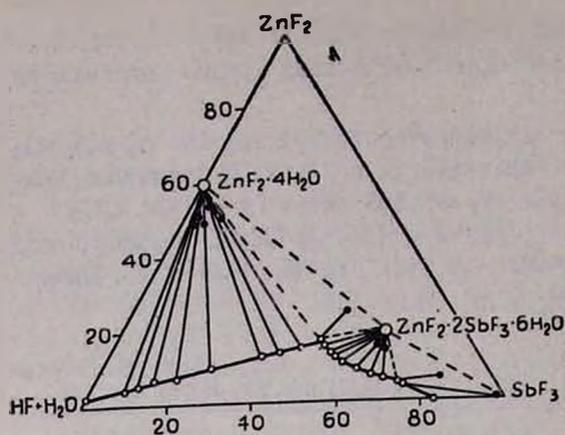


Рис. 1. Диаграмма растворимости системы $ZnF_2-SbF_3-(HF + H_2O)$ при $25^\circ C$.



Рис. 2. Микрофотография кристаллов $Zn[SbF_4]_2 \cdot 6H_2O$.

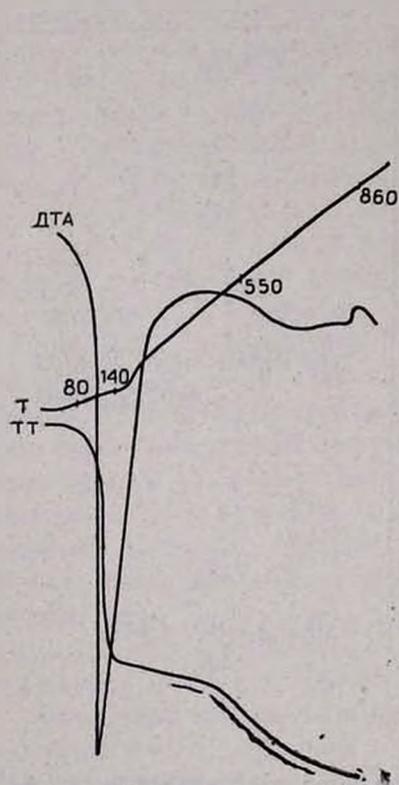


Рис. 3. Дериватограмма $ZnF_2 \cdot 4H_2O$.

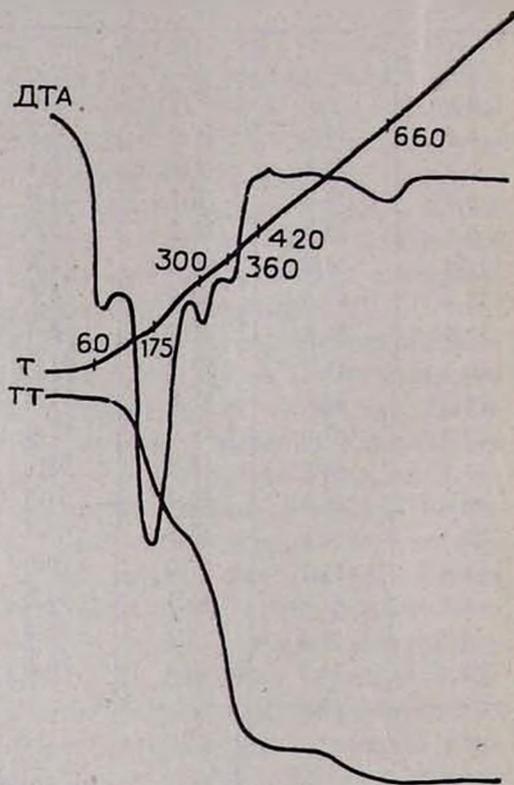


Рис. 4. Дериватограмма $Zn[SbF_4]_2 \cdot 6H_2O$.

Экзотермический эффект при 860° , по-видимому, связан с кристаллизацией ZnO , т. к. при прокаливании фторида цинка до 900° образуется ZnO . На дериватограмме $Zn[SbF_4]_2 \cdot 6H_2O$ (рис. 4) наблюдается пять эндотермических эффектов: при 60° —растворение в кристаллизационной воде, 175° —разложение с испарением воды, 300° —плавление образовавшегося SbF_3 . Остальные эффекты, вероятно, связаны с испаре-

нием и пиролизом фторидов, которые заканчиваются при 660°. Анализ остатка, полученного прокаливанием $Zn[SbF_4]_2 \cdot 6H_2O$ при 850°, показал, что он соответствует формуле $3ZnO \cdot Sb_2O_3$.

ԼՈՒՅԵԼԻՈՒԹՅԱՆ ՈՒՍՈՒՄԵԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ $ZnF_2-SbF_5-(HF + H_2O)$
ՀԱՄԱԿԱՐԳՈՒՄ 25°-ում

Ա. Հ. ՇԱԽՆԱԶԱՐԻԱՆ, Գ. Ռ. ՄԽԻՐԱՐԻԱՆ, Գ. Ս. ՓԱՆՈՍՅԱՆ Ե Հ. Գ. ԲԱԲԱՅԱՆ

Լուծելիության մեթոդով ուսումնասիրվել է $ZnF_2-SbF_5-(HF + H_2O)$ համակարգը 25°-ում: Հաստատվել է $Zn[SbF_4]_2 \cdot 6H_2O$ քիմիական միացության առաջացումը: Որոշվել են անջատված միացությունների հագեցած լուծույթների կոնցենտրացիոն մարգերը: Կատարվել է նրանց թերմոգրաֆիկ ուսումնասիրությունը:

A STUDY OF THE SYSTEM $ZnF_2-SbF_5-(HF + H_2O)$ AT 25°C
BY A SOLUBILITY METHOD

A. A. SHAKHNAZARIAN, G. R. MKHITARIAN, G. S. PANOSSIAN
and G. G. BABAYAN

The system $ZnF_2-SbF_5-(HF + H_2O)$ has been studied at 25° by a solubility method. The formation of the chemical compound $Zn(SbF_4)_2 \cdot 6H_2O$ has been established. The intervals of the solution concentrations of the isolated compounds have been determined and their thermographic study has been carried out.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Hans von Helmholtz, Z. anorg. Chem., 115, 3 (1893).
2. И. Г. Русс, Химия фтора и его неорганические соединения, Госхимиздат, М., 1956.
3. Ю. Я. Харитонов, Р. Л. Давидович, В. И. Костин, Л. А. Земнухова, В. И. Сергиенко, ЖНХ, 17, 1316 (1972).
4. Г. В. Зими́на, Л. А. Садохин, О. В. Карчевская, В. Е. Ллющев, ЖНХ, 20, 239 (1975).
5. Е. В. Зими́на, Л. А. Садохина, В. Е. Ллющев, ЖНХ, 21, 1369 (1976).
6. Г. Ш. Шварценбах, Комплексонометрическое титрование, Изд. «Химия», М., 1970.
7. И. М. Кольтоф, Р. Белчер, В. А. Стенгер, Дж. Матсуяма, Объемный анализ, т. 3, Госхимиздат, М., 1961.
8. И. М. Кольтоф, В. А. Стенгер, Объемный анализ, т. 2, Госхимиздат, М.-Л., 1952.