

УДК 546.631:661:635

Л. С. ЕЩЕНКО, В. В. ПЕЧКОВСКИЙ, Р. Н. ДВОСКИНА

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ОРТОФОСФАТОВ СКАНДИЯ

Изучено взаимодействие ортофосфорной кислоты и скандийсодержащего компонента с целью получения кристаллических и аморфных фосфатов скандия. Исследовано влияние условий получения и термообработки на физико-химические свойства синтезированных ортофосфатов скандия.

Сведения о получении и свойствах среднего фосфата скандия немногочисленны. Так, кристаллический фосфат скандия состава $\text{ScPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ получен авторами [1], которые отмечают изоструктурность данного соединения с ортофосфатами железа и алюминия.

Взаимодействием растворов нитрата скандия и однозамещенного фосфата аммония получен фосфат скандия [2], который, вероятно, являлся аморфным и идентифицирован авторами как $\text{ScPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Авторы отмечают высокую поверхностную кислотность полученного соединения, его развитую удельную поверхность и каталитическую активность в реакциях кислотного типа.

Данные о зависимости состава, структуры и свойств ортофосфатов скандия от условий их получения в литературе практически отсутствуют.

С целью выяснения влияния условий синтеза на химический состав и свойства ортофосфатов скандия в данной работе исследовано взаимодействие ортофосфорной кислоты и скандийсодержащего компонента при различных условиях.

Исходными продуктами для получения фосфатов скандия служили окись или соль скандия марки «ч.д.а.», ортофосфорная кислота и водный раствор аммиака марки «х.ч.». Синтез проводили нейтрализацией смеси соли скандия и фосфорной кислоты раствором аммиака при заданном значении рН и комнатной температуре, а также взаимодействием окиси скандия с фосфорной кислотой при нагревании. В первом случае смесь, состоящую из 0,1 мол/л растворов хлористого скандия и фосфорной кислоты в мольном отношении 1 : 1, непрерывно подавали в реакционный сосуд для нейтрализации поступающим туда же раствором аммиака. Постоянное значение рН среды поддерживали изменением расхода аммиака при постоянном расходе скандий- и фосфорсодержащего раствора. При взаимодействии поступающих растворов в реакционном сосуде образовывалась пульпа, которую непрерывно отводили на фильтр для отделения от маточника. Полученный аморфный осадок отмывали охлажденной водой до отсутствия в нем хлорид-ионов и высушивали при температуре 60–70° до постоянной массы.

Кристаллический фосфат скандия получали взаимодействием окиси скандия с фосфорной кислотой, а также путем кристаллизации аморфного ортофосфата скандия при комнатной температуре. Анализ полученных образцов на содержание Sc_2O_3 и P_2O_5 проводили по известным методикам [3, 4]. Величину удельной поверхности исходных и термообработанных

фосфатов скандия определяли по тепловой десорбции аргона [5]. Термический анализ ортофосфатов скандия осуществляли на дериватографе системы «Паулик».

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При взаимодействии соли скандия, фосфорной кислоты и аммиака при комнатной температуре образуются рентгеноаморфные осадки, которые, однако, при длительном выдерживании под маточником переходят в кристаллическое состояние. Согласно химическому анализу, фосфат скандия, полученный при рН 3,0–4,5 и выдержанный под маточником в течение

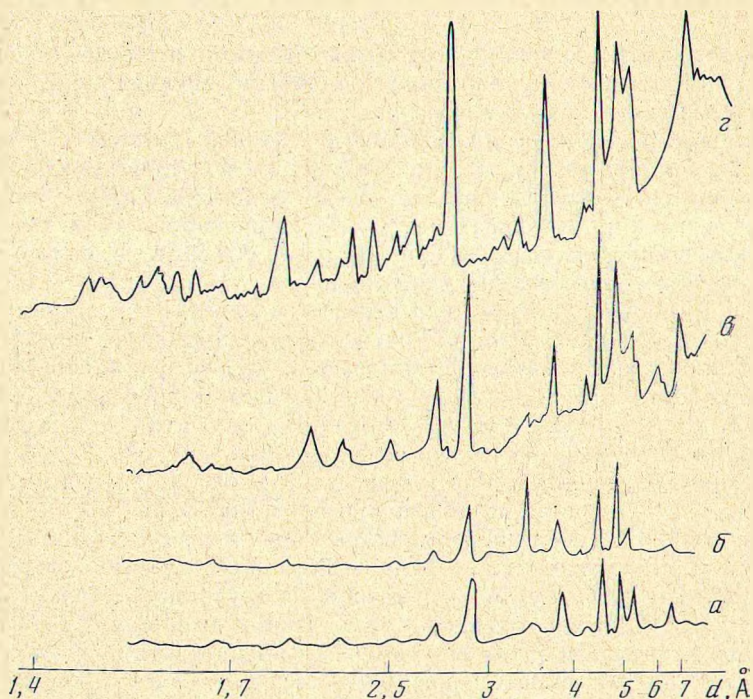


Рис. 1. Рентгенограммы ортофосфатов скандия, полученных кристаллизацией аморфного фосфата скандия (а), взаимодействием окиси скандия с фосфорной кислотой (б), ортофосфатов железа (в) и алюминия (г)

200 дней, соответствует брутто-составу $\text{ScPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и имеет рентгенограмму, показанную на рис. 1, а. Такой же состав и такую же рентгенограмму имеет и фосфат скандия, полученный взаимодействием окиси скандия и фосфорной кислоты при нагревании (рис. 1, б). Сравнение данных рентгенограмм с рентгенограммами ортофосфатов железа и алюминия моноклинного типа, имеющих состав $x\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (где x — Fe или Al) показывает их сходство (рис. 1). Сдвиг значений межплоскостных расстояний в сторону более высоких величин на рентгенограмме ортофосфата скандия, по сравнению с рентгенограммами ортофосфатов железа и алюминия, обусловлен влиянием природы катиона. На основании рентгенографических данных можно предположить, что полученные ортофосфаты скандия изоструктурны ортофосфатам алюминия и железа общей формулы $\text{MePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, где Me — Fe, Al, что согласуется с данными авторов [1].

Отличие приведенной рентгенограммы ортофосфатов скандия от ранее известной [6], по-видимому, можно объяснить возможностью образования различных кристаллических структур среднего фосфата скандия, что определяется условиями синтеза, такими как концентрация P_2O_5 в растворе,

Химический состав аморфных фосфатов скандия и маточных растворов

рН осажде- ния	Химический состав осадка, масс. %				Мольное соот- ношение $Sc_2O_3 : P_2O_5 :$ $: NH_3$ в осадке	Состав маточного раствора, масс. %	
	Sc_2O_3	P_2O_5	NH_3	H_2O		Sc_2O_3	P_2O_5
3	33,6	37,2	—	28,9	1 : 1,10 : 0,0	Следы	0,12
5	34,6	35,9	—	29,2	1 : 1,00 : 0,0	—	0,02
7	35,2	33,3	2,1	29,2	1 : 0,92 : 0,47	—	—
9	36,1	32,8	2,9	27,9	1 : 0,88 : 0,65	0,05	0,42

длительность кристаллизации, рН среды. Влияние этих факторов хорошо известно на примере получения кристаллических модификаций дигидратов средних фосфатов алюминия и железа [7, 8].

Сливанием растворов соли скандия, фосфорной кислоты и аммиака при комнатной температуре и рН 3,0; 5,0; 7,0; 9,0 в данной работе получены также аморфные фосфаты скандия, представляющие интерес как добавки при приговлении катализаторов кислотно-основного типа. Химический состав полученных осадков, высушенных при 60–70° С до постоянной мас-сы, и маточника представлены в таблице.

Согласно приведенным результатам, с ростом рН осаждения от 3,0 до 9,0 мольное соотношение Sc_2O_3/P_2O_5 в осадке изменяется от 0,91 до 1,14. Следовательно, при взаимодействии соли скандия, фосфорной кислоты и аммиака состав образующихся фосфатов скандия можно представить общей формулой $xSc_2O_3 \cdot yP_2O_5 \cdot zNH_3 \cdot nH_2O$, где x , y , z , n являются переменными величинами, зависящими от условий осаждения.

Как видно из таблицы, при рН среды, равном 5,0, значение x , y равно примерно 1, $z=0$ и состав осадка можно представить как $ScPO_4 \cdot 3H_2O$. Следует заметить, что такой же состав характерен и для ортофосфатов железа и алюминия, полученных в аналогичных условиях [9, 10]. При увеличении рН среды количество аммиака в маточнике возрастает, в результате чего образуются осадки, в которых $z>0$. На основании химического анализа образцов, полученных при рН 7,0 и 9,0, количество аммиака в осадке соответствует 0,47–0,65 моля NH_3 на 1 моль $ScPO_4$, что дает основание предпо-лагать образование аммонийных фосфатов скандия.

Химический анализ маточных растворов показал, что при осаждении в области рН 3,0–7,0 скандий практически полностью выпадает в твердую фазу и отсутствует в маточнике. При проведении процесса в щелочной среде (рН 9,0) в маточном растворе обнаруживаются заметные количества скандия и фосфора, что обусловлено увеличением растворимости фосфата скандия в этих условиях.

В зависимости от рН среды были получены аморфные ортофосфаты скандия, обладающие различной удельной поверхностью. На рис. 2 показано изменение величины удельной поверхности синтезированных образ-цов от рН осаждения (рис. 2, а), а также от температуры термообработки (рис. 2, б).

Как известно [11, стр. 23], большую величину удельной поверхности имеют пористые системы, состоящие из твердого скелета с сетью пор в нем. Пористые системы иногда представляют в виде идеализированной сово-купности однородных цилиндрических капилляров, хаотически распо-ложенных в скелете, либо как пространственный каркас, состоящий из гло-бул с соединяющими друг с другом полостями между ними, либо как систему плоскопараллельных пластинок с зазорами между ними, прости-рающимися по всему объему частички [12].

При осаждении, какое имеет место в случае получения аморфных орто-фосфатов скандия, текстура осадков, по-видимому, отличается хаотическим расположением частичек, которые срастаются друг с другом лишь в точках

контакта. В данном случае поры по порядку величины сравнимы с размерами частичек, которые и определяют величину удельной поверхности образцов.

Как следует из экспериментальных данных, pH среды оказывает заметное влияние на размер частиц и, следовательно, на удельную поверхность полученных образцов. Максимальной удельной поверхностью обладают осадки, полученные в нейтральной среде (рис. 2). При увеличении pH поверхность уменьшается, что связано с протеканием в этих условиях взаимодействия между осадком и маточником и последующим доосаждением. Это вызывает заполнение пор между агломератами внутри одной гранулы, благодаря чему возможно образование непористых частиц [11, стр. 426].

Большое влияние на величину удельной поверхности оказывает температура термообработки полученных фосфатов скандия. Для всех

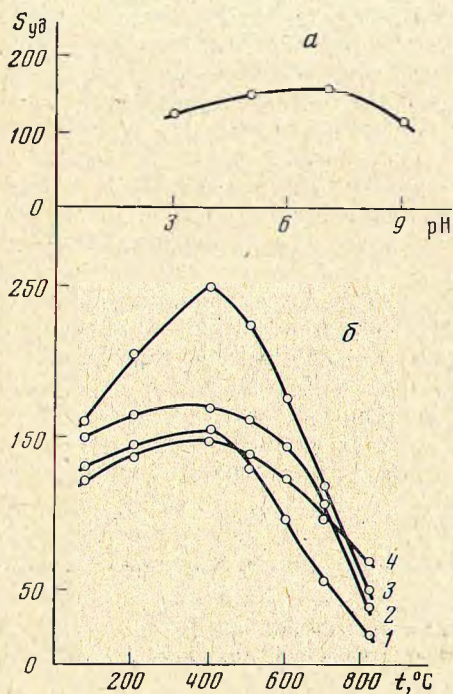


Рис. 2

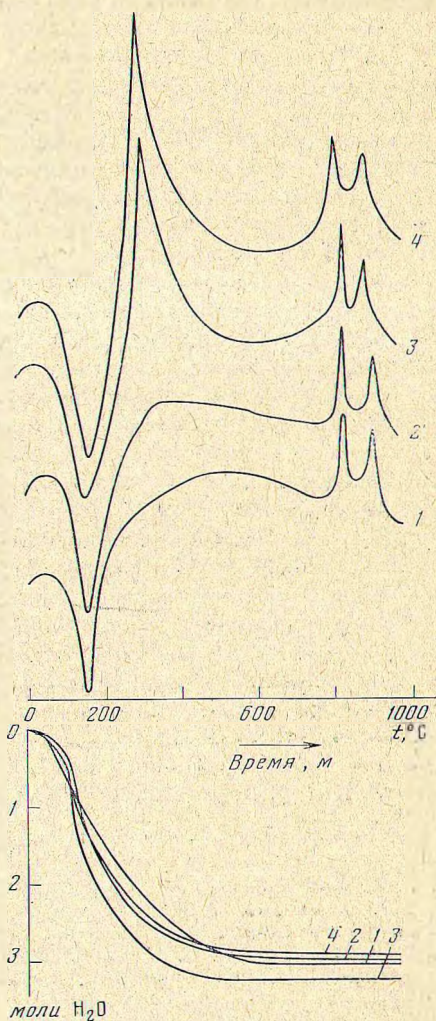


Рис. 3

Рис. 2. Влияние pH осаждения (а) и температуры термообработки (б) на величину удельной поверхности аморфных фосфатов скандия, полученных при pH 3,0 (1), 5,0 (2), 7,0 (3), 9,0 (4)

Рис. 3. Кривые нагревания и потери массы (записанные в атмосфере воздуха) аморфных фосфатов скандия, полученных при pH 3,0 (1), 5,0 (2), 7,0 (3), 9,0 (4). Скорость нагрева 10 град/м

образцов максимум удельной поверхности соответствует температуре, равной 400° С, после чего начинается заметное снижение величины $S_{уд}$ с увеличением температуры термообработки.

Как видно из рис. 3, на котором приведены кривые нагревания синтезированных фосфатов скандия, возрастание удельной поверхности наблю-

дается по мере удаления воды и аммиака из образцов, которому соответствует на кривых нагревания эндотермический эффект в области 80—400° С. Согласно кривым потери массы, убыль массы образцов в данном температурном интервале составляет 96—97% от первоначального веса; остаточное количество прочно связанной воды отщепляется в широком температурном интервале вплоть до температуры кристаллизации аморфной фазы при 820° С.

Резкое возрастание величины удельной поверхности образца, полученного при рН 7,0 и термообработанного в интервале 100—400° С, вызвано, очевидно, возникновением после удаления газообразных компонентов пор, представляющих собой зазоры между беспорядочно расположенными частицами. При этом упаковка частиц может быть рыхлой и вся их поверхность доступна для молекул адсорбата.

После эндотермического эффекта на кривых нагревания образцов, полученных при рН 7,0 и 9,0, присутствует экзотермический эффект, обусловленный окислением выделяющегося аммиака кислородом воздуха. При записи кривых нагревания данных образцов в атмосфере аргона указанный эффект отсутствует.

Нагревание образцов выше 400° С сопровождается уменьшением величины их удельной поверхности (рис. 2), вызванным постепенным протеканием процесса спекания. Более высокую скорость спекания фосфата скандия, полученного при рН 7,0, по сравнению с остальными, можно объяснить наличием в нем большого числа узких пор, поскольку известно [13], что при нагревании в первую очередь исчезают поры меньшего радиуса.

Рентгенограммы образцов, прокаленных при температурах ниже 820° С (начала экзотермического эффекта на кривых нагревания), показали, что эти образцы рентгеноаморфны. В области экзотермических эффектов при температурах 820—840° С происходит кристаллизация аморфной фазы с последующей перекристаллизацией и образованием безводного ScPO_4 типа циркона, который образуется также при термообработке кристаллического ортофосфата скандия [6].

В случае образцов с соотношением $\text{Sc}_2\text{O}_3/\text{P}_2\text{O}_5 > 1$ выделяющаяся окись скандия при кристаллизации безводного фосфата скандия, по-видимому, рентгеноаморфна и на рентгенограммах не обнаруживается. Присутствием аморфной фазы в образцах с соотношением $\text{Sc}_2\text{O}_3/\text{P}_2\text{O}_5 > 1$ можно объяснить и высокие значения величины их удельной поверхности при данной температуре термообработки (рис. 2), так как безводный фосфат скандия, полученный дегидратацией $\text{ScPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, имеет поверхность, равную только 15 м²/г.

Литература

1. П. П. Мельников, Л. Н. Комиссарова, Т. С. Ромадова, А. К. Степанова. Ж. неорг. хим. материалы, 12, 877 (1976).
2. Н. Е. Старостенко. Автореф. канд. дисс. М., 1967.
3. Ф. Н. Кольман, Е. Б. Брудкус, Р. Х. Ошеревич. Методы анализа при контроле производства серной кислоты и фосфорных удобрений. М., «Химия», 1965, стр. 258.
4. Б. С. Цыпина, О. В. Конькова. Заводск. лаборатория, 25, 1430 (1959).
5. Н. Е. Бушнова и др. Кинетика и катализ, 7, 1085 (1965).
6. Л. А. Мирноши и др. Известия АН БССР, сер. хим. н., 2, 45 (1974).
7. P. Veuil, A. Bouille, Compt. rend. acad. Sci., 253, 2699 (1961).
8. F. V. D'Yvoire. Compt. Rend., 252, 414 (1961).
9. Л. С. Ещенко, В. В. Печковский, О. В. Новиков. Известия АН БССР, сер. хим. н., 2, 68 (1978).
10. Н. В. Гребенко, Л. С. Ещенко, М. И. Кушель. Изв. высш. учебн. завед., Химия и хим. технологии, 19, 1070 (1976).
11. Строение и свойства адсорбентов и катализаторов (под ред. Б. Г. Линсена), М., «Мир», 1973.
12. A. Wheller. Catalysis, 2, 105 (1955).
13. G. S. Kuczynski. Powder Metall, 12, 4 (1963).