

*ЕЩЕНКО Л. С., ПЕЧКОВСКИЙ В. В., ПРОДАН И. Е.,  
МИЛИЦИНА Н. Б.*

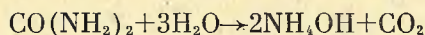
## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В СИСТЕМЕ СОЛЬ ЖЕЛЕЗА (III) — ФОСФОРНАЯ КИСЛОТА — МОЧЕВИНА — ВОДА

Исследовано взаимодействие в системе соль железа — фосфорная кислота — мочевины — вода при нагревании. Изучены условия образования гелеобразных феррофосфатов с развитой удельной поверхностью.

С расширением областей использования фосфатов многовалентных металлов в качестве катализаторов все более актуальным становится изучение закономерностей формирования их пористой структуры при получении из растворов.

Известно [1—3], что в зависимости от условий и способов получения фосфатов таких металлов, как Al, Fe, Cr, могут образоваться осадки, резко различающиеся структурно-адсорбционными свойствами. В ряде работ [3—5] показано, что при добавлении оснований к металл- и фосфорсодержащим растворам обычно получают крупнодисперсные аморфные осадки с несовершенной текстурой. Осаждение же пористых фосфатов некоторых металлов возможно с использованием метода гомогенного осаждения, позволяющего осуществить процесс через стадию золе- и гелеобразования [5—8]. Однако литературные данные по применению этого метода для синтеза фосфатов весьма ограничены.

В данной работе с помощью метода гомогенного осаждения исследованы условия образования гелеобразных феррофосфатов в системе соль железа (III) — фосфорная кислота — мочевины — вода. Осаждение проводили путем нагревания гомогенных растворов соли железа, фосфорной кислоты и мочевины по известной методике получения алюмофосфатных гелей [5]. Использование мочевины в качестве осадителя связано с ее способностью быть донором аммиака при нагревании в водном растворе вследствие гидrolитического разложения по уравнению



Полученные осадки промывали до отсутствия примесных анионов, высушивали при 100°С и анализировали на содержание основных компонентов по стандартным методикам. Величину удельной поверхности прокаленных осадков определяли хроматографически по тепловой десорбции аргона [9].

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В таблице приведены условия получения феррофосфатов при разложении мочевины в растворах соли железа и фосфорной кислоты. Как видно из таблицы, в системе соль железа — фосфорная кислота — мочевины — вода при нагревании наблюдается образование гелеобразных твердых фаз переменного состава, характеризующихся развитой удельной поверхностью. Протекание в данных условиях процесса осаждения фосфатов железа через стадии образования коллоидного раствора и его перехода в гель свидетельствует о наличии коллоидно-химической устойчивости первичных феррофосфатных частиц.

Как известно [10—12], соли железа в водных растворах в значительной степени гидролизуются. Наряду с образованием различных по составу октаэдрических гидроксоаквокомплексов железа происходит их полимеризация (особенно при нагревании) с образованием полиядерных комплексных ионов, производные которых могут выделяться из раствора в коллоидном состоянии. Исследование гидролиза ионов железа в присутствии фосфорной кислоты показало [13, 14], что высокое сродство ионов железа к фосфатным группировкам определяет повышенную устойчивость их комплексов и склонность к полимеризации, в связи с чем введение фосфорной кислоты в раствор соли железа сдвигает порог образования полимерных акво- и гидроксофосфатных комплексов в область более низких значений рН.



Условия получения и результаты исследования феррофосфатов (рН осаждения 5)

Условия получения		Результаты исследования		
№ образца	мольное соотношение $P_2O_5 : Fe_2O_3$		вид осадка	$S_{уд. образцов, прокаленных при 350^\circ C, м^2/г}$
	в исходном растворе	в высушенном осадке		
1	1,00 : 1,00	0,97 : 1,00	Порошкообразный	29
2	0,90 : 1,00	0,88 : 1,00	То же	35
3	0,80 : 1,00	0,79 : 1,00	» »	40
4	0,75 : 1,00	0,76 : 1,00	» »	60
5	0,70 : 1,00	0,71 : 1,00	Гелеобразный	230
6	0,60 : 1,00	0,65 : 1,00	То же	287
7	0,50 : 1,00	0,53 : 1,00	» »	310
8	0,40 : 1,00	0,40 : 1,00	» »	326
9	0,30 : 1,00	0,28 : 1,00	» »	427
10	0,20 : 1,00	0,17 : 1,00	» »	353
11	0,10 : 1,00	0,09 : 1,00	» »	70
12	0,00 : 1,00	0,00 : 1,00	Порошкообразный	40

Следовательно, разложение мочевины в растворе соли железа и фосфорной кислоты, приводящее к постепенному по всему объему раствора повышению рН, делает возможным равномерный рост полимерных феррофосфатных частиц, которые в результате первичной ориентации могут сворачиваться в шарообразные глобулы с образованием коллоидного раствора, переходящего затем в гель.

Как видно из приведенной таблицы, гелеобразование в системе соль железа — фосфорная кислота — мочевины — вода наблюдается в довольно широком интервале мольных соотношений  $P_2O_5 : Fe_2O_3$  в растворе. Полученные осадки, согласно химическому анализу, являются соединениями переменного состава, мольное соотношение  $P_2O_5 : Fe_2O_3$  в которых определяется составом исходной смеси. При этом необходимым условием образования гелей является наличие в растворах избыточного количества соли железа (не менее 0,3 моля) по отношению к фосфорной кислоте. При приближении к стехиометрическому соотношению реагентов наблюдается выпадение порошкообразных аморфных осадков, как и при отсутствии фосфорной кислоты (см. таблицу). По-видимому, область соотношений  $P_2O_5 : Fe_2O_3$  в растворе, при которых наблюдается гелеобразование, связана с агрегативной устойчивостью коллоидных частиц такого состава, отклонение от которого приводит к агрегации полимерных частиц и образованию крупнодисперсных аморфных осадков. Необходимость избыточного содержания ионов железа в растворе может быть обусловлена тем, что формирование устойчивых коллоидных частиц требует наличия концевых групп —  $Fe(OH)_2$  (а, возможно, и связей  $Fe-O-Fe$ ) в полимерных макромолекулах фосфата железа. Тогда при увеличении содержания избыточного железа можно ожидать укорочения цепи феррофосфатных макромолекул, уменьшения размера глобул и, следовательно, увеличения удельной поверхности продуктов.

Как видно из таблицы, при соотношении в растворе соли железа и фосфорной кислоты, близком к стехиометрическому, образуются порошкообразные осадки, обладающие небольшой удельной поверхностью. При уменьшении мольного соотношения  $P_2O_5 : Fe_2O_3$  в растворе получены гелеобразные осадки, отличающиеся высокоразвитой удельной поверхностью. При этом увеличение содержания избыточной окиси железа приводит к росту величины удельной поверхности образцов, что подтверждает высказанное выше предположение о ее влиянии на текстуру феррофосфатов. Максимальная удельная поверхность характерна для образцов с отношением  $P_2O_5 : Fe_2O_3$ , равным 0,3. Дальнейшее уменьшение содержания  $P_2O_5$  в феррофосфатах сопровождается резким снижением удельной поверхности и приводит в конечном итоге (при отсутствии  $P_2O_5$ ) к получению порошкообразной гидроокиси железа с малой удельной поверхностью.



## Литература

1. Гомонай В. И., Секереш К. Ю. Катализ и катализаторы, 1974, № 11, с. 53.
2. Ещенко Л. С., Щегров Л. Н., Печковский В. В. Ж. неорган. химии, 1972, т. 17, с. 934.
3. Гребенко Н. В., Ещенко Л. С., Печковский В. В. Ж. неорган. материалы, 1978, т. 14, с. 136.
4. Тарасова Д. В. и др. Кинетика и катализ, 1972, т. 13, с. 207.
5. Гребенко Н. В., Ещенко Л. С., Печковский В. В. Ж. неорган. химии, 1976, т. 21, с. 2660.
6. Печковский В. В., Гребенко Н. В., Ещенко Л. С. Авт. свид. № 550340, Бюлл. изобр., № 10, 1977.
7. Гребенко Н. В. и др. Авт. свид. № 698921, Бюлл. изобр., № 43, 1979.
8. Строение и свойства адсорбентов и катализаторов/Под ред. Липсена Б. Г. М.: Мир, 1973.
9. Буянова Н. Е., Гудкова Г. В., Карнаузов А. П. Кинетика и катализ, 1965, т. 6, с. 1085.
10. Sylva R. N. Rev. Pure Appl. Chem., 1972, v. 22, p. 115.
11. Маргулис Е. В. и др. Ж. прикл. химии, 1976, т. 49, с. 2382.
12. Каримов Р. З., Истматов Х. Р. Ж. прикл. химии, 1973, т. 46, с. 925.
13. Звягинцев О. Е., Лялманов С. Б. Ж. неорган. химии, 1968, т. 13, с. 1230.
14. Шелякина М. А., Плачинда А. С., Макаров Е. Ф. Ж. неорган. химии, 1976, т. 21, с. 2745.

Белорусский технологический институт  
имени С. М. Кирова

Поступила в редакцию  
8.X.1980

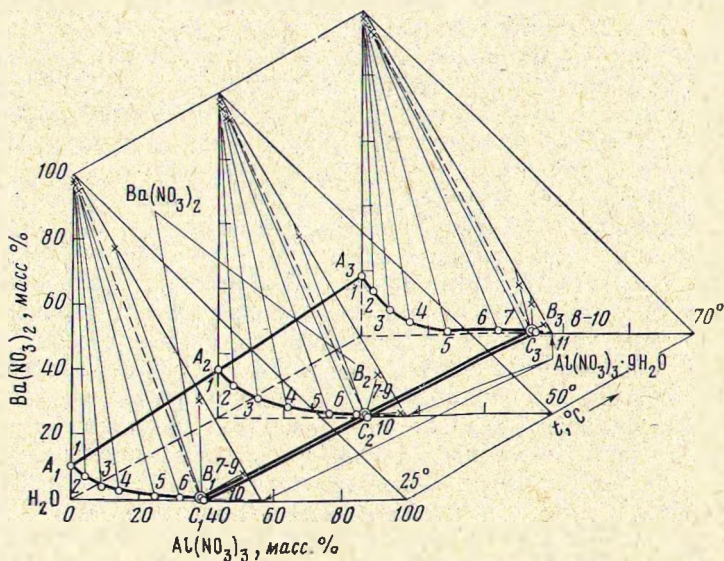
УДК 541.123.3+546.175+546.431 +546.623

**ДРЮЧКО А. Г., КИСЕЛЬ Н. Н., СТОРОЖЕНКО Д. А.,  
ШЕВЧУК В. Г.**

### ПОЛИТЕРМА РАСТВОРИМОСТИ СИСТЕМЫ $Ba(NO_3)_2 - Al(NO_3)_3 - H_2O$

Изотермическим методом изучена растворимость в системе  $Ba(NO_3)_2 - Al(NO_3)_3 - H_2O$  при 25, 50 и 70° С. Тройная система относится к эвтоническому типу.

Данные по исследованию растворимости в системе нитрат бария — нитрат алюминия — вода в литературе отсутствуют. В связи с этим проведено изучение растворимости в системе  $Ba(NO_3)_2 - Al(NO_3)_3 - H_2O$  при 25, 50 и 70° С.



Политерма растворимости системы  $Ba(NO_3)_2 - Al(NO_3)_3 - H_2O$