

ՋԵՐԾԱՔԻՄԻԱԿԱՆ ՄՇԱԿԾԱՆ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՀԵՅԶ ՆՈՅԵՄԲԵՐՅԱՆԻ
ՇՐՋԱՆԻ ՀԱՆՔԱՎԱՅՐԻ ՑԵՆՏՆԵՐԻ ԵՎ Pd/ՑԵՆՏ ԿԱՏԱԼԻԶԱՏՈՐՆԵՐԻ
ԱԿՏԻՎՈՒԹՅԱՆ ՎՐԱ

Ա. Ա. ԳՅՈՒԼԶԱԴԻԱՆ, Ա. Շ. ԳՐԻԳՈՐԻԱՆ, Գ. Ս. ՀԱՅՐԱՊԵՏՅԱՆ և Ա. Ծ. ՀԱՅԿԱԶԻԱՆ

Գտնված է ցեալիտների թթվային և հաշորդող ջերմային մշակման ուս-
ցիոնալ ուժիմ, որը հանգեցնում է նրանց տեսակարար մակերեսի խիստ մե-
ծացմանը և Pd/ցեալիտ կատալիզատորի ակտիվության մեծացմանը: Ցույց է
տրված, որ օդի միջավայրում Pd/ցեալիտ կատալիզատորների ջերմային մշա-
կումը խիստ մեծացնում է նրանց ակտիվությունը:

THE INFLUENCE OF THERMOCHEMICAL PROCESSING OF
NOYEMBERIAN ORE DEPOSIT ZEOLITES AND Pd/ZEOLITE
CATALYSTS ON THEIR ACTIVITY

A. A. GUYLZADIAN, A. Sh. GRIRORIAN, G. S. HAYRAPETIAN
and A. M. HAYKAZIAN

The optimum of conditions of acid and subsequent thermal pro-
cessing of zeolites leading to sharp increase of specific surface area, as
well as activity of Pd (0,2%) /zeolite catalysts have been found. Spe-
cific activity of catalysts thus obtained is superior to Pd/SiO₂ catalysts.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Гюльзадян А. А., Айказян А. М., Григорян А. Ш., Давтян И. А. — Арм. хим. ж., 1983, т. 36, № 3, с. 146.
2. Самойлов В. М., Рябов А. Н. — Кин. и кат., 1978, т. 19, № 1, с. 250.
3. Алчуджан А. А., Мантикян М. А. — ЖФХ, 1959, т. 33, № 4, с. 780.
4. Брек Д. — Цеолитовые молекулярные сита. М., Мир, 1976, с. 153.
5. Григорян А. Ш., Айказян А. М., Кристостурян Е. Т. — Арм. хим. ж., 1980, т. 33, № 4, с. 278.
6. Григорян А. Ш., Айказян А. М. — Арм. хим. ж., 1981, т. 34, № 7, с. 533.

Армянский химический журнал, т. 42, № 7, стр. 446—450 (1989 г.)

УДК 535.37:666.112.6

НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА СТЕКОЛ МАГНИЕВОБОРАТНОЙ
СИСТЕМЫ, СОДЕРЖАЩЕЙ ФТОРИДЫ

Е. В. КУМКУМАДЖЯН, Н. Б. КНЯЗЯН и К. А. КОСТАНЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 3 II 1988

Исследованы некоторые свойства фторсодержащих боратных систем. Показано, что свойства стекол изменяются в зависимости от ионного радиуса вводимого со-
фтором катнона. Сделаны предположения о встраивании фтора в каркас сетки
стекла.

Рис. 3, табл. 1, библи. ссылок 4.

Известно, что введение фтора в оксидные стеклообразующие системы способствует расширению границ стеклообразования и получению стекол с оригинальными свойствами. Данные о некоторых физико-химических свойствах стекол системы $\text{MgB}_2\text{O}_4\text{—BaF}_2\text{—}0,6\text{CaF}_2\text{—}0,4\text{AlF}_3$ приведены в работе [1]. В продолжение исследований фторсодержащих магниевоборатных стекол нами изучены области стеклообразования и свойства стекол псевдобинарных систем $\text{MgB}_2\text{O}_4\text{—RF}_2$ ($R\text{—Mg, Ca, Sr, Ba}$). Количественное изучение влияния фтора на свойства стекол осложнено летучестью фтористых компонентов. Использование предварительно синтезированного MgB_2O_4 позволило снизить потери при стеклообразовании до 0,8 масс.%, обусловленные селективным улетучиванием фтора в виде BF_3 и HF . Данные по химическому анализу показали высокий остаточный процент фтора в стеклах: потери фтора были соизмеримы с точностью его аналитического определения.

Стеклообразование определяли визуально, отливкой расплава на холодную металлическую плиту. Для количественной оценки кристаллизационной способности стекол нами принят температурный интервал кристаллизации ΔT_k [2]. Термограммы порошков стекол сняты на дериватографе Q—1500. Методика исследования свойств стекол такая же, как в [1].

Области стеклообразования для этих систем располагаются в следующих пределах концентраций вводимых фторидов (мол.%): $\text{BaF}_2\text{—}5\text{—}70$, $\text{SrF}_2\text{—}5\text{—}60$, $\text{CaF}_2\text{—}5\text{—}60$, $\text{MgF}_2\text{—}5\text{—}30$. Исследование кристаллизационной способности показало, что склонность стекол к расстекловыванию возрастает в ряду $\text{BaF}_2 \rightarrow \text{SrF}_2 \rightarrow \text{CaF}_2 \rightarrow \text{MgF}_2$ (рис. 1). Введение фторидов до 10% резко снижает кристаллизационную способность стекол. Далее наблюдается повышение температурного интервала кристаллизации. Введение в состав стекол до 40 мол.% BaF_2 и 50 мол.% CaF_2 снижает температурный интервал кристаллизации. Дальнейшее их введение приводит к резкому увеличению значений $\Delta T_{кр}$. Содержание до 20 мол.% SrF_2 и BaF_2 увеличивает кристаллизационную способность и ΔT_k достигает 400—600°. Дальнейшее введение в состав стекол этих фторидов монотонно снижает температурный интервал кристаллизации до 210—280°.

Данные по изменению температуры ликвидуса от содержания RF_2 (рис. 2) во многом коррелируют со значениями ΔT_k . Введение до 10% фторидов сопровождается резким снижением T_l от 1180 до 950° для MgF_2 , 980°— CaF_2 , 1065 ÷ 1080° BaF_2 и SrF_2 , соответственно. Образование эвтектической области в данных системах, как и следовало ожидать, сопровождается увеличением устойчивости стекол к кристаллизации. T_l при содержании 40 и 50 мол.% BaF_2 и CaF_2 , соответственно, проходит через минимум. Стекла, лежащие в этой области составов, наиболее устойчивы к кристаллизации. Во всех случаях ход кривых температур ликвидуса свидетельствует об изменении состава кристаллических фаз. Для стекол в системе с MgF_2 , CaF_2 , SrF_2 и BaF_2 , на кривых $T_l\text{—состав}$ при концентрации $\text{RF}_2\text{—}20$ мол.% образуются максимумы, отвечающие температурам плавления новых сое-

линий, плавящихся без разложения. При исследовании продуктов термообработки стекол методом РФА обнаружено, что при содержании в стеклах до 10% RF_2 выпадают соединения состава MgB_4O_7 и $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$. В стеклах, содержащих более 10% фторидов щелочно-земельных металлов, при кристаллизации выпадает новая фаза, идентифицированная нами как соединение состава $4\text{MgO} \cdot 4\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{RF}_2$. Одновременное существование минимумов на кривых температуры ликвидуса в системах со фторидами Ca и Ba (40 и 50 мол.%, соответственно) свидетельствует об образовании эвтектики в данных системах. Перекрывание кривых при содержании BaF_2 50–60 мол.%, по-видимому, связано с образованием инконгруэнтно плавящегося нового соединения.

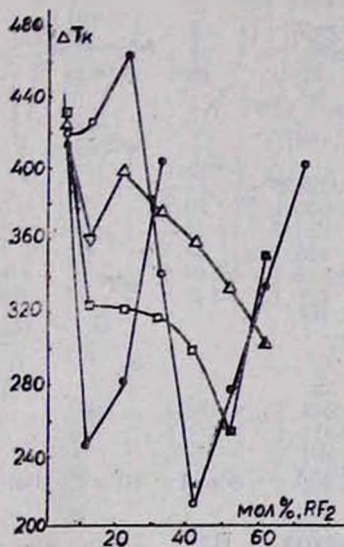


Рис. 1. Зависимость ΔT кристаллизации от состава стекла: ● — MgF_2 ; □ — CaF_2 ; △ — SrF_2 ; ○ — BaF_2 .

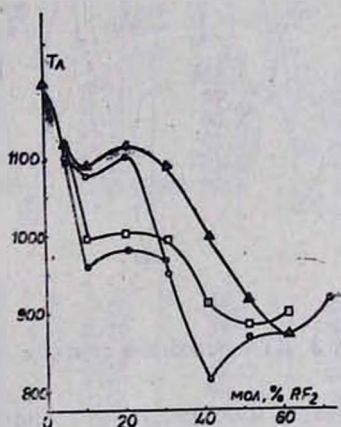


Рис. 2. Изменение T_l от содержания RF_2 в стекле: ● — MgF_2 ; □ — CaF_2 ; △ — SrF_2 ; ○ — BaF_2 .

На рис. 3 приведены термограммы порошков стекол. При содержании RF_2 10–20 мол.% на кривых ДТА количество эндозффектов свидетельствует о равном количестве образующихся фаз. На термограмме же стекла с 30 мол.% MgF_2 появляется новая кристаллическая фаза с максимумом термоэффекта —595°. До 30 мол.% CaF_2 проявляются три пика кристаллизации, при 40–50 мол.% — два пика, а в стекле, содержащем 60 мол.% CaF_2 , количество кристаллизующихся фаз достигает четырех. Со SrF_2 картина повторяется и при кристаллизации состава с 60 мол.% фторида количество фаз равняется двум. Несколько по-иному протекает кристаллизация стекол с BaF_2 . На термограммах порошков стекол с 50–60 мол.% BaF_2 количество фаз увеличивается до трех, при этом высокотемпературная фаза неустойчива и разлагается при 870°. Термограмма стекла с 70 мол.% фторида более усложняется, а количество экзозффектов достигает шести. Увеличение концентрации фторидов приводит к сме-

шению максимумов экзоэффектов в сторону низких температур. Таким образом, во всех случаях введение фторидов приводит к дроблению оксидных группировок BO_3 и BO_4 с образованием более коротких анионных групп $[\text{B}_2\text{O}_5]^{2-}$, $[\text{B}_3\text{O}_6]^{3-}$, $[\text{B}_4\text{O}_9]^{4-}$. В таблице представлены физико-химические свойства синтезированных стекол. По мере замены бората магния на фториды плотность увеличивается и

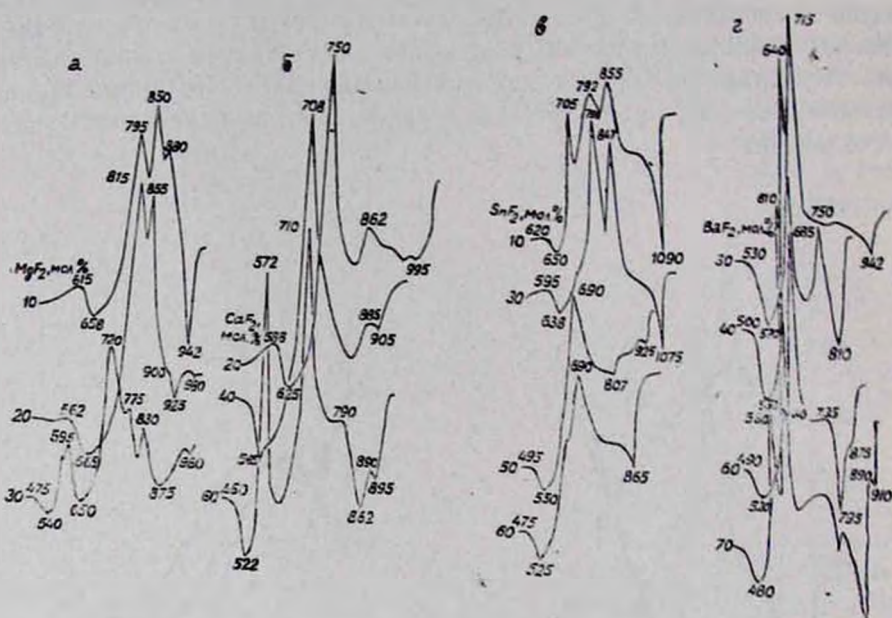


Рис. 3. ДТА порошков стекол с RF_2 (а — MgF_2 , б — CaF_2 , в — SrF_2 , г — BaF_2).

достигает максимального значения у стекол с BaF_2 . Здесь же представлены значения объемов, занимаемых атомами в одном см^3 стекла, рассчитанных по методу [1]. Введение BaF_2 и SrF_2 приводит к уменьшению занимаемого объема и уменьшению компактности упаковки структурных групп, т. е. повышение плотности стекол происходит за счет введения крупных и тяжелых катионов бария и стронция ($\text{Ba}^{2+} - 1,3^\circ \text{Å}$, $\text{Sr}^{2+} - 1,20 \text{Å}$). В случае CaF_2 ($\text{Ca}^{2+} - 1,04 \text{Å}$) увеличение плотности не сопровождается сильными объемными изменениями, что связано с более выгодным распределением ионов кальция в структурном каркасе стекла. Увеличение полостей в структурном каркасе стекол, а также замена кислорода на слабополяризующийся фтор приводит к уменьшению показателя преломления (n_D) стекол с введением фторидов Ba, Sr и Ca. Увеличение молекулярной рефракции, связанной с реальным объемом молекул, коррелирует с данными V от состава, т. е. увеличение реального объема в стеклах приводит к еще большему разрыхлению структурной сетки по мере увеличения содержания RF_2 ($R - \text{Ba, Sr, Ca}$). Характер влияния MgF_2 на свойства стекол отличен, чем в случае других фторидов. Способность $\text{Mg}(\text{O}, \text{F})_4$ групп выполнять, в известной степени, функции стеклообразователя [3] предопределяет свойства этих стекол данной серии. Если

предположить для атома магния возможность парного донорно-акцепторного взаимодействия, сопровождающегося сближением борокислородных цепей, то станут понятными данные таблицы, из которых видно, что введение MgF_2 приводит к повышению d , n_D , уплотнению упаковки структурных мотивов в стекле и, благодаря этому, снижению молярной рефракции.

Таблица

Рефрактометрические и dilatометрические характеристики стекол

Состав стекол по синтезу, мол. %		Плотн.	Показ. прелом,	Молек. объем	Рефракция	ТКЛР	T_g стекол
MgF_2O_4	MgF_2	$d, g/cm^3$	n_D	V, cm^3	R, cm^3	$\alpha \cdot 10^{-7} 2p^{-1}$	$T_g, ^\circ C$
90	10	2,58	1,565	0,610	7,03	54,7	610
80	20	2,60	1,565	0,6125	7,00	59,5	604
70	30	2,64	1,570	0,620	6,98	64,1	598
CaF₂							
90	10	2,60	1,572	0,605	7,21	58,1	600
80	20	2,64	1,569	0,605	7,24	60,2	584
70	30	2,69	1,562	0,603	7,25	65,2	562
60	40	2,72	1,560	0,607	7,28	82,1	536
50	50	2,79	1,558	0,610	7,35	87,2	504
40	60	2,85	1,558	0,612	7,35	92,5	480
SrF₂							
90	10	2,64	1,580	0,600	7,37	55,9	596
80	20	2,78	1,576	0,595	7,52	61,6	580
70	30	2,88	1,574	0,585	7,73	76,7	554
60	40	2,98	1,563	0,580	8,08	82,3	532
50	50	3,02	1,560	0,555	8,25	86,1	495
40	60	3,10	1,554	0,520	8,58	102,3	462
BaF₂							
90	10	2,75	1,575	0,600	7,40	59,5	597
80	20	2,98	1,583	0,595	7,66	68,4	557
70	30	3,20	1,585	0,590	8,00	80,1	520
60	40	3,44	1,577	0,585	8,22	95,2	500
50	50	3,70	1,567	0,575	8,50	106,1	482
40	60	3,90	1,562	0,560	8,82	116,7	460
30	70	4,12	6,553	0,472	9,25	127,5	425

Зависимости температурного коэффициента линейного расширения $\alpha \cdot 10^{-7} 2p^{-1}$ (ТКЛР) в интервале 20—300° и температуры стеклования (T_g) от состава стекла для всех фторидов во многом схожи (табл.). Введение RF_2 приводит к монотонному увеличению α в ряду $Mg—Ca—Sr—Ba$. Однако влияние фтористого магния на термическое расширение и температуру стеклования отличается от действия других фторидов. При увеличении содержания MgF_2 в стекле T_g и ТКЛР изменяются незначительно. Исходя из общих соображений о природе теплового расширения, можно сделать вывод об образовании в структурном каркасе стекол магнийсодержащих оксифторидных группировок, где фтор связан намного прочнее и имеет низкую подвижность

[4]. Заметное влияние на ТКЛР и T_g оказывают фториды бария, стронция и кальция, что, очевидно, связано с образованием в структурном каркасе этих стекол больших полостей. При термическом воздействии возможность перераспределения ионов в межкаркасном пространстве повышается, что и приводит к существенному росту ТКЛР и снижению температуры стеклования этих стекол.

ՅՏՈՐ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ՄԱԳՆԻՈՒՄԲՈՐԱՏԱՅԻՆ ՀԱՄԱԿԱՐԳԻ ԱՊԱԿԻՆԵՐԻ ՈՐՈՇ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Ե. Վ. ԿՈՒՄԱԿՄԱՋՅԱՆ, Ն. Բ. ԿՆՅԱՋՅԱՆ և Կ. Ա. ԿՈՍՏԱՆՅԱՆ

Հետազոտված են ֆտոր պարունակող բորատային համակարգի ապակիների որոշ հատկությունները: Ցույց է տրված, որ ապակիների հատկությունների փոփոխությունը կախված է ֆտորի հետ ներմուծվող կատիոնի իոնական շառավիղից: Խոշոր կատիոնների ֆտորիդների ներմուծումը նպաստում է ապակու կառուցվածքային մոտիվների ծրարման հիդրեցմանը: Արված են ենթադրություններ ապակու կառուցվածքային ցանցում ֆտոր-իոնի ներդրման հնարավորության մասին:

SOME PROPERTIES OF MAGNESIUM-BORATE GLASSES CONTAINING FLUORIDES

Ye. V. KUMKUMAJIAN, N. B. KNIAZIAN and K. A. KOSTANIAN

Some properties of magnesium-borate glasses have been investigated. It has been shown that the properties of such glasses depends on ionic radius of cations of fluorides. The introduction of large cations stimulates the loosening of glass texture. The suggestion about insertion of fluorine to structural units of glasses has been put forward.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Կումկումաճյան Ե. Վ., Կնյաճյան Ն. Բ. — Арм. хим. ж., 1987, т. 40, № 6, с. 366.
2. Գադյան Կ. Կ., Կնյաճյան Ն. Բ. — Арм. хим. ж., 1987, т. 40, № 7, с. 438.
3. Կնյաճյան Ն. Բ., Խալիլև Բ. Դ. — Арм. хим. ж., 1980, т. 33, № 2, с. 122.
4. Kostanian K. A., Khalilev V. D., Oganesian R. M., Knjazian N. B., Toroian V. P., Tarlakov Y. P. — J. Non-Crystalline Solids, 1980, v. 38—39, № 1—3, p. 153.