

Instytut Chemii UMCS
Pracownia Krystalografii

Anna BARCICKA, Bożena CIEŚLA,
Krystyna STĘPNIAK

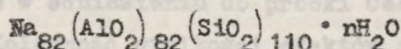
Badanie przemian strukturalnych zeolitu $Ce(NH_4)X$ o różnym stopniu wymiany NH_4^+ na Ce^{+3} zachodzących pod wpływem ogrzewania w powietrzu

Исследование структурных превращений цеолита $Ce(NH_4)X$ с разной степенью обмена NH_4^+ на Ce^{+3} вызванных нагреванием в воздухе

Investigation of Structural Changes in Zeolite $Ce(NH_4)X$ of Different Exchange Degree NH_4^+ by Ce^{+3} Occurring during Air Calcination

Praca ta jest kontynuacją badań prowadzonych nad trwałością termiczną zeolitu $La(NH_4)X$ o różnym stopniu wymiany NH_4^+ na La^{+3} i ma na celu porównanie trwałości termicznej form $La(NH_4)X$ i $Ce(NH_4)X$.

Do badań używano zeolitu NaX bez lepszego produktu Zakładów Sodowych w Mławach koło Inowrocławia. Ustalono na drodze analizy chemicznej następujący skład komórki sieciowej:



Formę NH_4X o stopniu wymiany na jon NH_4^+ , wynoszącym 97%, otrzymano w sposób opisany w pracy [1]. Próbki $Ce(NH_4)X$ o różnym stopniu wymiany uzyskano przez działanie na NH_4X 0,1n roztworem $Ce(CH_3COO)_3 \cdot 1,5H_2O$ w temp. $70^\circ C$. Ilość 0,1n roztworu $Ce(CH_3COO)_3 \cdot 1,5H_2O$ dla pierwszej wymiany wyliczono tak, aby zakładając całkowitą wymianę uzyskać stopień wymiany 30%. Próbki o wyższych stopniach wymiany otrzymano przez działanie na

poprzednie roztworem tej samej normalności i w tej samej temperaturze. Stopień wymiany określano przez oznaczenie nie wymienionych, pozostałych w zeolicie, jonów NH_4^+ oraz przez oznaczenie ilości pozostałych w roztworze po wymianie jonów Ce^{+3} . Otrzymano wyjściowe próbki o następujących stopniach wymiany na jon Ce^{+3} : 28,3; 57; 70 i 94,7%. Celem uproszczenia przyjęto następujące oznakowanie próbek: CeX-28, CeX-57, CeX-70 i CeX-95.

PRZYGOTOWANIE PRÓBEK

W serii pomiarów, mających na celu ustalenie wpływu temperatury ogrzewania, próbki o stałej grubości warstwy 0,5 cm wstawiano do pieca mulflowego, ogrzanego do odpowiedniej temperatury i trzymano 3 godz. Po tym czasie piec wyłączano i pozostawiano w nim próbki do ostygnięcia. Wszystkie próbki w celu ich rehydratacji trzymano następnie w temperaturze pokojowej w kontakcie z atmosferą przez 10 dni. Próbki CeX-28, CeX-57, CeX-70 i CeX-95 grzane w temp. 600, 650, 700, 750, 850, 900 i 1000°C. Wszystkie wyjściowe próbki $\text{Ce}(\text{NH}_4)\text{X}$ były białe, po ogrzaniu do temp. 850°C włącznie - żółte, natomiast po ogrzaniu do 900 i 1000°C otrzymano białe, silnie zbrylone, twarde próbki.

METODYKA POMIARÓW

Do badań zastosowano metody: DTA, rentgenograficzną, IRA oraz potencjometrycznego miareczkowania.

Pomiary DTA prowadzono przy stałej szybkości grzania 14°C/min., temperaturę mierzono we wzorcu ZrSiO_4 . Pomiary prowadzono do 1000°C.

Dyfraktogramy wykonywano na dyfraktometrze URS-50, stosując nieodfiltrowane promieniowanie lampy Cr.

Badania widm w podczerwieni przeprowadzono na spektrometrze firmy Carl Zeiss Jena UR-20.

Potencjometryczne miareczkowanie przeprowadzono metodą stosowaną w pracach [2,7].

WYNIKI

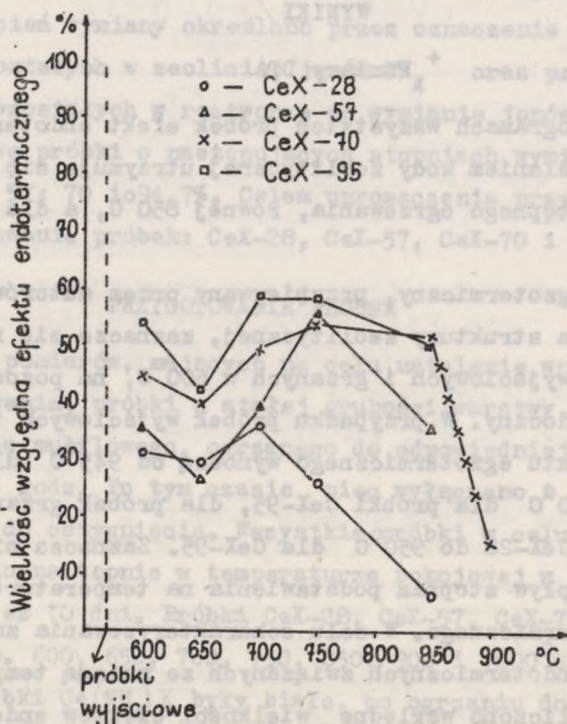
Pomiary DTA

Na termogramach wszystkich próbek efekt endotermiczny związany z wydzielaniem wody zeolitycznej utrzymuje się do temperatury przedwstępnego ogrzewania, równej $850^{\circ}C$, a dla próbki CeX-70 do $900^{\circ}C$.

Efekt egzotermiczny, przypisywany przez autorów [3] efektowi niszczenia struktury zeolitycznej, zaznacza się na termogramach próbek wyjściowych i grzanych w $600^{\circ}C$, na pozostałych jest prawie niewidoczny. W przypadku próbek wyjściowych temperatury maksimum efektu egzotermicznego wynoszą od $945^{\circ}C$ dla próbki CeX-28 do $970^{\circ}C$ dla próbki CeX-95, dla próbek grzanych w $600^{\circ}C$ od $920^{\circ}C$ dla CeX-28 do $950^{\circ}C$ dla CeX-95. Zaznacza się stosunkowo nieznaczny wpływ stopnia podstawienia na temperaturę maksimum efektu egzotermicznego. W celu scharakteryzowania zmian wielkości efektów endotermicznych związanych ze zmianą temperatury ogrzewania obliczono względne wielkości efektów endotermicznych (ryc.1).

Wielkość efektu endotermicznego próbek wyjściowych maleje wraz ze wzrostem stopnia wymiany, gdyż powstaje on z nałożenia się dwóch efektów endotermicznych: dehydratacji zeolitu oraz wydzielania NH_3 .

Po ogrzaniu próbek w temp. 600 i $650^{\circ}C$ oraz rehydratacji wielkość efektów endotermicznych bardzo znacznie maleje o ok. 70%, i to nie tylko w odniesieniu do próbki CeX-28, ale również i do pozostałych. Kolejność wielkości efektów jest w powyższych temperaturach ogrzewania odwrotna, niż dla próbek wyjściowych, wielkość wzrasta wraz ze wzrostem stopnia wymiany na Ce^{+3} . Efekty endotermiczne wszystkich próbek po ogrzaniu ich w $700^{\circ}C$ i rehydratacji znowu wzrastają i osiągają wielkość zbliżoną do efektów próbek grzanych w $600^{\circ}C$. Dalszy wzrost temperatury przedwstępnego ogrzewania do $850^{\circ}C$ włącznie nieznacznie wpływa na wielkość efektów próbek CeX-70 i CeX-95.



Ryc. 1. Zależność względnej wielkości efektu endotermicznego od temperatury grzania próbek; za 100% przyjęto powierzchnię pikę największego efektu endotermicznego

Inaczej przedstawia się sprawa z wielkościami efektów próbek CeX-57 i CeX-28. W odniesieniu do pierwszej z nich efekt osiąga maksymalną wartość po ogrzaniu w 750°C i znacznie maleje po ogrzaniu w 850°C , dalszy wzrost temperatury ogrzewania powoduje systematyczne zmniejszanie się efektu. Temperatury maksimum efektów endotermicznych badanych próbek zestawiono w tab.1. Uwidacznia się ogólna zależność pomiędzy temperaturami maksimum a stopniem wymiany dla próbek grzanych w tej samej temperaturze, wraz ze wzrostem stopnia wymiany wzrastają temperatury maksimum.

Tab. 1. Temperatury maksimum efektu endotermicznego w $^{\circ}C$

Próbka	Temperatura grzenia próbek w $^{\circ}C$						
	wyjściowa	600	650	700	750	850	900
CeX-28	180	180	190	180	180	170	
CeX-57	185	180	200	190	190	180	
CeX-70	195	190	220	210	210	200	200
CeX-95	215	200	240	230	230	200	

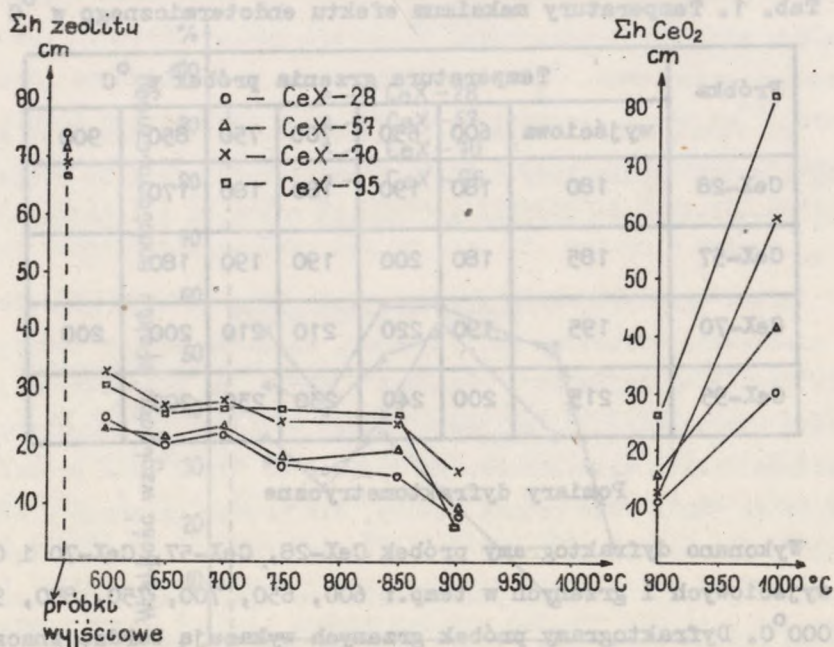
Pomiary dyfraktometryczne

Wykonano dyfraktogramy próbek CeX-28, CeX-57, CeX-70 i CeX-95 wyjściowych i grzanych w temp.: 600, 650, 700, 750, 850, 900 i $1000^{\circ}C$. Dyfraktogramy próbek grzanych wykazują bardzo znaczny spadek krystaliczności struktury zeolitycznej w porównaniu do próbek wyjściowych oraz silnie zaznaczające się zmiany w układach intensywności pików.

Na dyfraktogramach próbek grzanych w temp. 900 i $1000^{\circ}C$ występują wyraźne piki pochodzące od struktury CeO_2 , powierzchnia tych pików jest różna, zależna od stopnia wymiany oraz temperatur grzania próbek.

Dla przybliżonego scharakteryzowania ilości krystalicznych faz zeolitu i CeO_2 w próbkach obliczono wysokości (w cm) wszystkich pików danej fazy na dyfraktogramie. W obliczeniach uwzględniono piki o wysokości ≥ 1 cm. Przyjęto oznaczenia Σh zeolitu dla fazy zeolitycznej i Σh CeO_2 dla fazy CeO_2 . Sposób obliczeń był podyktowany tym, że dla fazy zeolitycznej na dyfraktogramach różnych próbek występowały znaczne różnice w stosunkach wysokości pików pochodzących od ugięć pod tymi samymi kątami θ , do zanikania pewnych pików włącznie (ryc. 2).

Widoczny jest znaczny spadek wartości Σh zeolitu dla próbek ogrzewanych w $600^{\circ}C$. Potwierdza to znany z literatury [5]



Ryc. 2. Zależność Σh zeolitu i Σh CeO₂ od temperatury grzania próbek

fakt silnego oddziaływania jonów ceru na szkielet zeolityczny. Również Σh zeolitu ma mniejszą wartość po ogrzaniu w 650 niż po ogrzaniu w 700°C. Zaznaczają się różnice wartości Σh zeolitu w zależności od stopnia wymiany, najmniej zmienia się wartość Σh zeolitu w odniesieniu do próbki o najwyższym stopniu wymiany, najwięcej - próbki o najmniejszym stopniu wymiany. Jest to zrozumiałe, gdyż wymiana jonu NH₄⁺ na jon lantanowca zwiększa trwałość termiczną zeolitu [9]. Najdłużej utrzymuje się struktura zeolityczna w próbce CeX-70, dla tej próbki po ogrzaniu jej w 1000°C wartość Σh zeolitu jest rzędu wartości Σh zeolitu pozostałych próbek ogrzewanych w 900°C. Najwyższa trwałość struktury zeolitycznej próbki CeX-70, większa od próbki CeX-95, znajduje również potwierdzenie w fakcie, że po ogrzaniu w 900°C wydziela się znacznie większa ilość CeO₂ w próbce CeX-95 i CeX-57 niż w próbce CeX-70. Znaczne wydzielanie się fazy CeO₂ w próbce CeX-95 po ogrzaniu jej w 900°C jest prawdopodobnie przyczyną

tak gwałtownego spadku krystaliczności fazy zeolitycznej w tej próbce. Piki struktury CeO_2 na dyfraktogramach wszystkich próbek wskazują na niezaburzoną sieć. Obliczono wartość stałej sieciowej "a" struktury CeO_2 stosując funkcję ekstrapolacyjną:

$$\frac{1}{2} \left(\frac{\cos^2 Q}{\sin Q} + \frac{\cos^2 Q}{Q} \right).$$

Wyniki zestawiono w tab. 2. Wraz ze wzrostem stopnia wymiany rośnie wartość stałej sieciowej "a", zarówno dla próbek grzanych w temp. 900, jak i 1000°C. Dla każdego stopnia wymiany wartość stałej sieciowej próbki grzanej w 1000°C jest mniejsza od grzanej w 900°C.

Tab. 2. Wartości stałej sieciowej "a" CeO_2 w Å

Temperatura grzania próbki w °C	CeX-28	CeX-57	CeX-70	CeX-95
900	5,411	5,419	5,427	5,428
1000	5,410	5,417	5,425	5,426

Według danych literaturowych [8] wartość stałej sieciowej "a" czystego CeO_2 wynosi 5,392 Å. W wyniku tworzenia się roztworu stałego bez zmiany struktury Ce_2O_3 w CeO_2 wartość "a" zmienia się od wartości "a" czystego CeO_2 do wartości 5,426 Å. Ta wartość stałej sieciowej odpowiada roztworowi stałemu o zawartości ok. 20% Ce_2O_3 . Z powyższego wynika, że wydzielająca się faza CeO_2 jest faktycznie roztworem stałym Ce_2O_3 w CeO_2 i że w miarę wzrostu stopnia wymiany wzrasta zawartość procentowa Ce_2O_3 w wydzielającej się fazie CeO_2 . Wydzielające się w 1000°C roztwory stałe zawierają mniej Ce_2O_3 niż wydzielające się w 900°C.

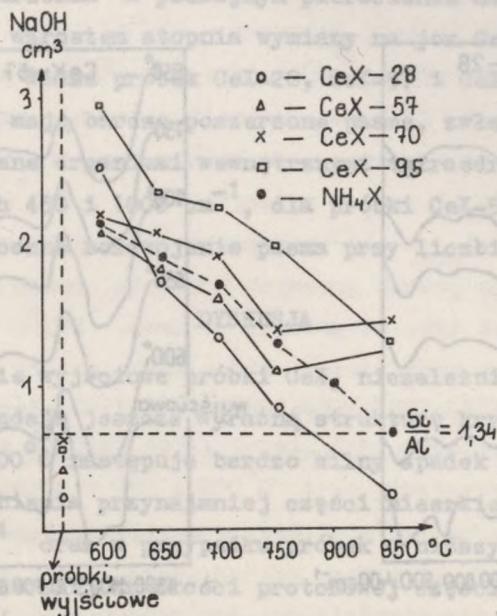
Według autorów cytowanej wyżej pracy [5], przy ogrzewaniu hydratu CeX o 100 % wymianie jonów NH_4^+ na Ce^{+3} w temp. 540°C, przez 2 godz., przy normalnym kontakcie z atmosferą ok. 50 %

jonów Ce^{+3} utlenionych jest do Ce^{+4} , a barwa CeX - żółta. Podczas ogrzewania powyższego hydratu w strumieniu suchego azotu, przy pozostałych parametrach takich samych, nie zachodzi utlenianie Ce^{+3} , a barwa CeX jest szara. Autorzy stwierdzili różnice w strukturze obu omawianych próbek i podali między innymi dane wartości $I_{obs.}$ dla hydratu CeX , dla CeX ogrzewanego w powietrzu i dla ogrzewanego w strumieniu azotu.

W celu prześledzenia, czy w badanych próbkach o różnym stopniu wymiany, grzanych w różnych temperaturach, następuje (i w jakim stopniu) utlenienie Ce^{+3} do Ce^{+4} porównywano wartości $I_{obs.}$ obliczone dla badanych próbek z $I_{obs.}$ zamieszczonymi w powyższej pracy. Z porównania wynika, że lepszą zgodność $I_{obs.}$ obliczonych z $I_{obs.}$ literaturowymi wykazuje $I_{obs.}$ dla $CeX-70$ i $CeX-95$, co jest oczywiste ze względu na stopień wymiany tych próbek, bardziej zbliżony do stopnia wymiany CeX badanego przez autorów. Obliczone $I_{obs.}$ próbek grzanych w $600, 700$ i $750^{\circ}C$ wykazują zadowalającą zgodność z $I_{obs.}$ dla CeX grzanego w powietrzu. Najbardziej zbliżone są wyniki dotyczące próbek grzanych w $700^{\circ}C$, przy czym nie ma różnicy w $I_{obs.}$ dla próbki $CeX-70$ i $CeX-95$. Wartości $I_{obs.}$ próbek grzanych w $650^{\circ}C$, zwłaszcza próbki $CeX-57$, są bardziej zbliżone do $I_{obs.}$ CeX grzanego w azocie. Stosunkowo mniejsza już zgodność $I_{obs.}$ próbek grzanych w $750^{\circ}C$ z $I_{obs.}$ literaturowymi próbki grzanej w powietrzu jeszcze bardziej maleje dla $I_{obs.}$ próbek grzanych w $850^{\circ}C$, które to wartości wykazują podobieństwo do $I_{obs.}$ literaturowych próbki wyjściowej hydratu CeX .

Miareczkowanie potencjometryczne

Oznaczono ogólną kwasowość próbek $CeX-28, CeX-57, CeX-70$ i $CeX-95$ grzanych w temp. $600, 650, 700, 750$ i $850^{\circ}C$. Wyniki zamieszczono na ryc. 3. Na rycinie zaznaczono linią poziomą ogólną kwasowość próbki sporządzonej przez zmieszanie α -kwarcu z $\alpha-Al_2O_3$ w stosunku odpowiadającym stosunkowi Si/Al w zeolicie NaX równym $1,34$. Ponadto podano zależność ogólnej kwasowości od temperatury



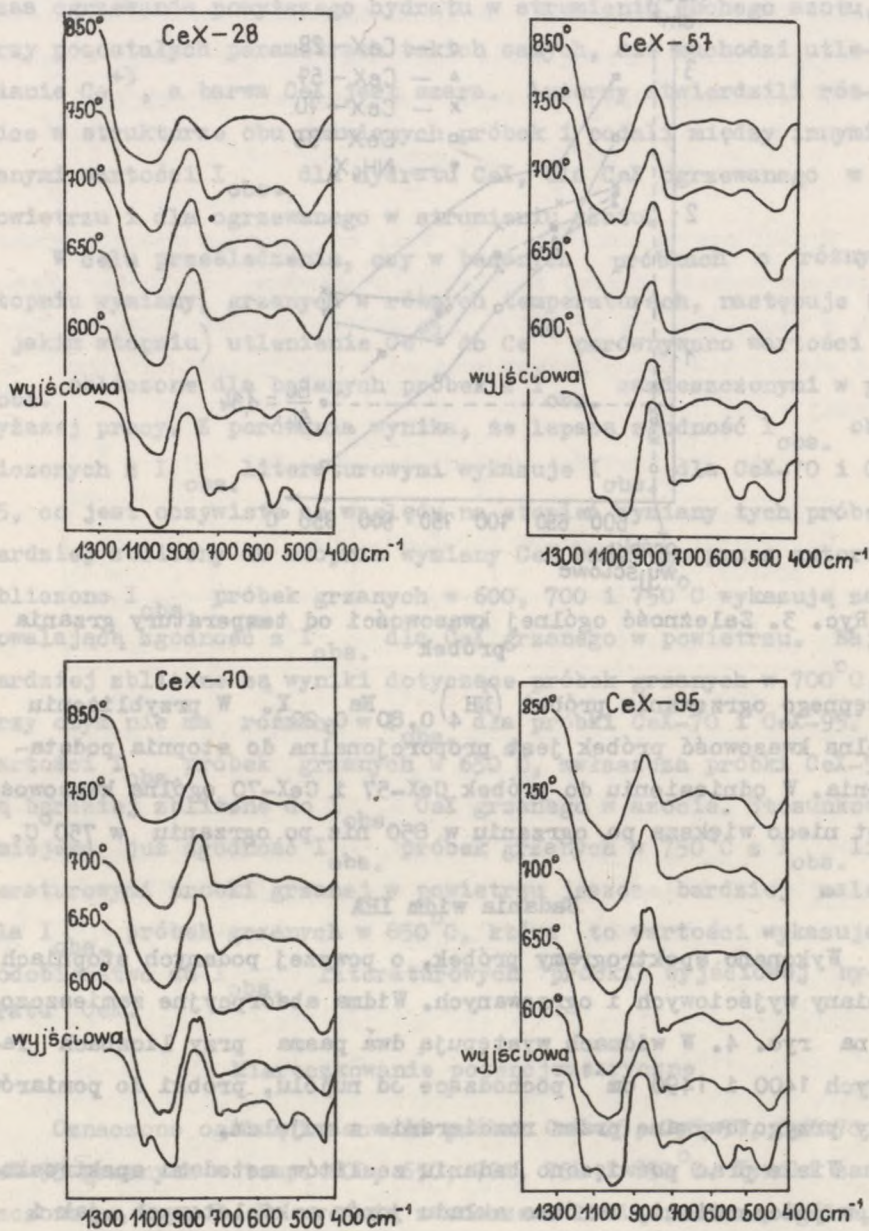
Ryc. 3. Zależność ogólnej kwasowości od temperatury grzania próbek

wstępnego ogrzewania próbek $(\text{NH}_4)_{0,80}\text{Na}_{0,20}\text{X}$. W przybliżeniu ogólna kwasowość próbek jest proporcjonalna do stopnia podstawienia. W odniesieniu do próbek CeX-57 i CeX-70 ogólna kwasowość jest nieco większa po ogrzaniu w 850 niż po ogrzaniu w 750°C.

Badania widm IRA

Wykonano spektrogramy próbek, o powyżej podanych stopniach wymiany wyjściowych i ogrzewanych. Widma absorpcyjne zamieszczono na ryc. 4. W widmach występują dwa pasma przy liczbach falowych 1400 i 1490 cm^{-1} pochodzące od nujuolu, próbki do pomiarów były przygotowywane przez rozcieranie z nujołem.

Wiele prac poświęcono badaniu zeolitów metodami spektroskopii w podczerwieni, zarówno składu jonów szkieletowych, jak i wpływu jonów nieszkieletowych na szkielet zeolityczny [4, 6, 10]. Widma próbek po ogrzaniu w 600°C są znacznie zmienione w stosunku do widm próbek wyjściowych. Najznacznější zmiany obserwuje się w pasmie przy liczbie falowej 560 cm^{-1} , które jest



Ryc. 4. Widma absorpcyjne w podczerwieni

czułe na zaburzenia w podwójnym pierścieniu heksagonalnym, przy czym wraz ze wzrostem stopnia wymiany na jon Ce^{+3} zmiany te nie są mniejsze. Widma próbek CeX-28, CeX-57 i CeX-70 grzanych w 750 i 850°C mają bardzo poszerzone pasma, zwłaszcza te, które są uwarunkowane drganiem wewnętrznymi tetraedrycznymi przy liczbach falowych 450 i 1000 cm^{-1} , dla próbki CeX-57 (ryc. 4) jest wyraźnie widoczne rozdwojenie pasma przy liczbie falowej 1000 cm^{-1} .

DYSKUSJA

Wszystkie wyjściowe próbki CeX, niezależnie od stopnia wymiany, posiadają jeszcze wyraźną strukturę krystaliczną, po ogrzaniu w 600°C następuje bardzo silny spadek krystaliczności wskutek utlenienia przynajmniej części nieszkieletowych jonów Ce^{+3} do Ce^{+4} oraz w przypadku próbek o niższym stopniu wymiany małej termicznej trwałości protonowej części zeolitu. Te dwa parametry mają zasadniczy wpływ na zaburzenie struktury zeolitycznej i w zależności od stopnia wymiany przeważa wpływ jednego lub drugiego.

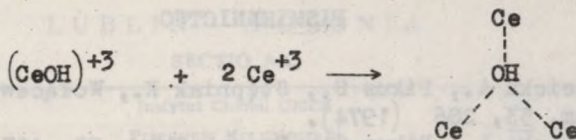
W odróżnieniu od próbek LaX o różnym stopniu wymiany [2], dla których po ogrzaniu nie występuje tak znaczny spadek krystaliczności oraz jest bardzo wyraźnie zaznaczony wpływ stopnia wymiany, próbki CeX posiadają po ogrzaniu silnie zaburzoną sieć, stopień ich krystaliczności spada przeciętnie o 50 do 60 %.

Autorzy cytowanej pracy [5] silne zaburzenie szkieletu zeolitycznego przez jony Ce^{+4} nie tłumaczą odmiennością pozycji tych jonów, które są podobne do pozycji Ce^{+3} , lecz wzrostem skutków elektrostatycznego odpychania odległości Ce-Ce z 4,23 Å dla jonów Ce^{+3} do 4,28 Å dla jonów Ce^{+4} . Ten wzrost odległości może powodować "wyprostowywanie" pierścieni sześciocząłowych i zwiększanie się odległości (Si, Al) -O(2,3) lub też cofanie się jonów Ce^{+4} z komórki sodalitowej do wnętrza skupów heksagonalnych i wywołanego tym wzrostu odległości pomiędzy O(3) pierścieni sześciocząłowych i wzrostu efektywnego promienia tego pierścienia. Zmiany te powinny najsilniej zaznaczyć się na

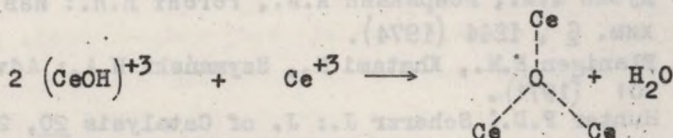
pasme widma absorpcyjnego o liczbie falowej 560 cm^{-1} . W odniesieniu do badanych próbek, grzanych w 600°C , pasmo to zanika i to tym znacznie, im wyższy jest stopień wymiany. Wszystkie próbki po ogrzaniu w 650°C i rehydratacji mają mniejszy efekt endotermiczny, wyższą temperaturę maksimum tego efektu oraz mniejszą krystaliczność od próbek grzanych w 600 i 700°C . Wobec faktu, że obliczone I_{obs} dla tych próbek jest zbliżone do I_{obs} literaturowych dla próbek grzanych w azocie można by powyższe zjawisko tłumaczyć tym, że grzanie w temp. 650°C wywołuje wydzielanie się fazy amorficznej, która zakleja pory zeolitu, utrudniając w ten sposób dostęp powietrza do wnętrza krystalitów zeolitu. Na skutek tego zmniejsza się stopień utlenienia Ce^{+3} do Ce^{+4} .

Próbki grzane w 700°C wykazują wzrost efektu endotermicznego, mniejszą krystaliczność niż próbki grzane w 600°C . I_{obs} tych próbek jest najbardziej zbliżone do wartości I_{obs} literaturowych dla próbki grzanej w powietrzu. Świadczy to o tym, że wraz ze wzrostem temperatury ogrzewania wzrasta stopień utlenienia Ce^{+3} do Ce^{+4} . Identyczne niemal są wartości I_{obs} dla próbek CeX-70 i CeX-95, co prowadzi do wniosku, że tylko pewna ilość Ce^{+3} może utlenić się do Ce^{+4} . Przemawia za tym również i to, że wydzielająca się faza CeO_2 jest faktycznie roztworem stałym Ce_2O_3 w CeO_2 i to o tym większej zawartości procentowej CeO_3 , im wyższy jest stopień wymiany próbki.

Zmiany zachodzące w pasmach widm absorpcyjnych uwarunkowanych drganiami wewnętrznymi tetraedrów oraz rozdwojenie pasma przy liczbie falowej 1000 cm^{-1} próbek grzanych w 750 i 850°C wskazują na zmianę odległości Si, Al-O w szkielecie. Zaznaczające się podobieństwo I_{obs} dla tych próbek do I_{obs} literaturowego dla próbki wyjściowej hydratu CeX sugeruje, że w tych próbkach jony ceru zajmują inne pozycje. Według Huntera i Scherzra [5] podczas ogrzewania hydratu CeX w powietrzu zachodzi dehydratacja i utlenienie, jony $(\text{CeOH})^{+3}$ umieszczają się w komórce sodalitowej, tworząc kompleksy według podanych niżej schematów:



1



W hydracie ceru większość jonów ceru zajmuje pozycje II - na zewnątrz komórki sodalitowej. Jest prawdopodobne, że w próbkach grzanych w 750 i 850°C i rehydratyzowanych część jonów ceru zajmuje pozycje odpowiadające tym schematom wewnątrz komórki sodalitowej, część zaś na zewnątrz. Tego rodzaju przegrupowanie mogłoby poprzedzać wydzielanie się CeO_2 w postaci odrębnej fazy, jakie zachodzi w próbkach ogrzewanych w 900°C.

Wraz ze wzrostem stopnia wymiany wzrasta trwałość termiczna próbek, przy czym pomiędzy próbką $CeX-70$ a $CeX-95$ zaznaczają się nieznaczne różnice. Do temperatury grzania 850°C włącznie trwalsza jest próbka $CeX-95$, powyżej tej temperatury, w 900°C następuje całkowite zniszczenie struktury zeolitycznej próbki $CeX-95$, a utrzymuje się ona w próbce $CeX-70$.

Porównanie trwałości termicznej próbek LaX o różnym stopniu wymiany na jony La^{+3} [2] z trwałością termiczną próbek o różnym stopniu wymiany CeX wskazuje, że te ostatnie posiadają pomimo znacznie silniej zaburzonej sieci wyższą temperaturę całkowitego niszczenia struktury zeolitycznej. Również pomimo niższej krystaliczności próbek CeX ogólna kwasowość ich jest przeciętnie większa od kwasowości próbek LaX . Odmienne przebiegają dla obu tych serii próbek przemiany strukturalne zachodzące w temperaturach grzania niższych od temperatury grzania prowadzącej do całkowitego niszczenia struktury. Wszystkie te różnice mogą być tłumaczone zdolnością jonów Ce^{+3} do utleniania się do Ce^{+4} .

PIŚMIENNICTWO

1. Barcicka A., Pikus S., Stępniać K., Wołacewicz W.: Przem. Chem. 53, 286 (1974).
2. Barcicka A., Pikus S.: Przem. Chem. 55, 407 (1976).
3. Дубин М.М., Испирикьян А.А., Регент Н.Я.: Изв. АН СССР, сер. хим. 6, 1244 (1974).
4. Flanigen E.M., Khatami H., Szymański H.A.: Adv. Chem. 101, 201 (1971).
5. Hunter F.D.; Scherzr J.: J. of Catalysis 20, 246 (1971).
6. Игнатева Л.А., Ефименко Л.В., Сливко С.А., Бривина Л.П., Пигузова Л.Я.: Жур. прикл. спектр. 20, 231 (1974).
7. Perc J.B.: Catal. Proc. Int. Congr. 1, 329 (1972).
8. St. Reports T. 13, st. 398.
9. Wierzchowski P.T., Majchrzak S., Krzyżanowski S.: Chem. Stosow. 19, 3, 347 (1975).
10. Жданов С.П., Киселев А.В., Лыгин В.Я., Титива Т.Я.: Жур. Физ. хим. 10, 2408 (1964).

РЕЗЮМЕ

Исследовано термостабильность форм цеолита $Ce(NH_4)X$ с разной степенью обмена. Обнаружено большое влияние степени обмена на температуру полного разрушения цеолитной структуры. При нагревании в температурах ниже температуры полного разрушения цеолитной структуры наблюдается очень сильное понижение кристалличности, которые объяснены окислением Ce^{+3} до Ce^{+4} . Окислением Ce^{+3} до Ce^{+4} объяснено также разницы структурных превращений форм $Ce(NH_4)X$ и $La(NH_4)X$.

SUMMARY

Thermal stability of form $Ce(NH_4)X$ of different exchange degree has been investigated. A considerable influence of the exchange degree on the temperature of a complete zeolite structure destruction has been found. During heating at a temperature below that of the zeolite structure destruction a high decrease of crystallinity of Ce^{+4} to Ce^{+3} has been observed. The oxidation of Ce^{+3} to Ce^{+4} explains also the differences in the structural changes between $Ce(NH_4)X$ and $La(NH_4)X$.