

УДК 541.182:546.7

Л. С. Ещенко, доктор технических наук, профессор (БГТУ);
Л. Ю. Малицкая, научный сотрудник (БГТУ); Е. В. Махрова, студентка (БГТУ);
Н. А. Бедик, научный сотрудник (ИТМО НАН Беларуси)

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИГИДРАТОВ ОКСИДА ХРОМА НА ИХ СОСТАВ И СВОЙСТВА

Исследованы способы получения полигидратов оксида хрома, их химический, фазовый состав, дисперсность. Показано, что независимо от способа химического осаждения, образуются рентгеноаморфные продукты, содержащие свыше 4 моль H_2O на моль Cr_2O_3 . Установлено присутствие в полученных образцах оксида хрома неструктурной H_2O , отщепляющейся в широком интервале температур вплоть до $300^\circ C$. Полигидраты оксида хрома представляют интерес для электрореологических суспензий в качестве дисперсной фазы, в которой активатором может являться неструктурная вода, содержание которой достигает свыше 1 моля.

Ways of polyhydrates chrome oxide producing producing, their chemical and phase composition and dispersity are investigated. It is shown that amorphous products containing over 4 mol of H_2O on 1 mol of Cr_2O_3 are formed independently of the way of the chemical precipitation. The presense of unstructural water dehydrated in a wide interval of temperatures up to $300^\circ C$ in the receiving samples are developed. Chrome oxide polyhydrates as dispersoid of electrorheological suspensions, in which the activator is unstructural water and its content exceeds a mol, are of interest.

Введение. Полигидраты оксидов металлов – это широко распространенный класс неорганических соединений, являющихся объектами многочисленных исследований. Согласно [1–3] данные соединения можно использовать в электрореологических суспензиях (ЭРС) как дисперсную фазу, в которой количество и тип воды определяют электрореологический эффект.

Особый интерес представляют полигидраты оксида хрома, характеризующиеся разнообразием состава, содержанием различных форм воды в зависимости от природы соли хрома, концентрации растворов, температуры осаждения и старения.

Хром образует ряд гидратированных оксидных соединений переменного состава: моногидрат оксида хрома $Cr_2O_3 \cdot H_2O$ или оксигидроксид хрома $CrOON$, тригидрат $Cr_2O_3 \cdot 3H_2O$ или гидроксид, а также $Cr(OH)_3 \cdot H_2O$. Согласно [4] в результате гидролиза и конденсации комплексных ионов в системе *соль хрома – основание – вода* образуются рентгеноаморфные осадки.

Получить гидроксид хрома с кристаллической структурой достаточно сложно, оксигидроксид хрома, как показано в работе [5], можно получить только в гидротермальных условиях при температуре выше $200^\circ C$.

Полигидраты оксида хрома содержат два типа воды – структурную в форме ОН-групп и неструктурную в виде молекул H_2O , адсорбированных на поверхности и локализованных в межслоевом пространстве [4]. Количество обоих типов воды определяется способом получения, продолжительностью и температурой старения.

В данной работе исследовано влияние условий получения полигидратов оксида хрома на

их состав и свойства. Полигидраты оксида хрома получали гетерогенным, гомогенным осаждением и восстановлением серой $Cr(VI)$ в растворе хромата калия до $Cr(III)$.

В качестве исходных реагентов использовали $Cr_2(SO_4)_3 \cdot 6H_2O$, $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, водный раствор NH_3 , $NaOH$, карбамид $CO(NH_2)_2$, серу техническую и K_2CrO_4 . Гетерогенное осаждение проводили непрерывным способом при pH 9,0–9,5. Постоянное значение pH поддерживали регулированием расхода 1 М растворов $Cr_2(SO_4)_3$ или $Cr(NO_3)_3$, $NaOH$ или 25,5%-ного водного раствора аммиака. Полученную суспензию подвергали старению при температуре $100^\circ C$ в течение 16–18 ч. При получении полигидратов оксида хрома методом восстановления раствор хромата калия смешивали с мелкодисперсной серой в стехиометрическом соотношении и кипятили в течение 3–5 ч до образования осадка $Cr_2O_3 \cdot nH_2O$, после чего выдерживали при комнатной температуре в течение 24 ч.

Гомогенное осаждение полигидратов оксида хрома проводили следующим образом: раствор сульфата хрома предварительно нейтрализовали 25,5%-ным водным раствором аммиака до значения pH 3,0, а затем добавляли карбамид и раствор выдерживали при $100^\circ C$ и постоянном объеме в течение 2–3 ч до образования твердой фазы. Продолжительность старения осадка составляла 64 ч при температуре $100^\circ C$.

Во всех случаях полученные осадки отделяли на вакуум-фильтре от жидкой фазы, промывали дистиллированной водой и сушили сначала на воздухе, а затем при температуре $70^\circ C$ до постоянной массы. Содержание SO_4^{2-} в исследуемых образцах определяли весовым, Cr_2O_3 – объемным, H_2O – гравиметрическим методами.

Исследование формы и размера частиц осуществляли с помощью электронно-микроскопического анализа с использованием сканирующего электронного микроскопа «Jeol JSM – 5610LV». Инфракрасные спектры записывали на ИК-Фурье спектрометре «NEXUS» компании «NICOLET» (США).

Основная часть. Образование твердой фазы в системе *соль металла – основание – вода* базируется на процессах гидролиза соли и конденсации комплексных ионов, в результате чего появляется поверхность раздела *жидкость – твердое тело*, происходит коагуляция и образование агломератов. Конденсация продуктов гидролиза идет параллельно с гидролизом исходной соли по типу кислотно-основного взаимодействия.

Условия и способы получения образцов полигидратов оксида хрома приведены в таблице, из которой следует, что в результате химического осаждения различными способами образуются продукты, отличающиеся составом и цветом. Содержание сульфат-ионов в исследуемых образцах № 1а, 3 связано с наличием продуктов неполного гидролиза сульфата хрома при заданных условиях осаждения и старения. Полигидраты оксида хрома, осажденные из нитрата хрома (образцы № 1б, 1в), практически не содержат нитрат-ионов, что свидетельствует о более высокой степени гидролиза нитрата хрома по сравне-

нию с сульфатом хрома при одинаковых условиях получения (таблица).

Образцы № 1, 2, 3, высушенные при температуре 70°C до постоянной массы, имеют молярное соотношение $\text{Cr}_2\text{O}_3 : \text{H}_2\text{O}$, равное 1 : (4,9–4,01), 1 : 4,6, 1 : 4,7 соответственно. Наибольшее суммарное количество воды (4,9 моль) содержится в образцах, полученных гетерогенным осаждением (таблица). Следовательно, полагая, что количество структурной H_2O составляет 3 моль/моль Cr_2O_3 , т.е. $\text{Cr}(\text{OH})_3$, на долю неструктурной H_2O в образце № 1а приходится свыше 1,5 моль H_2O .

Согласно кривым сушки (рис. 1), в области температур 100–150°C из данного образца выделяется около 21,2 мас. % H_2O , что составляет примерно 1,2 моль H_2O . Исходя из этого, следует, что остальные 0,7 моль H_2O отщепляются при более высоких температурах, что может свидетельствовать о наличии прочно связанных молекул воды. Кривые сушки для образцов № 2 и 3 идентичны кривым сушки образца № 1а, но потеря массы образцами при исследуемых температурах отличается.

Остаточное суммарное содержание структурной и неструктурной воды в образцах после их термообработки при 150°C для образцов № 1а, 2, 3 составляет 4,20, 3,95, 3,97 моль соответственно, т.е. во всех образцах содержание неструктурной прочно связанной воды находится на уровне 1 моля.

Условия получения и результаты исследований образцов гидратированного оксида хрома

Номер образца	Способ осаждения	Условия получения						Результаты исследований
		Соль хрома, концентрация	Осадитель, концентрация	Молярное соотношение реагентов	pH осаждения	Температура старения, °C	Продолжительность старения, ч	Молярное соотношение компонентов
1а	Гетерогенное осаждение	$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$, 1 моль/л	NH_3 , 15 моль/л	$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 : \text{NH}_4\text{OH} = 1 : 6,3$	9,3	100	16	$\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 4,9\text{H}_2\text{O} \times 0,15\text{SO}_3$
1б		$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$, 1 моль/л	NH_3 , 15 моль/л	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 : \text{NH}_4\text{OH} = 1 : 3,1$	9,3	180	16	$\text{Cr}_2\text{O}_3 \times 4,01\text{H}_2\text{O} \times 0,01\text{NO}_2$
1в		$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$, 1 моль/л	NaOH , 1 моль/л	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 : \text{NaOH} = 1 : 3$	9,5	100	16	$\text{Cr}_2\text{O}_3 \times 4,78\text{H}_2\text{O} \times 0,05\text{NO}_2$
2	Восстановление хрома калия серой	K_2CrO_4 , 0,5 моль/л	Серa ¹	$\text{K}_2\text{CrO}_4 : \text{S} = 2 : 3$	12,6	20	24	$\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 4,6\text{H}_2\text{O}$
3	Гомогенное осаждение	$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$, 0,25 моль/л	Карбамид ²	$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 : \text{CO}(\text{NH}_2)_2 = 1 : 7$	7,6	100	64	$\text{Cr}_2\text{O}_3 \times 4,7\text{H}_2\text{O} \times 0,27\text{SO}_3$

Примечание. 1. Восстановитель Cr(VI). 2. При гидролизе $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ образуется NH_4OH .

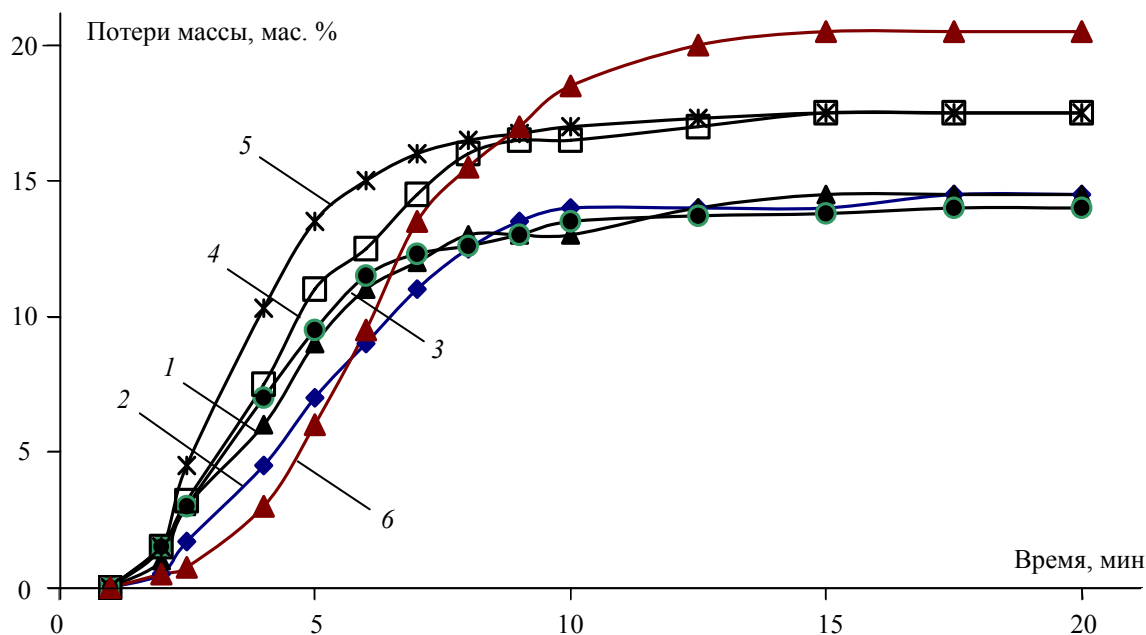


Рис. 1. Кривые сушки образца № 1а:
1 – 100°C; 2 – 110°C; 3 – 120°C; 4 – 130°C; 5 – 140°C; 6 – 150°C

ИК-спектры образца полигидрата оксида хрома № 1а и продуктов его термообработки при 300°C представлены на рис. 2.

Согласно литературным данным [6], интенсивные полосы 3365, 3400 см^{-1} обусловлены валентными колебаниями гидроксильных групп, координированных ионами хрома.

Полосы 522, 557 см^{-1} относятся к колебаниям связи Cr–O–Cr. Рядом лежащие полосы 1490 и 1373 см^{-1} (кривая 1) соответствуют деформационному колебанию OH-групп, полоса 1633 см^{-1} – деформационному колебанию молекул H_2O , имеющих водородные связи.

На ИК-спектре образца № 1а, нагретого до температуры 300°C (кривая 2), можно отметить исчезновение полос 1490 и 1373 см^{-1} и появле-

ние полос 1128 и 1057 см^{-1} , что связано с удалением молекул воды, имеющих непрочную водородную связь, и упорядочением кристаллической структуры.

Обращает на себя внимание тот факт, что для термообработанного образца характерна полоса 1624 см^{-1} , которая соответствует деформационным колебаниям молекул H_2O , имеющих водородные связи. Из этого следует, что в составе полигидратов оксида хрома присутствуют молекулы H_2O , которые имеют прочную водородную связь, скорее всего, с OH-группами, координированными ионами хрома, что является причиной термической устойчивости гидратированных оксидов хрома до 300°C.

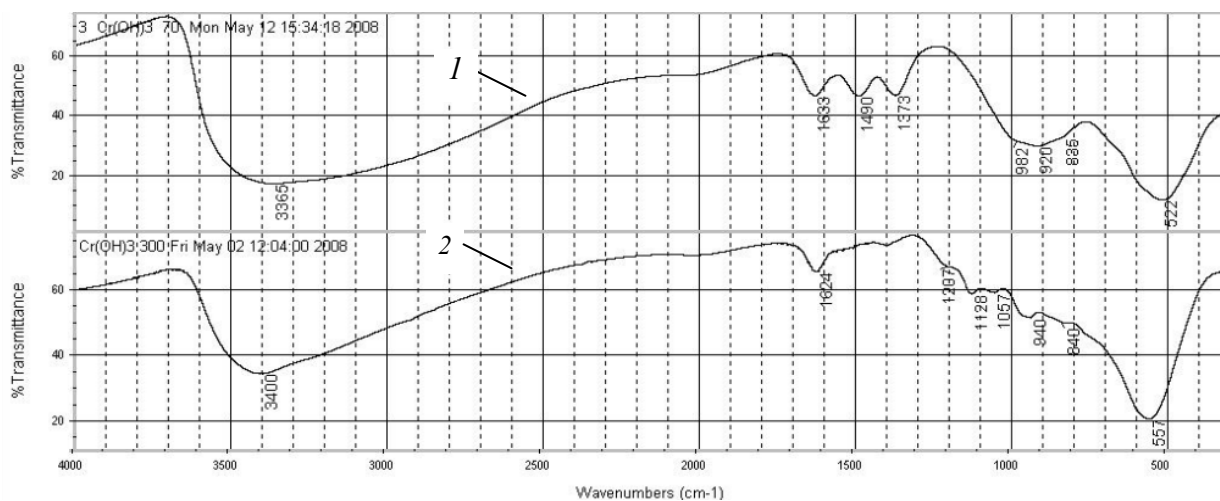


Рис. 2. ИК-спектры образца № 1а и продуктов его термообработки:
1 – полигидрат оксида хрома № 1а; 2 – полигидрат оксида хрома после термообработки при 300°C

Появление кристаллической фазы Cr_2O_3 в продуктах термообработки гидратированного оксида хрома фиксируется при температурах свыше 550°C .

Электронно-микроскопические исследования образцов показали, что они состоят из агрегированных частиц, размер и форма которых существенно зависят от способа и условий получения.

Согласно диаграмме распределения частиц по размерам (рис. 3) при гетерогенном способе осаждения в продуктах преобладают частицы с размером 2–3 мкм.

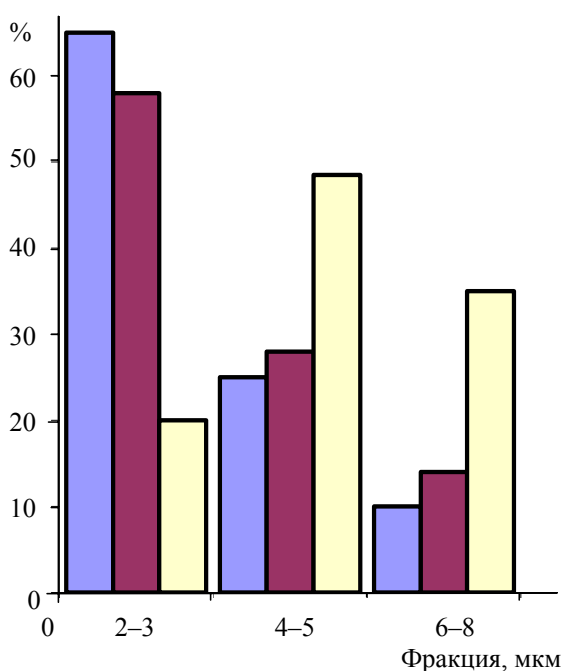


Рис. 3. Диаграмма распределение частиц по размерам

Спектры данных образцов содержат идентичные ярко-выраженные полосы поглощения $3365\text{--}3368\text{ см}^{-1}$ и $522\text{--}527\text{ см}^{-1}$.

Более крупные частицы характерны для осадков, полученных в результате гомогенного осаждения, что может быть связано с формированием агрегатов за счет процессов коагуляции золя, образующегося при гомогенном осаждении в результате гидролиза соли и конденсации комплексных хромсодержащих ионов.

Заключение. Установлено, что независимо от способа и условий химического осаждения при взаимодействии хромсодержащего реагента с основанием образуются аморфные осадки состава $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, отличающиеся дисперсностью и содержанием воды, в первую очередь, неструктурной.

Показано, что при температуре $100\text{--}150^\circ\text{C}$ удаляется около 65 мас. % неструктурной H_2O от общего ее содержания. Остальная вода отщепляется в области более высоких температур вплоть до $300\text{--}350^\circ\text{C}$.

Удаление структурной воды осуществляется в интервале температур $400\text{--}550^\circ\text{C}$ и сопровождается кристаллизацией Cr_2O_3 .

Наличие прочно связанных молекул неструктурной воды, связанных водородными связями, является основанием для предположения, что они могут быть активаторами электрореологического эффекта функциональных жидкостей.

Литература

1. Электрореологический эффект / под ред. А. В. Лыкова. – Минск: Наука и техника, 1972. – 176 с.
2. Исследование электрореологической чувствительности суспензий на основе гидратированных оксидов алюминия / Е. В. Коробко [и др.] // Коллоидный журнал. – 2007. – Т. 69, № 2. – С. 201–205.
3. Eshenko, L. S. Peculiarities of particle polarization in water containing fillers for ERF / L. S. Eshenko, E. V. Korobko, N. A. Bedik // Book of abstracts: 11th International conf. on electrorheological fluids and magnetorheological suspensions. – Дрезден, 2008. – 1 с.
4. Роде, Т. В. Кислородные соединения хрома и хромовые катализаторы / Т. В. Роде. – М.: АН СССР, 1962. – 98 с.
5. Физико-химические исследования гидроксидов хрома (III), полученных при высокотемпературной гидротермальной обработке / Л. Ф. Чехомова [и др.] // Труды УНИХИМ. Сер. Химия и технология хрома. – Свердловск: УНИХИМ, 1981. – Вып. 52. – С. 18.
6. Чалый, В. П. Гидроокиси металлов / В. П. Чалый. – Киев: Наук. думка, 1972. – 153 с.

Поступила 05.03.2011