

УДК 546.76:185

ПЕЧКОВСКИЙ В. В., ЕЩЕНКО Л. С., МУРАШКЕВИЧ А. Н.,
ОСТРОВСКИЙ Л. К.

ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫЙ ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ И КИСЛОТНЫЕ СВОЙСТВА ФОСФАТОВ ХРОМА

Изучены кислотные и термические свойства аморфных и гелеобразных фосфатов хрома в интервале температур 25–1100°С. Показано, что все исследуемые фосфаты рентгеноаморфны до температур 940–1060°С, при которых происходит их кристаллизация с образованием безводного β -CrPO₄ в случае аморфного и гелеобразного фосфатов хрома и α -CrPO₄ + тридимитоподобный безводный фосфат алюминия в случае смешанного алюмохромфосфата. Суммарная кислотность аморфных фосфатов хрома найдена на уровне 0,16÷0,3 ммоль/г, для гелеобразных фосфатов – 0,5÷0,75 ммоль/г. Повышение температуры термообработки фосфатов хрома обнаруживает тенденцию к возрастанию их общей кислотности и перераспределению силы кислотных центров в сторону уменьшения концентрации слабых кислотных центров и увеличению кислотных центров средней силы.

Использование фосфатов хрома в качестве катализаторов приобретает все большую актуальность благодаря их высокой термической стабильности, каталитической активности и селективности.

Проведенные ранее исследования кислотности индивидуальных и смешанных алюмохромфосфатов методом ИК спектроскопии [1], а также установленная [2] их высокая каталитическая активность в процессах дегидрирования и окислительного дегидрирования позволили предположить существование определенной связи между кислотностью фосфатов хрома и их поведением в реакциях кислотно-основного катализа. Согласно [3], количество химически связанной воды, которая координируется с центральным металлом фосфата, тесно связана с возникновением кислотности фосфатов металлов. В свою очередь количество химически связанной воды в структуре фосфатов хрома определяется как условиями их приготовления, так и термообработки. Однако данные о поведении фосфатов хрома при термообработке, а также сведения о количестве и силе их кислотных центров ограничены. Целью настоящей работы явилось изучение количественных характеристик кислотности аморфных и гелеобразных фосфатов хрома, распределение кислотных центров по их силе и изменения кислотности при термообработке. Образцы индивидуальных и смешанных фосфатов хрома получены согласно [4, 5].

Исследование термических превращений фосфатов хрома выполнено на дериватографе МОМ-102 в воздушной среде при нормальном давлении; навеска образца 500 мг, в качестве эталона использовали окись алюминия, скорость повышения температуры – 7,5 град/мин. Изучение кислотных свойств фосфатов хрома проводили методом Джонсона [6]. Силу кислотных центров выражали в единицах функции Гаммета H_0 , равной pK индикатора в момент его кислотно-основного перехода, определяемого визуально. Для установления точки перехода окраски индикатора вводили стандартный белый образец, в качестве которого использовали алюмосиликат.

Кислотность фосфатов хрома рассчитывали вычитанием известной кислотности алюмосиликата. Непосредственно перед определением кислотности образцы тренировали в условиях глубокого вакуума при соответствующей температуре.

Условия получения и физико-химические характеристики исследуемых фосфатов хрома приведены в табл. 1.

Результаты термографических исследований фосфатов хрома представлены на рис. 1. Несмотря на то, что дифференциальному термическому анализу подвергали фосфаты хрома различного исходного состава и строе-

Таблица 1

Условия приготовления и кислотные свойства аморфных и гелеобразных фосфатов хрома, прокаленных при 350° С

Образец	№ п/п	Условия осаждения		Соотношение $Me_2O_3:P_2O_5$ в образце	$S_{уд.}$ м ² /г	Общая кислотность	
		исходные компоненты	pH			ммоль/г	10 ⁻³ ммоль/м ²
Аморфные фосфаты хрома	1	$Cr(NO_3)_3-H_3PO_4-NH_4OH-H_2O$	9	1,00/0,94	115	0,20	1,70
	2	То же	8	1,00/1,00	73	0,30	4,10
	3	» »	3	1,00/1,20	40	0,16	4,00
Гелеобразные фосфаты хрома	4*	$Cr(NO_3)_3-H_3PO_4-CO(NH_2)_2-H_2O$	8	1,00/0,75	410	0,50	1,22
	5*	То же	8	1,00/1,50	300	0,51	1,70
	6	$Cr(NO_3)_3-H_3PO_4$ - спирт	6	1,00/1,50	174	0,56	3,22
	7	То же	6	1,00/0,75	209	0,64	3,06
	8	$Cr(NO_3)_3-Al(NO_3)_3-H_3PO_4$ - спирт		1,00/1,00	437	0,75	1,72
	9	$Cr(NO_3)_3-H_3PO_4-CO(NH_2)_2-H_2O$	6	1,00/1,00	9	0,01	0,55

* Образцы 4,5 подвергнуты гидротермальной обработке при 190° С в течение шести часов.

ния, для них характерно наличие ряда одинаковых термоэффектов, что свидетельствует о некоторой аналогии их термических превращений. Обезвоживание фосфатов хрома протекает в широком температурном интервале вплоть до температур кристаллизации, причем основная масса (85–90%) гидратной воды удаляется в интервале температур 100–300° С. Экзоэффект при температуре 420° С, присутствующий на термограмме аморфного фосфата хрома, осажденного в водной среде аммиаком, обусловлен протеканием на поверхности фосфата хрома процесса окисления аммиака до окислов азота, как это было показано и в случае термообработки аморфного фосфата железа [7].

Для гелеобразных фосфатов хрома характерно наличие двух эндоэффектов в интервале 80–200 и 200–400° С (рис. 1). Первый из них обусловлен выделением адсорбционной и гидратной воды, второй – как удалением прочно связанной гидратной воды, так и разложением остаточной мочевины, полная отмывка которой вследствие специфических свойств геля затруднена. При дальнейшем нагревании образцов образовавшийся вследствие разложения мочевины аммиак окисляется до окислов азота, что зафиксировано, как и в случае аморфного образца, наличием на термограмме эндотермического эффекта с максимумом при 420° С.

При термообработке смешанных алюмохромфосфатов удаление из них гидратной воды и разложение органического спирта, в среде которого они были получены, зарегистрированы двумя эндоэффектами в области 80–400° С.

Все исследуемые фосфаты хрома рентгеноаморфны, вплоть до температур 940–1030° С (рис. 1), при которых происходит их кристаллизация, сопровождающаяся потерей массы образца, т. е. кристаллизация аморфной фазы независимо от ее состава наступает только после полного удаления

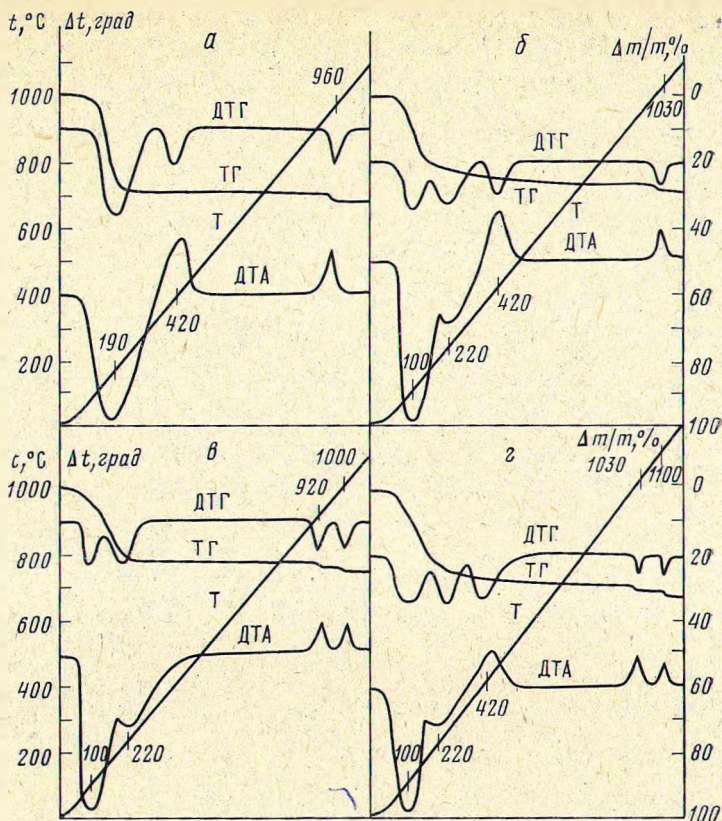


Рис. 1. Дериватогаммы фосфатов хрома: а - 2; б - 4*; в - 8; г - 5* (номера образцов приведены согласно табл. 1)

микроколичеств воды, что уже отмечалось при изучении аморфных и гелеобразных фосфатов алюминия [8]. Рентгенофазовый анализ аморфного и гелеобразного образцов фосфата хрома с соотношением $\text{Cr}_2\text{O}_3:\text{P}_2\text{O}_5=1:0,75$, прокаленных до температуры кристаллизации, свидетельствует об образовании безводного $\beta\text{-CrPO}_4$ (рис. 1, б, рис. 2, 2). Следует отметить, что несмотря на избыточное содержание окиси хрома по отношению к P_2O_5 , рентгенографически идентифицируется только безводный фосфат хрома. Вероятно, окись хрома в этих условиях не закристаллизована, поэтому она не обнаруживается в присутствии кристаллической фазы безводного фосфата хрома.

При изменении соотношения $\text{Cr}_2\text{O}_3:\text{P}_2\text{O}_5$ от 1 до 0,66 кристаллизация аморфной фазы протекает в два этапа, соответствующих наличию экзотермических эффектов с максимумами при 1030 и 1100°С, обусловленными кристаллизацией безводного фосфата хрома и, вероятно, пирофосфата хрома (рис. 1, г; рис. 2, 3).

При нагревании смешанного алюмохромфосфата при температуре 920°С кристаллизуется $\alpha\text{-CrPO}_4$, а в области температур 1000–1060°С появляется новая кристаллическая фаза, идентифицированная, согласно литературным данным [9], как тридимитоподобный безводный фосфат алюминия (рис. 1, в; рис. 2, 4, 5).

Суммарная кислотность аморфных фосфатов хрома найдена на уровне 0,16–0,3 моль/г или на единицу поверхности 1,70–4,70 моль/м² (табл. 1, образцы 1–3). С понижением рН осаждения изменяется мольное соотношение компонентов ($\text{Cr}_2\text{O}_3:\text{P}_2\text{O}_5$) продуктов осаждения в сторону увеличения содержания P_2O_5 , однако кислотность фосфатов хрома на единицу веса заметно падает. Это может быть обусловлено уменьшением содержа-

Распределение концентрации кислотных центров по их силе для аморфных и гелеобразных фосфатов хрома, прокаленных при различных температурах

Образцы	№ п/п	250° C						350° C						550° C					
		концентрация кислотных центров (ммоль/г) в интервале Н ₀						концентрация кислотных центров (ммоль/г) в интервале Н ₀						концентрация кислотных центров (ммоль/г) в интервале Н ₀					
		OT +6,8	OT +4,8	OT +3,8	OT +2,0	OT -3,0	суммарная кислотность, ммоль/г	OT +6,8	OT +4,8	OT +3,8	OT +2,0	OT -3,0	суммарная кислотность, ммоль/г	OT +6,8	OT +4,8	OT +3,8	OT +2,0	OT -3,0	суммарная кислотность, ммоль/г
Аморфные фосфаты хрома	1	—	0,20	—	—	—	0,20	—	—	—	—	0,20	—	—	—	—	—	—	0,37
	2	—	—	0,20	—	—	0,20	—	—	—	—	0,08	—	—	—	—	—	—	0,13
	3	—	0,05	—	—	—	0,10	0,16	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,03
Стандартный образец	*	—	—	0,025	0,05	0,05	0,125	—	—	—	—	0,20	0,20	—	—	—	—	—	0,40
Гелеобразные фосфаты хрома	4	—	—	0,45	0,02	—	0,47	—	—	—	—	0,45	0,05	—	—	—	—	—	0,20
	5	—	0,16	—	0,10	0,18	0,44	0,13	—	—	0,31	0,20	—	—	—	—	—	—	0,20
	6	—	—	0,26	0,10	—	0,36	—	—	—	0,51	—	—	—	—	—	—	—	0,30
	7	—	—	—	0,17	0,10	0,27	—	—	—	0,16	0,10	0,30	—	—	—	—	—	0,38
8	—	—	0,20	0,30	—	0,50	0,32	0,2	0,23	—	—	—	—	—	—	—	—	0,55	

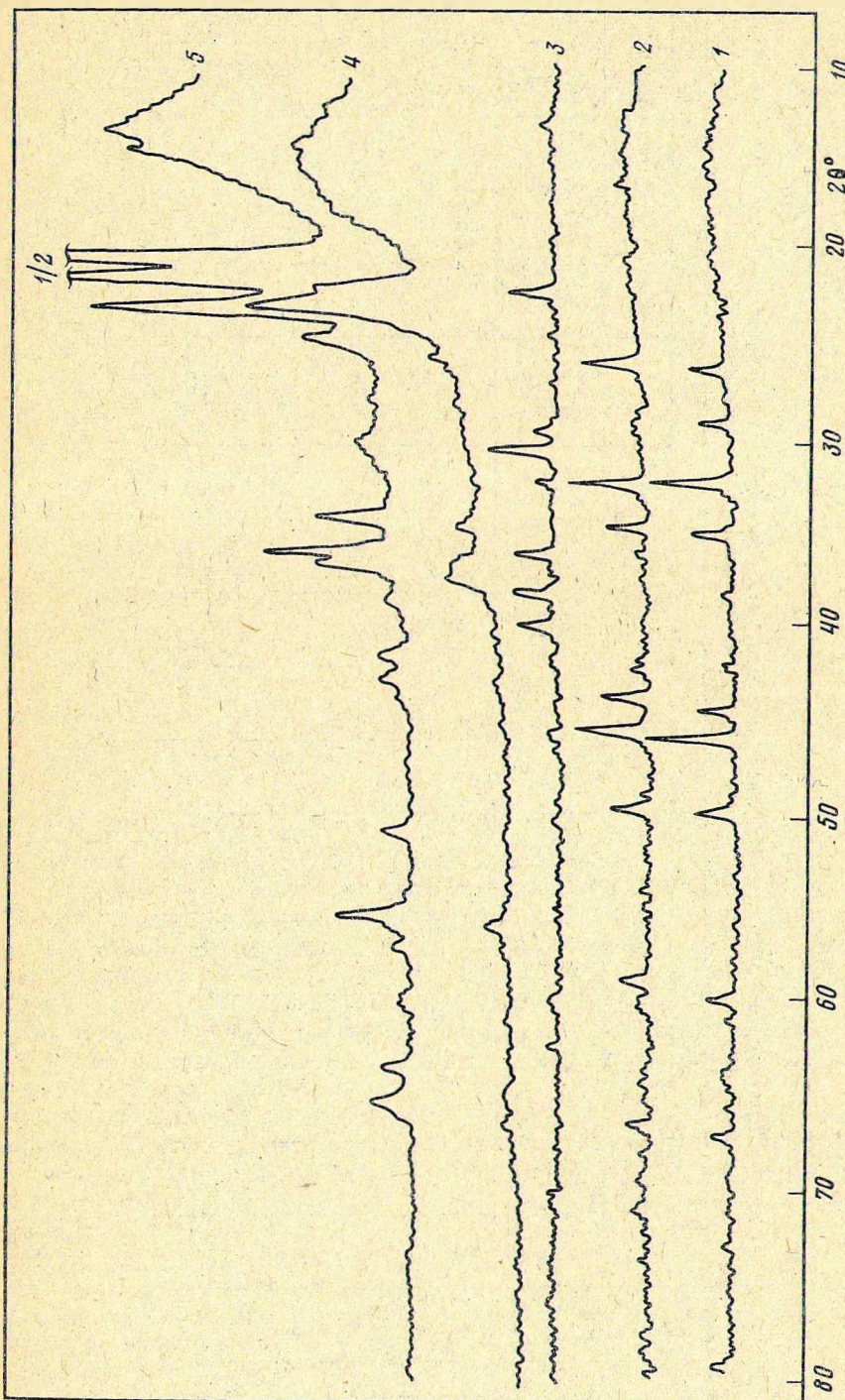


Рис. 2. Рентгенограммы фосфатов хрома: 1 - № 2; 2 - № 4; 3 - № 5; 4 - № 8 (940° С); 5 - № 8 (1200° С) (номера образцов приведены согласно табл. 1)

ния групп ОН, связанных непосредственно с катионом Cr^{3+} , выполняющим в данном случае функции кислоты Льюиса.

Для гелеобразных фосфатов хрома характерно более высокое значение суммарной кислотности на единицу веса образца, т. е. $0,5 \div 0,75$ ммоль/г, причем максимальной кислотностью обладает смешанный алюмохромфосфатный образец, полученный в среде органического спирта.

Результаты исследования распределения концентрации кислотных центров по их силе для аморфных фосфатов хрома свидетельствуют о наличии преимущественно слабых кислотных центров с $+6,8 \leq H_0 \leq +3,3$ (табл. 2, образцы 1–3). У гелеобразных фосфатов спектр кислотности представлен более широко, причем преобладают кислотные центры с $+3,3 \leq H_0 \leq -3,0$.

Как видно из табл. 2, повышение температуры обработки образцов обнаруживает тенденцию к возрастанию их общей кислотности, причем для аморфных фосфатов хрома максимум кислотности находится в интервале температур $350\text{--}500^\circ\text{C}$. Согласно термографическим исследованиям (рис. 1, а), в указанном интервале температур удаляется основная масса гидратной воды и полностью удаляется аммиак, т. е. найденная величина кислотности обусловлена, вероятно, наличием структурных ОН-групп.

Для гелеобразных образцов максимум кислотности проявляется более отчетливо и соответствует температуре 350°C , при которой поверхность фосфата освобождается от остатков мочевины и органического спирта. Повышение температуры до 550°C способствует некоторому уменьшению концентрации кислотных центров, однако для смешанного алюмохромфосфата (табл. 2, образец 7) она остается достаточно высокой. Увеличение температуры обработки образцов приводит также к перераспределению силы кислотных центров в сторону уменьшения концентрации слабых кислотных центров и увеличению концентрации кислотных центров средней силы. Полученные результаты по кислотности фосфатов хрома аналогичны ранее изученному [8] изменению кислотности фосфата алюминия при термообработке.

Литература

1. Крымова В. В. и др. Ж. физ. химии, 1979, т. 53, № 11, с. 2872.
2. Грязнова Э. В., Крымова В. В., Ещенко Л. С., Островский Л. К. Всесоюз. конф. по механизму каталитических реакций. Тез. докл., М.: Наука, 1978, 241.
3. Тада Акио и др. J. Chem. Soc. Jap. Ind. Chem. Soc., 1970, t. 73, № 6, p. 1069.
4. Гребенько Н. В. и др. Способ получения пористого фосфата хрома.— Авт. свид. СССР № 698921. Бюлл. изобр., № 43, 1979.
5. Гребенько Н. В. и др. Способ получения смешанных фосфатов хрома и алюминия.— Авт. свид. СССР № 745453. Бюлл. изобр., № 6, 1980.
6. Walling C. J. Amer. Chem. Soc., 1950, v. 72, p. 4164.
7. Ещенко Л. С., Печковский В. В., Новиков О. В. Изв. АН БССР, сер. хим. н., 1978, № 2, с. 68.
8. Гребенько Н. В., Ещенко Л. С., Печковский В. В. Ж. неорганической химии, 1977, т. 22, № 9, с. 2358.
9. ASTM X-Ray Powder Data File, Philadelphia, 1967.

Белорусский технологический институт
им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию
30.VII.1980