

УДК 546.621.185

Н. В. ГРЕВЕНЬКО, Л. С. ЕЩЕНКО, В. В. ПЕЧКОВСКИЙ

КИСЛОТНЫЕ СВОЙСТВА ОРТОФОСФАТОВ АЛЮМИНИЯ

Исследованы кислотные свойства варисцита, метаварисцита, аморфного и гелеобразного ортофосфатов алюминия. Показано, что на их поверхности присутствуют кислотные центры различной силы и концентрации. Установлена зависимость изменения кислотных свойств исследуемых ортофосфатов от температуры термообработки. Высказано предположение о причинах возникновения кислотности на поверхности ортофосфатов алюминия.

Кислородсодержащие соединения фосфора — ортофосфорная кислота и ее соли, предварительно подвергнутые термической обработке, обладают высокой термической стабильностью, каталитической активностью и селективностью [1–5]. Сравнительно немногочисленные исследования катализа на фосфатах многовалентных металлов показали [6–9], что их каталитические свойства определяются наличием на поверхности активных кислотных центров. Активность фосфатных катализаторов, обладающих кислотностью, зависит как от природы, силы, так и от количества кислотных центров на единице поверхности.

В литературе приведено мало сведений о кислотных свойствах фосфатов металлов. Такие важные данные как влияние способа и условий при-

Таблица 1
Химический состав и величина удельной поверхности синтезированных фосфатов алюминия

Фосфат алюминия	Химический состав	Удельная поверхность S, уд. м ² /г
Метаварисцит	AlPO ₄ ·2H ₂ O	16,3
Варисцит	AlPO ₄ ·2H ₂ O	13,0
Аморфный	AlPO ₄ ·3H ₂ O	107,0
Гелеобразный	AlPO ₄ ·Al ₂ O ₃ ·xH ₂ O	300,0

готовления, структуры и химического состава фосфатов на их кислотные свойства в литературе практически отсутствуют.

Цель данной работы — исследование кислотности ортофосфатов алюминия, полученных в кристаллическом, аморфном и гелеобразном состоянии. Ранее [10, 11] было показано влияние условий и способа получения этих соединений на их состав и свойства.

Химический состав и величина удельной поверхности исследуемых фосфатов алюминия приведены в табл. 1. Кристаллические образцы (варисцит и метаварисцит) получены растворением Al(OH)₃ в H₃PO₄ с последующей кристаллизацией из раствора [10]. Аморфные и гелеобразные фосфаты алюминия осаждали из растворов азотнокислого алюминия и фосфорной кислоты аммиаком или мочевиной [11]. Результаты исследований термических превращений данных фосфатов при их термообработке приведены в работах [10, 11].

Исследование кислотных свойств поверхности исходных и термообработанных фосфатов алюминия проводили методами аминного титрования [12, 13] и адсорбции аммиака [14]. При определении общей кислотности методом адсорбции аммиака использовали образцы фосфатов алюминия, предварительно прокаленные в интервале температур 550–1050° С.

Число кислотных центров на варисците при титровании с индикатором, имеющим $pK_a=4,8$, составляет 0,2 ммоль/г, в то время как на метаварисците — 0,1 ммоль/г. Титрование с индикатором, имеющим $pK_a=+0,8$, дает

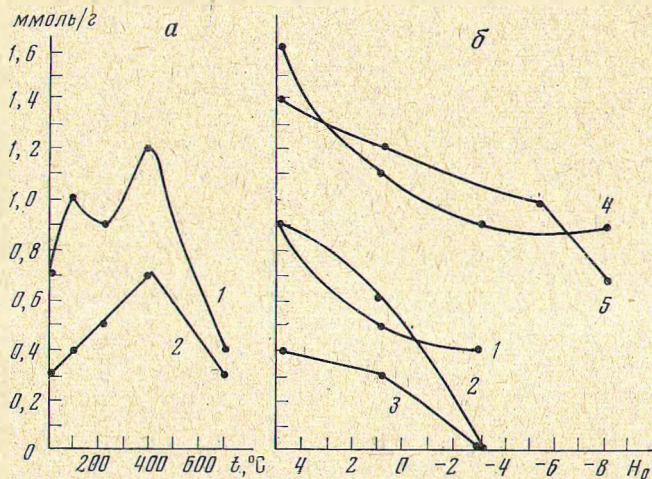


Рис. 1. Распределение кислотных центров по их силе: а — кислотные центры аморфных образцов; 1 — $H_0 \leq +4,8$; 2 — $H_0 \leq +0,8$; б — температура термообработки аморфных образцов (°С); 1 — 230; 2 — 400; 3 — 700; гелеобразных образцов (°С); 4 — 450; 5 — 600

общее число центров $H_0 \leq 0,8$, равное для варисцита 0,20 ммоль/г, для метаварисцита 0,05 ммоль/г. Разность между величинами при $pK_a=+4,8$ и $pK_a=+0,8$ дает величину концентрации кислотных центров с H_0 в интервале от +4,8 до +0,8.

Термическая обработка образцов приводит к уменьшению концентрации кислотных центров с $H_0 \leq +4,8$ и с $H_0 \leq 0,8$. Образцы, прокаленные выше 600° С, практически не обладают поверхностной кислотностью.

По мере дегидратации аморфного $AlPO_4 \cdot 3H_2O$ характерно увеличение кислотности образцов в интервале температур 180–400° С. Суммарная кислотность образцов проходит через максимум и достигает 1,2 ммоль/г. Кислотные центры с $H_0 \leq -3$ появляются при температуре ≈ 250 ° С, которая соответствует минимуму эндотермического эффекта на кривой ДТА. На рис. 1, а приведена зависимость числа кислотных центров с $H_0 \leq +4,8$ и $H_0 \leq 0,8$ в зависимости от температуры прокаливания. На рис. 1, б представлены кривые распределения кислотных центров по их силе для различных температур прокаливания.

Гелеобразный алюмофосфат обладает более сильной кислотностью по сравнению с аморфными образцами. При этом резко возрастает число центров промежуточной силы (H_0 от +4,0 до +3,3). Наряду с этим появляются новые центры ($H_0 \leq -5,6$). Кривые распределения кислотных центров по их силе для гелеобразного продукта при различных температурах прокаливания приведены на рис. 1, б.

На более сильную кислотность гелеобразных образцов, по сравнению с аморфными, указывают также данные табл. 2, в которой приведены результаты количественного определения сорбированного аммиака фосфатами алюминия, прокаленными в интервале температур 550–1050° С. Как

видно из табл. 2, общая кислотность гелеобразных и аморфных образцов с повышением температуры прокаливания уменьшается. Однако количество аммиака, десорбированного в интервале температур 425–525° С, наоборот, с увеличением температуры термообработки, возрастает.

На рис. 2, а приведены десорбционные кривые аммиака, полученные при исследовании кислотных свойств гелеобразных образцов по методике, описанной в работе [15]. Согласно рис. 2, а, аммиак десорбируется в широком интервале температур, при этом величина и положение десорб-

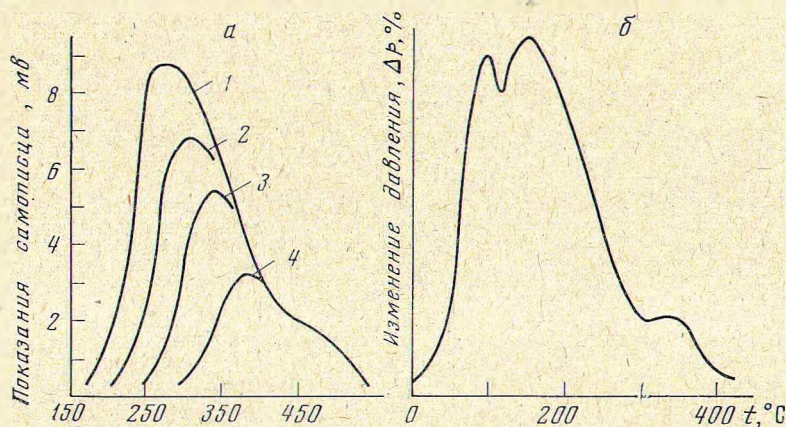


Рис. 2. Десорбционные термохроматограммы (а) и дифференциальная термобарометрическая кривая термодесорбции аммиака (б) для гелеобразного фосфата алюминия, термообработанного при 500° С. Температура адсорбции аммиака (°С): 1 — 175; 2 — 190; 3 — 220; 4 — 260

ционных максимумов зависят от температуры термообработки образцов. Широкий температурный интервал десорбции аммиака с поверхности гелеобразного фосфата алюминия подтверждает наличие на его поверхности адсорбционных центров различной природы и силы, несмотря на то

Таблица 2

Зависимость количества десорбированного аммиака от условий предварительной обработки алюмофосфатов при различных температурах

Образец	Температура прокалики, t, °С	Общая кислотность, ммоль/г	Распределение десорбированного аммиака в интервале температур (ммоль/г)		
			175—300	300—425	425—525
Гелеобразный	550	1,561	0,936	0,481	0,144
	700	1,519	0,831	0,292	0,396
	850	1,421	0,292	0,261	0,369
	950	0,963	0,485	0,198	0,280
	1060	0,080	—	—	—
Аморфный	550	0,732	0,442	0,221	0,069
	700	0,638	0,380	0,137	0,121
	850	0,443	0,233	0,101	0,119
	1050	0,136	—	—	—

что разрешение пиков, ответственных за эти центры, оказалось невозможным. Четкое разделение трех пиков на кривой термодесорбции аммиака удалось зафиксировать лишь на установке дифференциально-термической барометрии, описанной в работе [16]. Методика проведения исследования заключалась в следующем: навеску гелеобразного фосфата алюминия помещали в кварцевую пробирку, которую вакуум-плотно

соединяли с системой регистрации вакуума и нагревали до температуры 550° С. Затем в охлажденную до комнатной температуры пробирку с навеской подавали очищенный аммиак. Через 30 мин подачу аммиака прекращали, в системе создавали разрежение ($1 \cdot 10^{-2}$ – $4 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст.) и начинали температурную десорбцию, которую регистрировали с помощью двухкоординатного потенциометра.

Первый максимум на ДТБ кривой (рис. 2, б) соответствует температуре 110° С, второй — 160° С. Третий пик фиксировался в виде перегиба

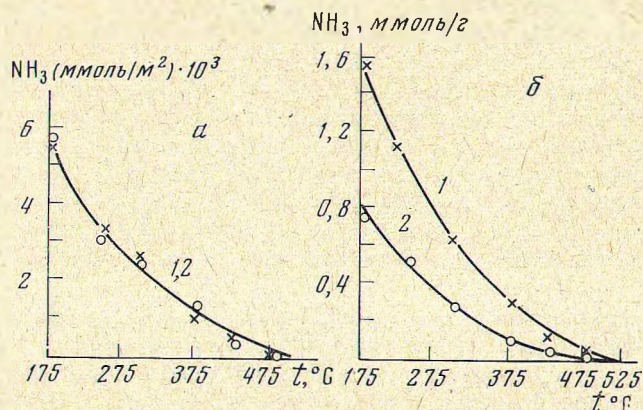


Рис. 3. Кривые адсорбционной емкости по аммиаку из расчета на единицу площади (а) и на единицу веса (б) гелеобразного фосфата алюминия, термообработанного при 550° С. 1 — гелеобразный; 2 — аморфный

с максимумом при 340° С. Можно полагать, что на термообработанном гелеобразном фосфате алюминия имеются по крайней мере три вида центров с различными энергиями адсорбции. Характерно, что аморфные образцы имели такие же десорбционные термобарометрические кривые, как и гелеобразные, лишь со значительно меньшей интенсивностью.

На рис. 3 показаны кривые адсорбционной емкости аморфных и гелеобразных образцов по аммиаку из расчета на единицу веса фосфата и на единицу площади. При отнесении на единицу веса гелеобразный фосфат алюминия является более кислым, чем аморфный, в то время как при отнесении на единицу площади поверхности кривые для обоих образцов совпадают.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Вероятно, как и в случае сульфатов металлов, кислотные свойства поверхности исследуемых фосфатов алюминия обусловлены специфическим взаимодействием молекул воды с катионом и анионом соли [12]. Согласно [12], при удалении из исходного гидрата координационной воды появляется свободная орбита, которая по отношению к основанию действует как электронный акцептор. Кислотные свойства такого продукта аналогичны $AlCl_3$ и BF_3 , которые считаются классическими кислотами Льюиса. Кроме того, с возникновением свободной орбиты координационная вода оказывается под действием электронного притяжения ионов металла, образуя связь $Me-OH$, а атомы водорода, примыкающие к кислородным атомам групп PO_4^{-3} , способны к легкой протонизации. Последнее и является причиной наличия кислотных центров Бренстеда на поверхности фосфатов.

В свете этих фактов исследуемые фосфаты алюминия являются гидратами, в которых молекулы воды образуют ближнее окружение катионов, располагаясь во внутренней сфере.

Согласно структурным данным [17], в варисците одна молекула воды (H_2O I) принимает участие в построении решетки кристалла, а вторая молекула воды (H_2O II) расположена в пустотах решетки, образуя связь с тремя кислородами фосфатного аниона, атомами металла и молекулой воды. Следует заметить, что данная молекула воды может образовывать сильные Н-связи, так как расстояние $\text{O}\dots\text{O}$ с ближайшими анионами лежит в пределах 2,6–2,7 Å. Для H_2O (I) характерно образование короткой связи между ее кислородом и кислородом ортофосфатного аниона, а также связи $\text{Me}\dots\text{O}$.

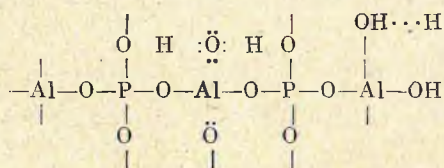
Структурные исследования метаварисцита показали [18], что он имеет слоистую структуру, и молекулы воды, как и в цеолитах волокнистого типа, располагаются между параллельными слоями кристалла.

Таким образом, под влиянием иона Al, как сильного комплексообразователя, и фосфат-иона, как аниона с выраженными протонакцепторными свойствами, молекулы воды в гидратах фосфатов алюминия, по-видимому, находятся в сильно возмущенном, «преддиссоциионном» состоянии, что обеспечивает принципиальную возможность перехода протона к аниону в результате лишь теплового возбуждения, приводящего к дегидратации исходного гидрата.

Изучение физико-химических превращений, происходящих при нагревании трехзамещенных фосфатов алюминия, позволило подтвердить возможность диссоциации координированной воды с образованием кислых групп, конденсация которых приводит к образованию в продуктах дегидратации полифосфатов.

Следовательно, наличие кислотности на поверхности средних фосфатов алюминия следует связывать с поляризующими свойствами катиона и возможностью образования при дегидратации донорно-акцепторной связи катион — кислород H_2O и внутримолекулярных водородных связей. Различие в силе и концентрации кислотных центров на поверхности обусловлено разным состоянием гидратной воды в их структуре.

В случае гелеобразного фосфата алюминия его структуру можно представить как связь элементов фосфора, окруженных атомами кислорода и ионов алюминия, окруженных молекулами воды.



Поскольку соотношение $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{P}_2\text{O}_5$ в гелеобразном фосфате алюминия больше единицы, то единичная цепочка мицеллы, по-видимому, содержит количество атомов алюминия $n+1$, где n — число атомов фосфора. Согласно гипотезе [19], предложенной Планком для гелеобразных алюмосиликатов, ионы алюминия в концевых группах окиси алюминия координированы с группами OH^- и водой. Можно полагать, что такое строение характерно и для концевых групп гелеобразных фосфатов алюминия.

Что касается кислотности гелеобразных образцов, проявляющейся в довольно широком интервале температур, то, очевидно, она обусловлена наличием как протона в результате диссоциации координированной молекулы воды в массе образца, так и частично протонизированных OH -групп адсорбированных молекул воды, связанных водородными связями с OH -группами поверхности.

При удалении воды с поверхности алюмофосфата атомы алюминия в концевых группах становятся координационно-ненасыщенными и способны стать акцепторами электронов, что значительно усиливает их кислотные свойства. Поэтому образцы, прокаленные в интервале температур

550—850° С, имеют адсорбционные центры с высокой энергией связи и количество аммиака, десорбированного с гелеобразных образцов в интервале 425—525° С, растет (табл. 2).

Литература

1. Патент США, № 3626647, 1971.
2. Японский патент, № 30488, 1971.
3. Каталитические свойства веществ (под ред. В. А. Ройтера). Киев, «Наукова думка», 1968.
4. Ю. А. Горин, И. К. Горн, А. Н. Макашина. Ж. орган. химии, **1**, 852 (1965).
5. K. Kearby. Actes 2-me Congres internat. Catalyse, Paris, 1961, T. 2.
6. Г. А. Чистякова, З. А. Дульцева, С. А. Наумов. Сб. «Катализаторы основного органического синтеза», Л., 1974, стр. 66.
7. С. А. Наумов, З. А. Дульцева, Г. А. Чистякова, И. Я. Тюрлев. Сб. «Катализаторы основного органического синтеза», Л., 1974, стр. 75.
8. A. Alberoba, J. M. Marinas. An quim. Real. Soc. esp. fis. y quim., **67**, 631 (1971).
9. J. M. Marinas. Libro esp, **14**, 488 (1971).
10. Л. С. Ещенко. Канд. дисс., Минск, 1973.
11. Н. В. Гребенько, Л. С. Ещенко, В. В. Печковский. Ж. неорган. химии, **21**, 2660 (1976).
12. Тада Акио, Ямамото Ясуо, Ито Мицуоми, Судзуки Акира. Kogё Kagaku dzасси, **73**, 1069 (1970).
13. К. Танабе. Твердые кислоты и основания. М., «Мир», 1973.
14. Р. Андерсон. Экспериментальные методы исследования катализа. М., «Мир», 1972.
15. G. Amenomiya, J. H. B. Chenier, R. J. Svetanovic. J. Phys. Chem., **68**, 52 (1964).
16. В. Н. Макашун. Канд. дисс., Минск, 1971.
17. R. C. L. Moonay-Slater. Acta Crystallogr., **14**, 1140 (1961).
18. J. Forest. Publ. Techn., № 145 (1965).
19. C. J. Plank. Colloid. Sci., **2**, 413 (1947).

Белорусский технологический институт им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию
14 января 1977 г.