

УДК 546.76:185

Л.К.ОСТРОВСКИЙ, Н.В.ГРЕБЕНЬКО,  
канд-ты техн. наук (БПИ)

## ИССЛЕДОВАНИЕ УСЛОВИЙ ОБРАЗОВАНИЯ ФОСФАТОВ ХРОМА В СИСТЕМЕ СОЛЬ ХРОМА – ФОСФОРНАЯ КИСЛОТА – АММИАК – ВОДА

В последние годы появился ряд исследований по применению ортофосфатов трехвалентных металлов, обладающих термической стабильностью, развитой удельной поверхностью и высокой кислотностью, в качестве катализаторов кислотно-основного типа [1]. Сведения относительно получения фосфатов хрома, применяемых в качестве катализаторов, сорбентов и носителей каталитически активных масс, весьма ограничены. Немногочисленные данные по получению фосфатов хрома, применяемых для вышеуказанных целей, не систематизированы по принципу выявления взаимосвязи условий приготовления фосфатов хрома с их физико-химическими свойствами. Целью настоящей работы явилось изучение влияния условий синтеза фосфатов хрома в системе соль хрома – фосфорная кислота – аммиак – вода на их химический состав и величину удельной поверхности.

Фосфаты хрома получали методом химического осаждения из растворов солей хрома (III) и фосфорной кислоты. В качестве осадителя использовали водный раствор аммиака. Дальнейшая обработка свежесозажденного осадка заключалась в фильтрации, промывке дистиллированной водой или спиртом с последующей сушкой при 90–100 °С и термообработкой при заданных температурах.

Результаты исследования влияния природы соли, соотношения исходных компонентов и рН среды на химический состав фосфатов хрома и их химический состав приведены в табл. 1. Согласно экспериментальным данным,

при взаимодействии хромсодержащей соли, фосфорной кислоты и аммиака, образуются фосфаты хрома переменного состава, брутто-формулу которых можно представить в виде  $x\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot y\text{P}_2\text{O}_5 \cdot z\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , где  $x$ ,  $y$  и  $z$  являются переменными величинами, зависящими от условий синтеза.

Согласно данным табл. 1, при значениях  $\text{pH} = 3,0-4,0$  образуются соединения с мольным соотношением, приблизительно равным 1,0, т.е. состав последних близок к составу среднего фосфата хрома. Исключение составляют образцы, синтезированные при  $\text{pH} = 3,0-4,0$  и избытке  $\text{P}_2\text{O}_5$  в реакционной смеси, для которых характерно увеличение мольного соотношения  $\text{P}_2\text{O}_5/\text{Cr}_2\text{O}_3$ ; при этом в маточнике содержится 1,61–1,68 %  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

Анализ осадка на  $\text{NH}_3$  показывает, что в твердой фазе присутствуют ионы аммония в количестве 0,12–0,26 моля при  $\text{pH}$  среды 3,0–4,0. При возрастающем количестве ионов аммония в растворе за счет добавления водного раствора аммиака и понижении при этом кислотности среды в осадок выпадают соединения с повышенным содержанием ионов аммония. Из литературы [2–3] следует, что для трехвалентных катионов в системе  $\text{Me}(\text{NO}_3)_3 - \text{H}_3\text{PO}_4 - \text{NH}_4\text{OH} - \text{H}_2\text{O}$  при  $\text{pH}$  среды 6,0–7,0 характерно образование двойных фосфатов с общей формулой  $\text{Me}_x^{\text{I}}\text{Me}_y^{\text{III}}(\text{PO}_4)_z \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , а в более кислой среде – фосфатов типа  $\text{Me}^{\text{I}}\text{H}_{3-x}(\text{PO}_4)_z \cdot n\text{H}_2\text{O}$  [4–6].

Анализ имеющихся литературных сведений и полученных нами экспериментальных данных показывает: в системе  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 - \text{H}_3\text{PO}_4 - \text{NH}_4\text{OH} - \text{H}_2\text{O}$ , по всей вероятности, образуются соединения типа  $(\text{NH}_4)_x\text{H}_{3-x}\text{Cr}_y(\text{PO}_4)_z \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , в которых степень замещения ионов водорода на ионы аммония зависит от  $\text{pH}$  среды. В области  $\text{pH} = 7,0$  образуется соединение с  $x$ , достигающим величины 3,0, в то время как при  $\text{pH} 3,0-4,0$   $x$  значительно меньше 3,0.

По-видимому, образование двойных фосфатов в системе  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 - \text{H}_3\text{PO}_4 - \text{NH}_4\text{OH} - \text{H}_2\text{O}$ , особенно при избытке  $\text{P}_2\text{O}_5$  по отношению к  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , можно рассматривать как присоединение молей фосфата аммония разной замещенности (в зависимости от  $\text{pH}$  среды) к фосфату хрома.

Таким образом, хром (III) в зависимости от его концентрации, количества фосфорной кислоты, а также  $\text{pH}$  среды в присутствии  $\text{NH}_4^+$ -ионов, образует соединения типа  $(\text{NH}_4)_x\text{H}_{3-x}\text{Cr}_y(\text{PO}_4)_z \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Выход этих соединений зависит как от условий осаждения, так и от вторичных процессов (отмывка осадка, приводящая к гидратации фосфата хрома).

В табл. 2 приведены количественные характеристики процессов получения фосфатов хрома в системе  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 - \text{H}_3\text{PO}_4 - \text{NH}_4\text{OH} - \text{H}_2\text{O}$ .

Как видно из табл. 2, выход фосфата хрома при соотношении  $\text{P}_2\text{O}_5/\text{Cr}_2\text{O}_3 = 1$  в исходной реакционной смеси составляет 93 %.

Согласно экспериментальным данным, процесс получения фосфатов хрома из сульфатов хрома и фосфорной кислоты нейтрализацией водным раствором аммиака протекает аналогично процессу получения из нитрата хрома и фосфорной кислоты. При  $\text{pH}$  среды 7,0 имеет место образование двойных фосфатов состава  $(\text{NH}_4)_x\text{Cr}_y(\text{PO}_4)_z \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (см. табл. 1).

Данные табл. 1 показывают, что при осаждении фосфата хрома в области высоких значений  $\text{pH}$  удельная поверхность образцов в 4–9 раз превышает по-

Исследование взаимодействия компонентов в системе  
соль хрома—фосфорная кислота—аммиак—вода при 20 °С  
(концентрация исходных растворов — 1 моль/л)

Условия осаждения				Результаты исследований							
соль хрома	соотношение компонентов в растворе		рН	мольное соотношение компонентов в осадке			состав маточного раствора		состав промывных вод		S <sub>уд</sub> м <sup>2</sup> /г
	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	NH <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , %	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , %	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , %	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	
Cr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	1,00	0,75	3,0	1,00	0,96	0,14	1,71	0,08	0,18	0,04	11,0
	1,00	0,85	3,0	1,00	0,97	0,15	1,58	0,07	0,15	0,03	12,0
	1,00	1,00	3,0	1,00	1,02	0,13	1,47	0,05	0,08	0,05	5,0
	1,00	2,00	3,0	1,00	1,51	0,12	0,41	1,61	0,07	0,26	4,0
	1,00	0,75	4,0	1,00	0,98	0,24	0,96	0,06	0,08	0,06	13,0
	1,00	0,85	4,0	1,00	0,99	0,26	0,85	0,05	0,08	0,05	15,0
	1,00	1,00	4,0	1,00	1,01	0,18	0,56	0,04	0,05	0,04	11,0
	1,00	2,00	4,0	1,00	1,46	0,15	0,34	0,68	0,06	0,32	6,0
	1,00	0,75	7,0	1,00	0,98	0,88	0,09	0,04	0,01	0,03	52,0
	1,00	0,85	7,0	1,00	0,99	0,91	0,09	0,03	0,02	0,01	57,0
	1,00	1,00	7,0	1,00	1,00	1,02	0,07	0,08	0,01	0,02	61,0
	1,00	2,00	7,0	1,00	1,00	0,98	0,08	2,26	0,02	1,06	45,0
Cr <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	1,00	1,00	7,0	1,00	1,00	1,03	0,02	0,05	0,02	0,03	44,0
	1,00	2,00	7,0	1,00	1,00	0,88	0,06	2,18	0,01	0,38	31,0

Таблица 2

Количественные характеристики процесса получения фосфатов хрома в системе  
Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>—H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>—NH<sub>4</sub>OH—H<sub>2</sub>O (рН осаждения = 7,0; t = 20 °С)

Условия синтеза				Результаты исследования				
соотношение реагентов в исходном растворе	количество реакционной смеси, г, в том числе	количество осадка, г, в том числе		количество маточного раствора, г, в том числе		количество промывных вод, г, в том числе		выход, %
		Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	
0,75	1,75 18,01	24,06		150,94		3000		70,0 93,0
		12,44	11,62	4,57	0,03	0,3	0,9	
1,00	200 18,01	32,1		167,9		3000		93,0 93,0
		16,6	15,5	0,12	0,13	0,3	0,6	
2,00	300 18,1	33,02		266,98		3000		94,0 48,2
		17,02	16,0	0,03	15,4	0,6	1,8	

верхность фосфатов хрома, синтезированных в кислой среде. На величину удельной поверхности аморфных фосфатов хрома оказывают влияние соотношение и концентрация исходных реагентов.

Действие концентрационного фактора проявляется двойственно: с одной стороны, в увеличении количества частиц в единице объема, с другой – в росте вероятности их контакта друг с другом, образовании агрегатов, связанных в отдельные структуры коагуляционного типа [7].

Как следует из табл. 3, увеличение концентрации исходных растворов азотно-кислого хрома и фосфорной кислоты в 10 раз ведет к возрастанию  $S_{уд}$  в 3 раза. То же наблюдается и в серно-кислых растворах хрома.

Таблица 3

Влияние концентрации исходных растворов на удельную поверхность аморфных фосфатов хрома ( $t_{осажд} = 20^{\circ}C$ )

Исходные компоненты	Концентрация исходных растворов, моль/л			Соотношение в растворе $Cr_2O_3/P_2O_5$	рН	$S_{уд}, м^2/г$
	соль хрома	$H_3PO_4$	$NH_4OH$			
$Cr(NO_3)_3$ –	0,1	0,1	0,1	1 : 1	7,0	14,0
– $H_3PO_4$ –	1,0	1,0	1,0	1 : 1	7,0	36,0
– $NH_4OH$ –	0,5	0,5	0,5	1 : 1	7,0	45,0
– $H_2O$	0,5	0,5	0,5	1 : 2	7,0	21,0
$Cr_2(SO_4)_3$ –	1,0	1,0	1,0	1 : 1	7,0	44,0
– $H_3PO_4$ –	1,0	1,0	1,0	1 : 2	7,0	19,0
– $NH_4OH$ –	2,0	2,0	2,0	1 : 1	7,0	49,0
– $H_2O$	2,0	2,0	2,0	1 : 2	7,0	26,0

Таблица 4

Влияние добавок изоприлового спирта в реакционную смесь на состав и удельную поверхность аморфных фосфатов хрома

Условия синтеза				Результаты исследований			
концентрация исходных растворов, моль/л			молярное соотношение в растворе $Cr_2O_3/P_2O_5$	до-бав-ка спир-та, мас. %	рН	молярное соотно-шение в осадке $Cr_2O_3/P_2O_5$	$S_{уд}, м^2/г$
$Cr(NH_3)_3$	$H_3PO_4$	$NH_4OH$					
1,0	1,0	1,0	1 : 1	5	7,0	1,00 : 1,00	72,0
1,0	1,0	1,0	1 : 1	10	7,0	1,00 : 0,99	86,0
1,0	1,0	1,0	1 : 1	15	7,0	1,00 : 1,00	94,0
1,0	1,0	1,0	1 : 2	15	7,0	1,00 : 1,03	87,0
1,0	1,0	1,0	1 : 1	20	7,0	1,00 : 1,00	111,0
1,0	1,0	1,0	1 : 1	25	7,0	1,00 : 0,99	112,0
0,1	0,1	0,1	1 : 1	10	7,0	1,00 : 1,00	69,0

Влияние концентрационного фактора, очевидно, заключается в том, что частицы осадка, полученные в среде концентрированного раствора, в основном менее гидратированы и поэтому легко взаимодействуют друг с другом, образуя прочные структурные агрегаты, незначительно поддающиеся сжатию во время сушки. Разбавление же исходных растворов приводит к возрастанию степени гидратации и способствует росту агрегативной устойчивости частиц как за счет понижения вероятности их столкновения в реакционном объеме, так и за счет увеличения толщины гидратной оболочки, препятствующей срастанию глобул в агрегаты [8], а также к образованию мелкодисперсной фазы. Термообработка последней ведет к спеканию и уменьшению  $S_{уд}$ .

Для предотвращения гидратации частичек фосфата хрома при осаждении в реакционную смесь было введено поверхностно-активное вещество — изоприловый спирт. Результаты исследований приведены в табл. 4.

Как видно из таблицы, введение в реакционную смесь изоприлового спирта в количестве 5–20 мас. % приводит к существенному возрастанию удельной поверхности образцов фосфата хрома. При этом следует отметить, что рост содержания изоприлового спирта в реакционной смеси выше 20 мас.% вызывает незначительное повышение  $S_{уд}$  осадков и поэтому является целесообразным. Подобный факт, очевидно, можно объяснить уменьшением степени гидратации и толщины гидратной оболочки, вследствие чего возрастает степень образования дегидратированных мест, по которым происходит срастание глобул в агрегаты. Объемная упаковка этих агрегатов представляет собой прочный каркас, незначительно поддающийся сжатию в процессе сушки.

Таким образом, установлено, что на химический состав и свойства фосфатов хрома, осаждаемых в системе соль хрома — фосфорная кислота — аммиак — вода, существенное влияние оказывают: концентрация, мольные соотношения, pH среды и поверхностно-активные вещества.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ройтер В.А. Каталитические свойства веществ. — Киев, 1976. — 481 с. 2. Голуб А.М., Болдог И.И. О двойных фосфатах алюминия. — ЖНХ, 1974, 19, № 4, с. 918. 3. Гришина И.А. Физико-химическое исследование алюможелезоаммонийфосфатов: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. — М., 1974, с. 126. 4. Петушкова С.М., Танананев И.В., Самойлова С.О. Взаимодействия хлоридов и нитратов празеодима, самария и иттербия с  $Na_3PO_4$ . — ЖНХ, 1969, 14, вып. 5, с. 1155. 5. Петушкова С.М., Танананев И.В., Самойлова С.О. Взаимодействие хлоридов и нитратов празеодима, самария и иттербия с кислыми фосфатами натрия. — ЖНХ, 1969, 14, вып. 4, с. 902. 6. Танананев И.В., Чудинова Н.Н. О фосфатах, содержащих галлий и одновалентный катион. — ЖНХ, 1965, 10, вып. 4, с. 780. 7. Комаров В.С., Дубницкая И.Б. Зависимость структуры адсорбентов от условий их получения. — Вести АН БССР. Серия химических наук, 1969, № 3, с. 109. 8. Комаров В.С., Дубницкая И.В. Физико-химические основы регулирования пористой структуры адсорбентов и катализаторов. — Минск, 1981. — 325 с.