

ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ ИМ. Н. С. КУРНАКОВА  
АКАДЕМИИ НАУК СССР

---

На правах рукописи

Т. В. РОДЕ

# КИСЛОРОДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ХРОМА

Автореферат диссертации, представленной на соискание  
ученой степени доктора химических наук

Москва — 1956 г.

35434-

Авт

ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ им. Н. С. КУРНАКОВА  
АКАДЕМИИ НАУК СССР

На правах рукописи

Т. В. РОДЕ

## КИСЛОРОДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ХРОМА

Автореферат диссертации, представленной на соискание  
ученой степени доктора химических наук

Москва — 1956 г.

## КИСЛОРОДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ХРОМА

Хром образует ряд кислородных и гидроокисных соединений, физико-химическая природа и свойства которых, а также их взаимные переходы являются сложными и своеобразными. Изучение этих соединений и их превращений представляет большой интерес не только в теоретическом, но и в практическом отношении.

Окись хрома находит себе широкое применение в металлургии для получения металлического хрома, являющегося важным стратегическим сырьем. Она применяется в красочной промышленности, давая стабильную по отношению к свету, огню и кислороду воздуха краску, которая используется во многих отраслях промышленности. Особенно важной областью применения окиси хрома является органический и неорганический катализ. Являясь одним из наиболее универсальных катализаторов, она часто используется как в лабораторных условиях для научно-исследовательских работ, так и в качестве технических контактов в химической промышленности. Хромовый ангидрид является одним из наиболее сильных окислителей и применяется в качестве такового как в лабораторной практике, так и в препаративной химии. Систематического изучения изменения свойства препаратов в системах из окислов и гидроокислов хрома в зависимости от состава, метода приготовления и температуры обработки до сих пор проведено не было.

Наибольшее число научно-исследовательских работ последнего времени, посвященных окислам и гидроокислам хрома, рассматривает их каталитические свойства и применение их в качестве катализаторов для различных реакций.

В этих работах каталитики обычно уделяют большое внимание методам приготовления окиси хрома, вопросы же физико-химической природы и фазового состава катализаторов редко ими затрагиваются. В работах же, относящихся к физико-химическому изучению окислов и гидроокислов хрома, вопросам синтеза и каталитическим характеристикам препаратов уделяется сравнительно очень мало внимания. Работ, рассматривающих обе стороны этого вопроса, сравнительно немного.

Для рационального подхода к вопросам синтеза и использования окислов и гидроокислов хрома, в особенности при применении их в качестве катализаторов требуется подробное знание не только их

химического состава, но и их физико-химической природы и изменения их свойств в зависимости от температурных и других условий. Познание же истинной природы окислов и гидроокислов хрома возможно только при совокупном применении целого ряда методов физико-химического анализа.

Для выяснения физико-химической природы этих соединений нами был проведен синтез в различных условиях (и в том числе под давлением) большого числа как безводных, так и гидратированных кислородных соединений хрома, различной степени окисления.

При изучении полученных препаратов, наряду с химическим и микроскопическим анализами был применен ряд методов физико-химического анализа, а именно: дифференциальный термический (Д. Т. А.) с параллельным учетом объема выделяющихся газов (термограммы записывались в вакууме, на воздухе и в атмосфере водорода: со скоростью от 6 до 120°/мин.) термогравиметрический и рентгеновский анализы, изучение кривых время-состав (изотерм), изучение диаграмм состав-температура и влияния времени и давления на характер этих диаграмм. Для некоторых образцов была исследована магнитная восприимчивость порошков. Помимо этого было проведено систематическое исследование влияния метода приготовления окиси и гидроокиси хрома, как на их каталитическую активность в двух совершенно различных реакциях, так и на некоторые другие свойства, как например, на способность окисляться кислородом воздуха при нагревании, на процессы обезвоживания, на температуру начала экзотермического эффекта кристаллизации, на процессы старения, на процессы регенерации окиси хрома, отравленной в различных каталитических реакциях углистыми отложениями и др.

Совокупность примененных методов исследования и рассмотрение полученного материала с точки зрения физико-химического анализа позволили решить ряд спорных вопросов в химии окислов и гидроокислов хрома, однозначно установить число, состав и природу индивидуальных соединений и выявить влияние фактора времени и давления на природу образующихся фаз.

Сводка полученных экспериментальных данных приведены в трех разделах настоящей работы:

Первый раздел посвящен физико-химическому изучению системы хромовый ангидрид — окись хрома, выяснению влияния факторов времени и давления на характер получаемых диаграмм «состав-температура» и выяснению природы ферромагнитного окисла хрома.

Во втором разделе приводятся результаты физико-химического изучения соединений, образующихся в системах окись хрома—вода и гидроокись хрома — кислород, а также данных, полученных в итоге выяснения влияния различных факторов (времени, давления

и наличия примесей) на природу и свойства образующихся здесь фаз.

Третий раздел работы посвящен изучению каталитических свойств окиси хрома и рассмотрению зависимости этих свойств от физико-химической природы препаратов, здесь же приведены результаты, полученные в итоге изучения влияния различных факторов на характер углистых отложений, отравляющих хромовые катализаторы в различных органических реакциях.

## 1. Система хромовый ангидрид — окись хрома

Системой хромовый ангидрид — окись хрома занимались многие исследователи, однако до сих пор не было однозначно установленного мнения относительно состава физико-химической природы и даже числа промежуточных соединений, образующихся при термическом разложении хромового ангидрида. Так, например, Васенин в 1947 г. утверждает, что при этом образуется только одно промежуточное соединение, общего состава  $\text{Cr}_2\text{O}_5$ , природу которого он не расшифровывает. Большинство авторов (Рысс и Сельянская, Симон и Шмидт, Хонда и Зоне, Глемзер и сотр.) считают, что при этом образуются два промежуточных соединения, для которых даются различные составы без уточнения их физико-химической природы. Датар и Жаткар считают, что число образующихся при этом соединений равно четырем, а Камерон и Бхатнагар с сотрудниками полагают, что при этом образуются не соединения определенного стехиометрического состава, а два ряда непрерывных твердых растворов между составами  $\text{CrO}_{2,6}$  —  $\text{CrO}_{2,2}$  и  $\text{CrO}_{1,9}$  —  $\text{CrO}_{1,7}$ . Уточнения физико-химической природы и валентности хрома в этих промежуточных соединениях не дает ни один из авторов.

Ария, Щужарев и Глушкова, а также Шварц, Фанкухен и Ворд установили, что при термическом разложении хромового ангидрида под давлением в автоклаве образуется кристаллическая двуокись хрома с четырехвалентным хромом в своем составе, имеющая тетрагональную структуру типа рутила.

В итоге детального физико-химического изучения системы хромовый ангидрид — окись хрома нами установлено, что при термическом разложении хромового ангидрида при атмосферном давлении происходит образование трех соединений стехиометрического состава: декахромата хрома —  $\text{Cr}_2(\text{Cr}_{10}\text{O}_{31})_3$ , что при пересчете дает  $\text{Cr}_{2,906}$ ; бихромата хрома  $\text{Cr}_2(\text{Cr}_2\text{O}_7)_3$  или при пересчете  $\text{Cr}_8\text{O}_{21} = \text{Cr}_{2,625}$  и монокромата хрома  $\text{Cr}_2(\text{CrO}_4)_3 = \text{Cr}_5\text{O}_{12}$  или  $\text{Cr}_{2,40}$ . Кроме того наблюдается образование двух фаз переменного состава (твердых растворов), которым на диаграмме состав-темпе-

ратура отвечают две узкие гомогенные области в пределах от  $\text{CrO}_3$  до  $\text{CrO}_{2,96}$  и от  $\text{CrO}_{1,54}$  до  $\text{CrO}_{1,50}$ .

При термическом разложении в автоклаве при давлениях около 220—250 атмосфер происходит, кроме того, образование кристаллической двуокиси хрома. Каждое из указанных соединений характеризуется типичной для него термограммой и рентгенограммой.

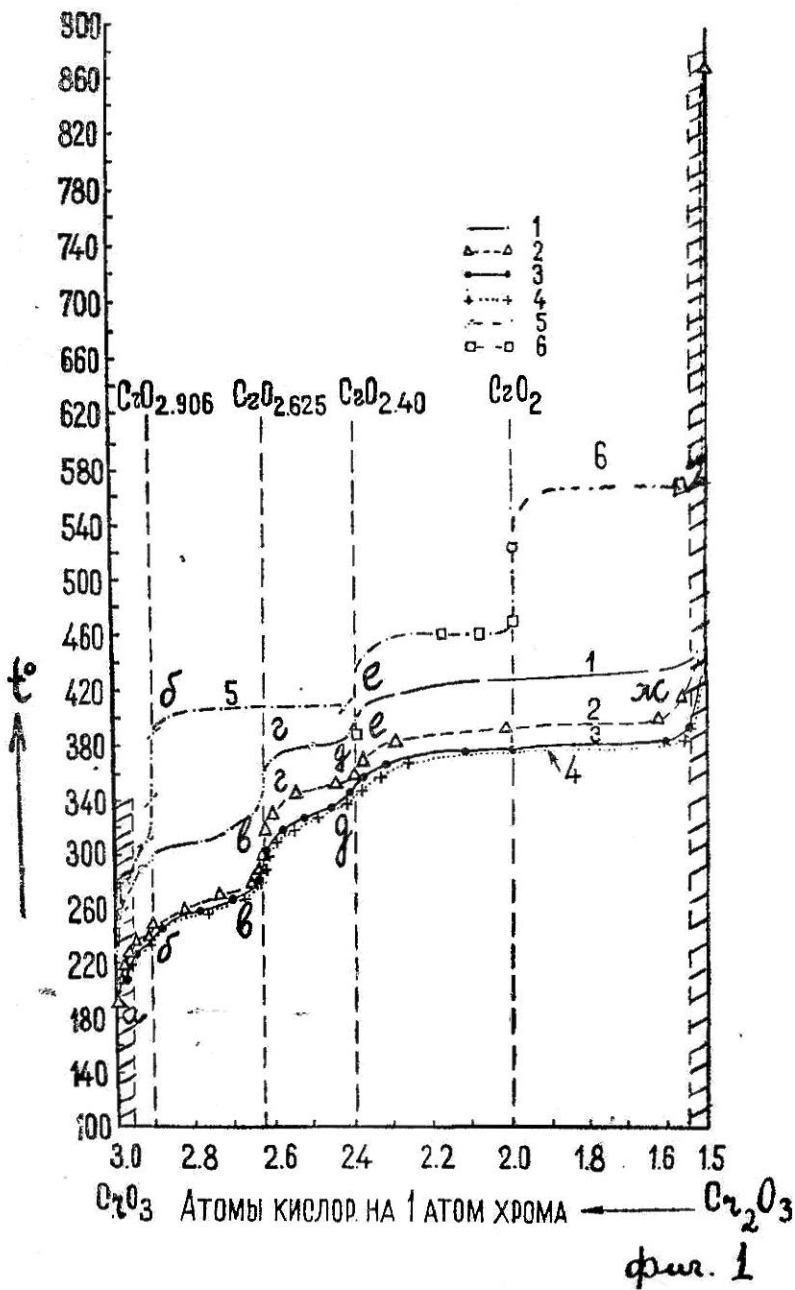
На фиг. 1 приведены диаграммы состав-температура для системы хромовый ангидрид — окись хрома, полученные при различной продолжительности выдерживания препаратов в печи-термостате при каждой заданной температуре. На оси абсцисс нанесен состав, выраженный количеством атомов кислорода, приходящимся на один атом хрома, а на оси ординат — температура. Кривая 1 отвечает составам препаратов, выдержанных в печи-термостате при каждой температуре в течение 30 минут; кривая 2 — в течение 4-х часов; кривая 3 — в течение 8-и часов и кривая 4 — в течение 10-и часов. Кривая 5 построена по данным химического анализа проб, отбирившихся без перерыва нагревания в процессе записи термограмм. Кривая 6 отвечает образованию двуокиси хрома из монохромата хрома в условиях повышенного давления и последующему разложению ее при атмосферном давлении.

На всех приведенных на фиг. 1 диаграммах наблюдаются вертикальные участки с ординатами, отвечающими вышечисленным соединениям, т. е. декахромату, бихромату и монохромату хрома. Между ординатами указанных соединений расположены гетерогенные области совместного существования соседних фаз. В системе имеются также две узкие гомогенные области, отвечающие вышеуказанным твердым растворам, а именно: первая — в пределах от  $\text{CrO}_3$  до  $\text{CrO}_{2,96}$  и вторая от  $\text{CrO}_{1,54}$  до  $\text{CrO}_{1,50}$ .

При рассмотрении приведенных диаграмм обращает на себя внимание исключительное значение, которое в данной системе имеет фактор времени. Чем продолжительнее время выдерживания препаратов при каждой заданной температуре, тем ниже располагается соответствующая кривая и тем ниже образуется и разлагается каждое из указанных промежуточных соединений, температурные области существования которых сравнительно невелики. Перегиб у состава декахромата хрома ( $\text{CrO}_{2,906}$ ) наблюдается на кривой 1 (выдерживание 30 минут) при  $290^\circ$ , а на кривой 4 (выдерживание 10 часов) при  $238^\circ$ .

Образование бихромата хрома при 30-минутном выдерживании препаратов (кривая 1) наблюдается около  $340^\circ$ , тогда как при 10-часовом выдерживании (кривая 4) он образуется при  $280^\circ$ , а при  $320^\circ$  он уже разлагается.

Образование и диссоциация монохромата хрома четко выражены на тридцатиминутной кривой (вертикальный участок д-е на кри-



вой 1). В этих условиях нагревания он устойчив в пределах  $390\text{--}410^\circ$ . При продолжительном нагревании положение перегиба в ходе кривой состав-температура снижается до  $340^\circ$  (кривая 4). По мере увеличения продолжительности нагревания перегиб этот постепенно сглаживается и на кривой 4 он выражен уже весьма слабо.

В связи с выяснением влияния фактора времени интересно рассмотреть кривую 5, полученную при скорости нагревания  $6^\circ/\text{мин}$ . Эта кривая показывает, что в условиях быстрого нагревания декахромат хрома в течение непродолжительного времени выдерживает температуру до  $390^\circ$ , но в этом случае при разложении он дает сразу монокромат хрома, минуя образование бихромата. Это объясняется тем, что температура его разложения ( $390^\circ$ ) находится в данном случае выше температуры разложения бихромата ( $360\text{--}370^\circ$ ).

Таким образом, мы видим, что фактор времени играет в этой системе исключительно большую роль и в зависимости от продолжительности нагревания при каждой температуре можно получить диаграмму, на которой будет отсутствовать перегиб у состава бихромата хрома, декахромат в этом случае переходит сразу в монокромат хрома (кривая 5) и диаграмму, на которой перегиб у состава монокромата будет настолько сглажен, что на ней трудно его уловить (кривая 4).

Исключительно большим влиянием фактора времени и отсутствием специальных исследований влияния этого фактора на состав промежуточных продуктов и характер получаемых диаграмм и объясняются большие разногласия, наблюдаемые в литературе по вопросу о природе и составе промежуточных соединений, образующихся при термическом разложении хромового ангидрида.

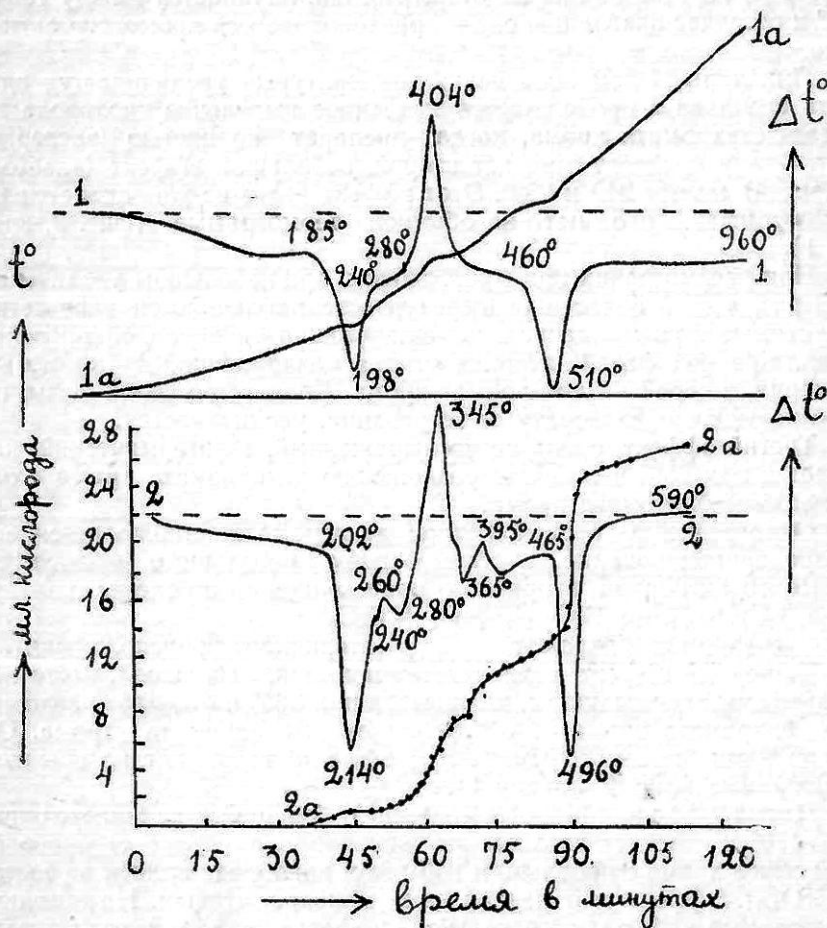
Двуокиси хрома при разложении  $\text{CrO}_3$  в обычных условиях не наблюдается. Она образуется при проведении процесса в автоклаве под давлением. Кривая 6 (фиг. 1) получена при разложении монокромата хрома под давлением кислорода в  $225\text{--}250$  атмосфер при температурах  $460\text{--}485^\circ$ . На ней наблюдается довольно большой вертикальный участок между  $460$  и  $530$  градусами, отвечающий ординате двуокиси хрома. Между  $420$  и  $460$  градусами наблюдается гетерогенная область совместного существования под давлением монокромата хрома и его двуокиси. Разложение кристаллической двуокиси хрома ( $\text{CrO}_2$ ) при атмосферном давлении с образованием твердого раствора кислорода в окиси хрома предельного состава  $\text{CrO}_{1.54}$  наблюдается около  $530^\circ$ .

Строго соблюдая время выдерживания препаратов при каждой температуре, заданной согласно полученным диаграммам, приведенным на фиг. 1, нам удалось синтезировать индивидуальные соединения стехиометрического состава, наблюдаемые в данной системе и снять их термограммы и рентгенограммы порошков.



В итоге детального физико-химического изучения системы хромовый ангидрид — окись хрома получены следующие результаты:

1. Хромовый ангидрид, ромбической сингонии с параметрами  $a = 4,789$ ,  $b = 8,557$  и  $c = 5,743$  начинает незначительно разлагаться еще в твердом состоянии около  $170^\circ$ . Его температура плавления непостоянна и колеблется от  $180$  до  $202^\circ$  в зависимости от степени разложения, начавшегося еще в твердом состоянии. Расплав остается однородным до состава  $\text{CrO}_{2,96}$ . Температура затвердева-



фиг. 2

ния расплавленного  $\text{CrO}_3$  наблюдается около  $170^\circ$ , указывая на склонность его к переохлаждению.

На фиг. 2 приведены две термограммы хромового ангидрида: первая из них (кривая 1) записана обычным методом, вторая (кривая 2) — прецизионным — с малой величиной навески и учетом выделения кислорода (кривая 2а).

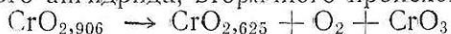
На прецизионных термограммах  $\text{CrO}_3$ , записанных с малой величиной навески (фиг. 2, кривая 2) наблюдаются пять термических эффектов: первый из них эндотермический, начинается между  $180$ — $202^\circ$  и отвечает плавлению слегка разложившегося хромового ангидрида.

При дальнейшем повышении температуры увеличивается вязкость расплава и продолжается медленное выделение кислорода до состав-декахромата хрома, когда препарат полностью затвердевает. Этому процессу отвечает второй, небольшой эффект (экзотермический) между  $240$  и  $280^\circ$ . Этот эффект часто не улавливается на термограммах. Его нет на обычной термограмме (фиг. 2, кривая 1).

При рассмотрении под микроскопом, при небольшом увеличении в 30 раз, в этой области температур ясно наблюдаются две четко различимые фазы: красная, цементирующая и вкрапленная в нее серая. Красной фазой является слегка разложившийся хромовый ангидрид, а серой — декахромат хрома. Количество серой фазы, по мере повышения температуры напревания, увеличивается.

Третий эффект, очень резко выраженный, экзотермический, начинается при  $280^\circ$  и отвечает разложению декахромата хрома с образованием бихромата хрома.

Одновременно с разложением декахромата наблюдается его диспропорционирование с образованием небольшого количества хромового ангидрида, вторичного происхождения по схеме:



декахромат бихромат (вторичного происхождения).

Четвертый эффект, тоже экзотермический, небольшой, часто перекрываемый предыдущим, начинается при  $365^\circ$  и отвечает разложению бихромата хрома с образованием монохромата хрома. Он назван нами бихроматовым. Этого эффекта тоже нет на обычной термограмме (фиг. 2, кривая 1).

Пятый эффект (эндотермический) большой, начинается при  $460$ — $470^\circ$  и отвечает разложению монохромата хрома с образованием окиси хрома с небольшим избытком кислорода вплоть до состава  $\text{CrO}_{1,54}$ . Эффект этот назван нами монохроматовым. На обычной термограмме наблюдаются только 3 эффекта, т. к. декахроматовый и бихроматовый эффекты на ней не улавливаются (фиг. 2, кривая 1).

Последний кислород, избыточный сверх состава  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  удаляется постепенно до  $800^\circ$ , не давая заметных эффектов на термограммах.

2. Декахромат хрома  $\text{Cr}_2(\text{Cr}_{10}\text{O}_{31})_3$  или при пересчете  $\text{CrO}_{2,906}$  образуется при непродолжительном нагревании  $\text{CrO}_3$  при  $260\text{--}280^\circ$ , а при выдерживании в печи-термостате в течение 10 часов уже при  $238^\circ$ . Он представляет собой твердое вещество серого цвета, распадающееся с образованием бихромата или монокромата хрома и хромового ангидрида вторичного происхождения. Его термограмма отличается от таковой для хромового ангидрида только отсутствием небольшого экзотермического эффекта между  $240$  и  $280^\circ$ .

3. Бихромат хрома  $\text{Cr}_2(\text{Cr}_2\text{O}_7)_3 = \text{Cr}_8\text{O}_{21}$  или при пересчете  $\text{CrO}_{2,625}$  образуется при непродолжительном нагревании малых навесок хромового ангидрида при  $330\text{--}340^\circ$  или при осторожном выдерживании хромового ангидрида или декахромата хрома при  $280^\circ$  с таким расчетом, чтобы избежать во время экзотермического эффекта разложения декахромата хрома подъема температуры выше  $360^\circ$ , так как в последнем случае образуется не би-, а монокромат хрома.

Бихромат хрома представляет собой обычно твердое пористое вещество черного цвета, растворяющееся в кипящей воде, слегка подкисленной серной кислотой. При повышении температуры не плавится, а разлагается с небольшим экзотермическим эффектом, выделяя кислород и образуя монокромат хрома. Его термограмма, приведенная на фиг. 3, кривая 1 имеет один небольшой экзотермический (бихроматовый) эффект, начинающийся при  $360\text{--}370^\circ$  и один большой эндотермический (монокроматовый) эффект, начинающийся около  $460\text{--}470^\circ$ .

Межплоскостные расстояния бихромата хрома совпадают с таковыми, приведенными Шварцем и сотр. для полученного ими под давлением соединения, которому они приписывают ошибочную формулу (на которой они и сами не настаивают  $(\text{Cr}_3\text{O}_8)$ ). Это показывает, что авторы получили бихромат хрома при разложении хромового ангидрида под давлением. Эмпирическая формула  $\text{Cr}_5\text{O}_{13}$  (при пересчете на один атом хрома  $\text{CrC}_{2,6}$ ), полученная многими авторами, близка по валовому составу к стехиометрическому соединению бихромату хрома  $\text{Cr}_2(\text{Cr}_2\text{O}_7)_3 = \text{Cr}_8\text{O}_{21} = \text{CrO}_{2,625}$ .

4. Монокромат хрома  $\text{Cr}_2(\text{CrO}_4)_3 = \text{Cr}_5\text{O}_{12} = \text{CrO}_{2,40}$ , образуется при быстром нагревании больших навесок хромового ангидрида или декахромата хрома и при разложении бихромата хрома около  $360\text{--}370^\circ$ . Монокромат хрома черного цвета не растворяется в горячей воде. Он не плавится, а разлагается с эндотермическим эффектом при быстром нагревании около  $460\text{--}470^\circ$ , а при длительном выдерживании в печи-термостате около  $340^\circ$ . На термограмме, приведенной на фиг. 3, кривая 2 — наблюдается только один боль-

шой эндотермический монокроматовый эффект, начинающийся около  $460-470^\circ$ , отвечающий его разложению с образованием твердого раствора кислорода в окиси хрома предельного состава  $\text{CrO}_{1,54}$ .

Межплоскостные расстояния монокромата хрома, совпадают с таковыми, приведенными Шварцем и сотр. для второго соединения, полученного ими при разложении хромового ангидрида под давлением. Соединению этому они приписывают ошибочную валовую формулу  $\text{Cr}_2\text{O}_5$ . Совпадение межплоскостных расстояний показывает, что вторым соединением, полученным авторами при разложении хромового ангидрида под давлением, является как и при атмосферном давлении монокромат хрома. Рентгенограмма монокромата хрома совпадает также с таковой, приводимой Глемзером и сотр. для соединения, названного авторами  $\gamma$ -фазой, полученной при разложении хромового ангидрида в токе кислорода.

Монокромат хрома ферромагнитен. Магнитная восприимчивость его порошка  $\chi = 3,4 \times 10^{-1}$ .

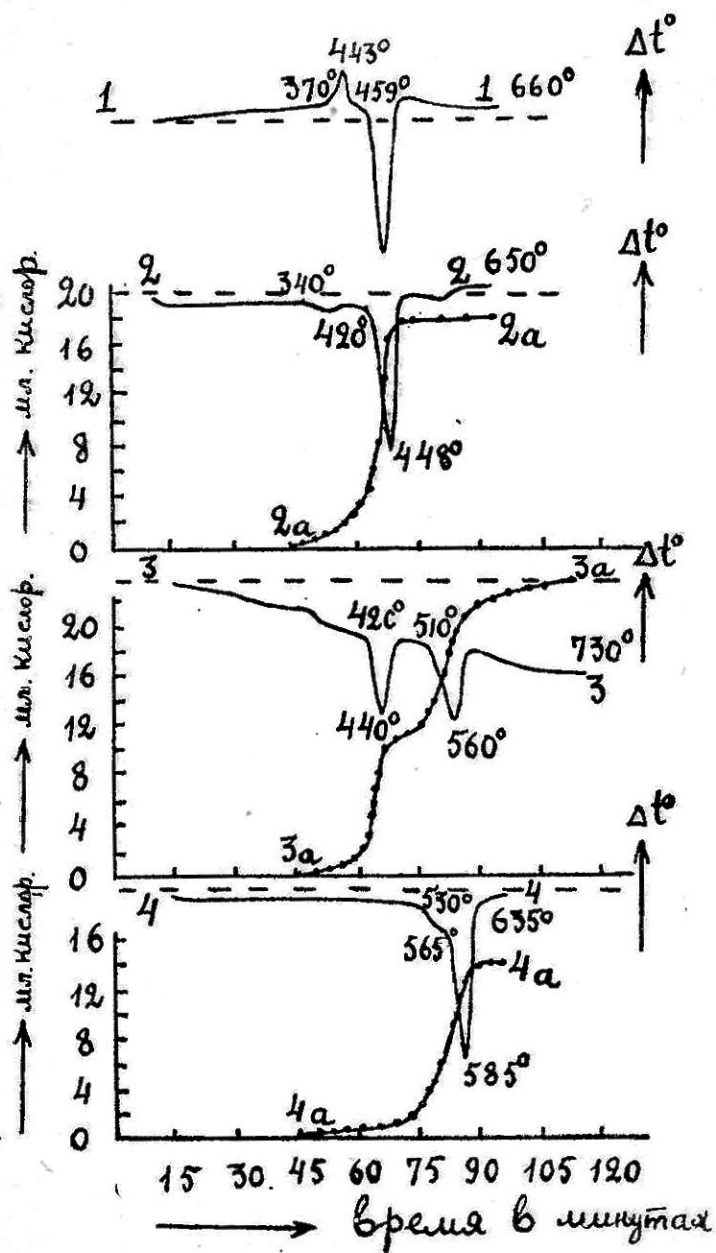
5. Кристаллическая двуокись хрома  $\text{CrO}_2$  получена нами термическим разложением монокромата хрома при давлении кислорода  $225-250^\circ$  атмосфер и температуре  $475-485^\circ$ . Она представляет собой ферромагнитное вещество черного цвета, кристаллизующееся в тетрагональной сингонии с параметрами  $a=4,41$ ,  $a_c=2,91$  А. Магнитная восприимчивость ее порошка равна  $\chi=6,0 \times 10^{-1}$ . Термограмма кристаллической двуокиси хрома, приведенная на фиг. 3, кривая 4 — имеет только один эффект (эндотермический), начинающийся при  $510-530^\circ$ , отвечающий разложению двуокиси с образованием твердого раствора кислорода в окиси хрома до предельного состава  $\text{CrO}_{1,54}$ .

Кривая 3 на фиг. 3 является термограммой смеси монокромата хрома и двуокиси хрома, полученной недостаточным временем выдерживания монокромата хрома в автоклаве при повышенных давлениях и температуре. Последние три термограммы на фиг. 3 записаны с параллельным учетом выделяющегося кислорода (кривые 2а, 3а и 4а).

Рентгеновские данные, полученные нами для двуокиси хрома, совпадают с данными, приводимыми Арией, Шукаревым, Глушковой, и Шварцем и сотр. для кристаллической двуокиси, полученной под давлением и для двуокиси, полученной Глемзером и сотр. термическим разложением хлористого хрома.

6. Показано, что разногласия в литературе относительно образования, состава и физико-химической природы ферромагнитного окисла хрома объясняются тем, что существуют не один, а два различных по своей природе ферромагнитных окисла хрома, а именно:

1. Монокромат хрома  $\text{Cr}_2(\text{CrO}_4)_3$  с трех- и шестивалентным хро-



фиг. 3.

мом в своем составе, обладающий магнитной восприимчивостью порошка, равной  $\chi = 3,5 \times 10^{-1}$  и

2. Кристаллическая двуокись хрома  $\text{CrO}_2$  с четырехвалентным хромом в своем составе, обладающая магнитной восприимчивостью порошка, равной  $\chi = 6,0 \times 10^{-1}$ .

## 2. Гидроокисные соединения хрома

Целый ряд авторов, работавших в прошлом и в самом начале нашего столетия чисто препаративными методами, сообщают о существовании гидратов окиси хрома определенного стехиометрического состава, содержащих от одной до девяти молекул воды.

В конце прошлого столетия, благодаря работам Ван-Беммелена, на гидраты амфотерных окислов и в том числе на гидроокись хрома стали смотреть как на соединения переменного состава, в котором содержание воды не отвечает определенному стехиометрическому соотношению, а зависит от температуры и упругости пара окружающей среды и от предыдущей обработки препарата.

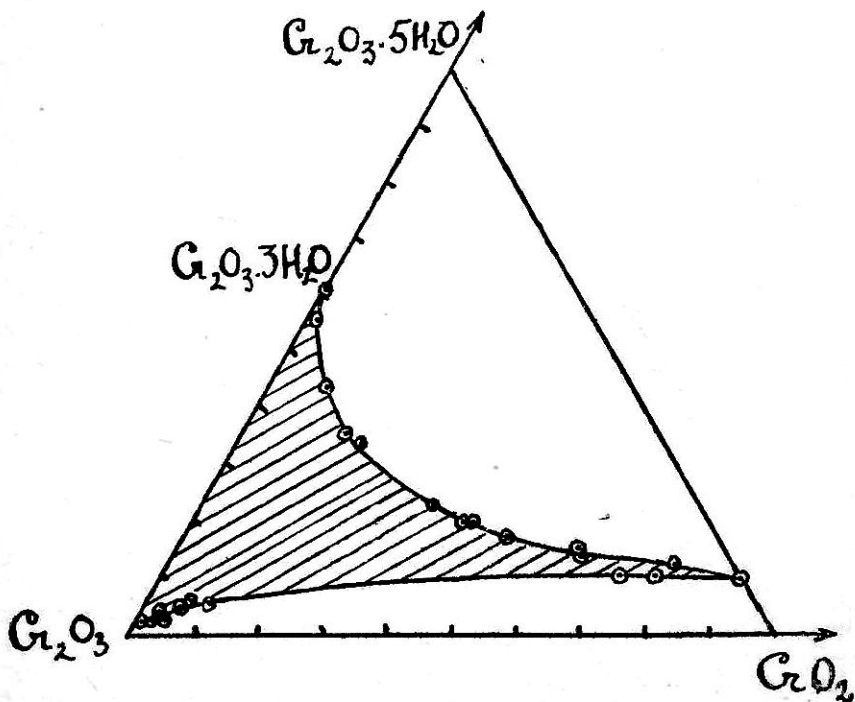
В конце первой четверти нашего столетия к исследованию гидроокислов различных металлов начинают применять методы физико-химического анализа, на основании которых установлено существование три и моногидрата окиси хрома. Последний реализуется только при обезвоживании гидроокиси хрома в автоклаве под давлением. Кроме того в более позднее время есть также указания на существование четырех, пяти, шести и девятиводных гидратов.

В итоге детального физико-химического изучения системы окись хрома — вода, нами подтверждено существование следующих гидратов постоянного состава: пентагидрата окиси хрома, образующегося при повышении температуры обезвоживания около  $68^\circ$  и устойчивого до  $85\text{—}95^\circ$ ; тригидрата окиси хрома, дающего на изобаре обезвоживания только перегиб около  $150^\circ$  и моногидрата окиси хрома. Существование других гидратов окиси хрома не подтвердилось. Потеря воды указанными гидратами идет непрерывно с образованием фаз переменного состава.

Термическое разложение гидроокиси хрома в автоклаве при давлении около 320—350 атмосфер и температуре 320—360° приводит к образованию кристаллического моногидрата окиси хрома с характерной для него термограммой и рентгенограммой. Термограмма кристаллического моногидрата окиси хрома имеет только один эндотермический эффект, начинающийся около  $420^\circ$  и отвечающий его разложению с образованием окиси хрома.

При термическом обезвоживании гидроокиси хрома в атмосфере воздуха одновременно с обезвоживанием наблюдается процесс окисления препаратов с образованием фазы переменного состава —

тройного твердого раствора с переменным количеством воды и кислорода, названного нами  $\alpha$ -фазой переменного состава. Начало процессов окисления при нагревании гидроокиси хрома на воздухе имеет место при температурах от 140 до 220° в зависимости от степени чистоты препаратов и наличия незначительных количеств тех или иных примесей, а также от степени постарения препаратов и от продолжительности их нагревания. Количество поглощенного кислорода колеблется для различных образцов и зависит от температуры и продолжительности их термической обработки, а также от наличия примесей и степени постарения образцов. Максимум окисления достигается при трехчасовой обработке образцов при 320—350° и отвечает общей формуле  $\text{CrO}_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , где  $x$  колеблется от значения 1,80 до 1,98, а  $n$  колеблется от 0,60 до 0,65 молей воды.



фиг. 4.

Трехчасовое выдерживание одного из препаратов гидроокиси при температуре его максимального окисления ( $320^{\circ}$ ) привело к появлению на его рентгенограмме небольшого числа размытых линий, отвечающих двуокиси хрома. Дальнейшее повышение температуры до  $350$ — $370^{\circ}$  и увеличение времени термической обработки ведут к распаду  $\alpha$ -фазы переменного состава с выделением кислорода и воды и образованием зеленых препаратов окиси хрома с небольшим содержанием активного кислорода и воды, последние следы которых удаляются постепенно до  $800$ — $900^{\circ}$ .

На фиг. 4 приведена проекция пространственной диаграммы: окись хрома — гидроокись хрома — двуокись хрома на треугольник состава. Область  $\alpha$ -фазы переменного состава заштрихована.

При нагревании в атмосфере воздуха препаратов недостаточно отмытых от щелочных осадителей, окисление не останавливается на стадии  $\alpha$ -фазы переменного состава, а идет дальше и происходит образование смеси из хроматов хрома и щелочного металла.

Систематическое исследование влияния различных факторов и условий нагревания на положение температуры начала кристаллизации слегка гидратированной окиси хрома дало возможность установить следующее: а) величина навески не влияет заметным образом на температуру начала кристаллизации окиси хрома и сильно влияет на температуру ее максимума; б) скорость нагревания влияет очень сильно, так, например, при увеличении скорости нагревания от  $7,5$  до  $120^{\circ}/\text{мин.}$ , температура начала кристаллизации одного из препаратов повысилась от  $385$  до  $580^{\circ}$ ; в) нагревание в вакууме повышает температуру кристаллизации на  $100$ — $190^{\circ}$  (в зависимости от природы образца), а в токе водорода на  $75$ — $100^{\circ}$ ; г) примеси ионов аммония и натрия, а также угольной, уксусной и азотной кислот повышают температуру начала кристаллизации окиси хрома и тем более, чем в большем количестве они находятся.

### 3. Каталитические свойства окиси хрома

Окись хрома является одним из наиболее универсальных и часто применяемых катализаторов. Она показала себя одним из лучших контактов для целого ряда процессов, а именно: для исключительно важной в промышленном отношении реакции дегидрогенизации алифатических углеводородов, разработанной академиком А. А. Баландиным и его школой; для реакции дегидрогенизации ароматических углеводородов, на которых была разработана мультиплетная теория катализа; для реакции ароматизации парафиновых углеводородов, открытой и первоначально разработанной в нашем Союзе академиком Б. А. Казанским и проф. А. Ф. Платэ на плати-



новых катализаторах и Б. Л. Молдавским и сотр. на окиси хрома; для рафинирования и улучшения моторного топлива методом гидрирования или каталитического крекинга высококипящих фракций синтетического бензина; для конверсии нефтяных газов в полезные углеводороды, для синтеза альдегидов и олефинов из спиртов; для частичного окисления различных органических соединений, для изомеризации и, наконец, для реакции изотопного обмена. Возможно ее применение и для синтеза серной и азотной кислот, хотя промышленного применения для этих процессов окись хрома не получила. Если прибавить к этому большой ряд случаев, где окись хрома входит в катализатор как один из компонентов, а иногда и как трегер, то станет понятным, насколько велико ее значение для гетерогенного катализа и как необходимо ее детальное изучение:

Наибольшее число научно-исследовательских работ последнего времени, посвященных окиси и гидроокислям хрома, рассматривает именно их каталитические свойства.

Широко известно, что метод синтеза препаратов значительно влияет на их каталитические свойства. Нами был проведен большой ряд синтезов в самых различных условиях как безводных, так и гидратированных кислородных соединений хрома и было проведено систематическое исследование влияния методов приготовления окиси и гидроокиси хрома как на их каталитические характеристики, так и на некоторые другие их свойства, описанные выше.

Каталитические свойства ряда препаратов окиси хрома были исследованы на двух совершенно различных, но хорошо изученных реакциях, а именно: дегидрогенизации циклогексана и разложении перекиси водорода. В результате исследования подтверждено положение о том, что метод синтеза сильно влияет на выход продукта реакции и другие каталитические характеристики препаратов. Так: энергия активаций изученных препаратов окиси хрома в первой из указанных реакции колебалась в зависимости от метода приготовления от 13 до 41 ккал/моль, предэкспоненциальный множитель — от  $3,6 \cdot 10^5$  до  $3,4 \cdot 10^{12}$ , а насыпной вес — более чем в 10 раз.

Благодаря систематическому исследованию активности большинства препаратов до и после перехода их в кристаллическое состояние и параллельным записям термограмм исследованных препаратов, установлено, что в реакции дегидрогенизации циклогексана аморфные препараты слегка гидратированной окиси хрома обладают практически одинаковой активностью для каждой данной температуры, независимо от метода их приготовления. Последнего совершенно не наблюдается ни для кристаллических образцов, ни для реакции разложения перекиси водорода. Незначительный разброс точек на кривых % выхода бензола в зависимости от температуры, ко-

торый находится почти в пределах ошибок измерений, объясняется небольшими химическими нарушениями, благодаря наличию незначительных количеств тех или иных примесей.

Две разновидности гидроокиси хрома — голубая, названная нами  $\alpha$ -формой и черная, названная нами  $\beta$ -формой гидроокиси, получаемые в результате различной скорости образования осадка, дают при обезвоживании препараты с различными каталитическими характеристиками, а именно: первые из них хотя и активны, но имеют сравнительно большую энергию активации и работают поэтому в более высокой области температур. Вторые из них активны, имеют сравнительно малую энергию активации и работают в более низкой области температур, уступая по своей активности первым при более высоких температурах. Благодаря этому в области относительно низких температур они являются иногда более активными, чем аморфные препараты. Большая активность кристаллических образцов при некоторых температурах по сравнению с соответствующими аморфными препаратами наблюдалась нами впервые.

Процессы старения сильно ухудшают активность препаратов, что особенно резко наблюдалось в реакции разложения перекиси водорода. Константы скорости указанной реакции, отложенные в зависимости от температуры активирования препаратов, проходят через максимум, наблюдаемый у различных образцов между 400 и 450°. Падение констант после максимума не носит внезапного характера и обуславливается процессами старения, которые завершаются кристаллизацией и почти полной потерей активности в данной реакции.

В работе показано большое влияние промывания исходной гидроокиси на каталитические свойства получаемых контактов. В связи с этим высказано предположение, что часто наблюдаемая трудность воспроизведения катализатора с абсолютно одинаковыми каталитическими свойствами при повторном приготовлении изучавшегося препарата, объясняется, главным образом, неодинаковым промыванием и удалением примесей у различных партий приготовления того же контакта. От большей или меньшей тщательности промывания зависит количество остающихся в препарате примесей, которые могут играть как отрицательную, так иногда и положительную роль: в первом случае блокируя активные центры, а во втором задерживая процессы старения или промотируя катализатор. Настоящая работа показывает, что наличие незначительного количества примесей влияет не только на каталитическую активность препаратов, что уже давно известно, но и на процессы окисления и обезвоживания, на процессы старения, на температуру кристаллизации слегка гидратированной окиси хрома и на вид получающихся термограмм.

В работе показано, что различные порции осадка, образующиеся при последовательном медленном осаждении гидроокиси хрома из раствора обладают неодинаковыми свойствами. Они отличаются оттенками цвета, каталитическими характеристиками получаемых из них катализаторов, различной способностью окисляться кислородом воздуха при нагревании и различными температурами кристаллизации окиси хрома, получаемой при их термической обработке. Это, повидимому, объясняется различной кислотностью раствора, в котором происходит образование осадка на различных стадиях одного и того же процесса осаждения.

При исследовании методом дифференциального термического анализа природы углистых отложений, отравляющих катализаторы в процессе их работы, установлен различный характер этих отложений в зависимости от проводившейся реакции и от условий отравления. В некоторых случаях установлено наличие двух составляющих углистой пленки, дающих на термограммах не один, а два экзотермических эффекта сгорания при различных температурах.

Увеличение продолжительности работы катализаторов без регенерации, а также значительное повышение температуры реакции приводят к появлению второй, весьма нежелательной составляющей, сгорающей при значительно более высокой температуре, чем первая составляющая.

Весьма перспективным оказалось применение дифференциального термического анализа к изучению катализаторов и к вопросам регенерации контактов, отравленных углистыми отложениями.

Такие вопросы, как является ли исследуемое вещество аморфным или кристаллическим, положение температуры кристаллизации, наличие плохо отмываемых примесей, контроль над воспроизводимостью катализаторов при синтезе, быстро и однозначно могут быть решены применением дифференциального термического анализа. Применение его к исследованию углистых отложений, отравляющих катализатор, дает рациональный путь подхода к вопросам регенерации катализаторов, отравленных этими отложениями.