

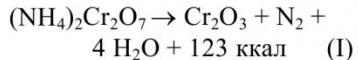
УДК 542.46.42:546.766

И.Я. Петров, Б.Г. Трясунов, Е.С. Котлярова

## ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА И СТРУКТУРЫ ПРОДУКТОВ ТЕМПЕРАТУРНО-ПРОГРАММИРОВАННОГО РАЗЛОЖЕНИЯ БИХРОМАТА АММОНИЯ НА ВОЗДУХЕ

Бихромат аммония,  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , широко используется в химической промышленности в качестве окислителя при производстве антрахинона, гидрохинона, бензойной кислоты и других ценных органических продуктов, а также в качестве компонента некоторых взрывчатых веществ и пиротехнических составов. Особый интерес представляет применение бихромата аммония в качестве прекурсора (предшественника) в процессе приготовления нанесенных хромсодержащих катализаторов, поскольку удельная поверхность оксида хрома (III), образующегося при термическом разложении этой соли, достаточно велика и достигает нескольких десятков квадратных метров (что имеет немаловажное значение в катализе). Поскольку нанесенные хромсодержащие катализаторы (в частности, алюмохромовые системы) находят широкое применение в самых различных процессах нефтепереработки и нефтехимии, изучение процесса термического разложения бихромата аммония представляет интерес как с научной, так и с практической точек зрения.

Обычно принимается [1], что разложение  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  на воздухе начинается при нагревании выше  $\sim 180^\circ\text{C}$  и далее самопроизвольно протекает по схеме:

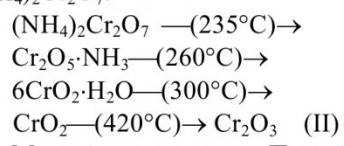


Между тем многие авторы [2-10] указывают на стадийный характер разложения бихромата аммония, которое сопровождается образованием ряда промежуточных продуктов, различающихся по структуре. Литературные данные по составу этих интермедиатов довольно

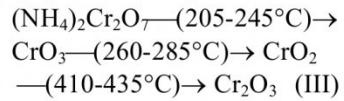
многочисленны, но крайне противоречивы. Так, согласно Симпсону и сотр. [2], разложение  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  протекает через образование черного рентгеноаморфного продукта ( $\sim 195,5^\circ\text{C}$ ), состав которого формально может быть записан в виде  $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 0,88 \text{ H}_2\text{O} \cdot 0,047 \text{ N}_2\text{O} \cdot 0,15 \text{ O}_2$ . С другой стороны, Глемзер и др. [3] выделили два черных рентгеноаморфных оксида хрома состава  $\text{CrO}_{2,75}$  ( $190^\circ\text{C}$ ) и  $\text{CrO}_{2,35}$  ( $240^\circ\text{C}$ ), соответственно, и было предположено, что именно эти продукты являются основными интермедиатами при термическом разложении  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ . Де Вааль и Хейнс [4] отмечают, что состав продуктов термических превращений этой соли зависит от скорости нагревания образца. В частности, при быстром нагревании бихромата аммония на воздухе в относительно узком интервале температур ( $225-230^\circ\text{C}$ ) протекает реакция ее взрывного разложения, приводящая к образованию смеси черных и зеленых продуктов, причем главным из них является  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  с некоторой примесью

групп  $\text{O}^{2-}$  и  $\text{NH}_3$  в твердом остатке вплоть до  $225^\circ\text{C}$  и полным отсутствием последних при температурах выше  $230^\circ\text{C}$ . Однако, при постепенном нагревании бихромата аммония до  $440^\circ\text{C}$ , по мнению авторов работы [4], возможно образование комплексов типа  $\text{CrO}_3\text{-NH}_3$ .

Майо и сотр. [5] выделили четыре стадии разложения  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ :



Между тем, согласно Парку [6,7], разложение этой соли до  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  протекает в три стадии:



Позднее аналогичная трехстадийная схема с несколько другими температурными интервалами ( $185-215$ ,  $230-315$  и  $395-425^\circ\text{C}$ , соответственно) была предложена Заки и Фахимом [8]. Исходя из данных электронномикроскопических исследований, Галвей и сотр. [9] также постулировали образова-

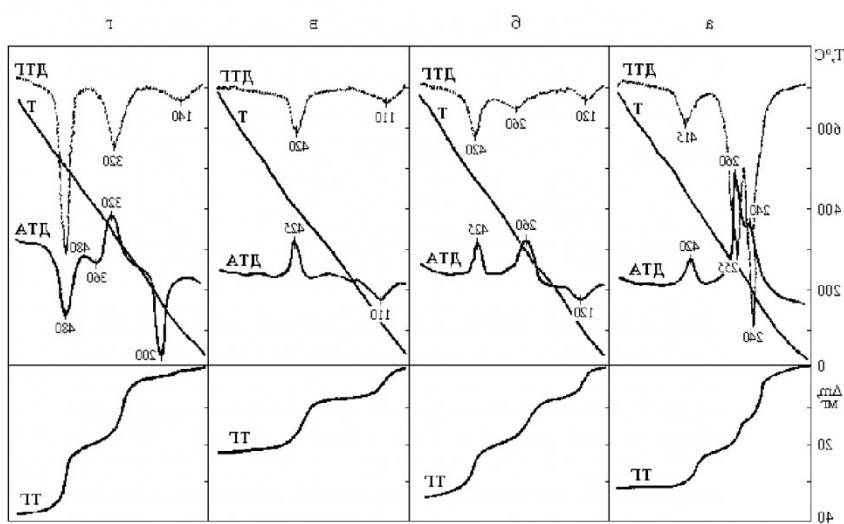


Таблица 1

Данные дериватографического анализа процесса термических превращений бихромата аммония и состав предполагаемых продуктов его разложения на воздухе

Температурный интервал разложения, °C	Максимум пика на кривой ДТА, °C	Максимум пика на кривой ДТГ, °C	Экспериментальная потеря массы, %	Состав предполагаемых продуктов разложения	Расчетная потеря массы, %
200-250	240	240	20,43	$\text{Cr}_2\text{O}_5 \cdot \text{NH}_3$ (A)	20,24
250-300	260	255	33,33	$6\text{CrO}_{1,8} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (B)	33,50
300-400 <sup>a</sup>	—	—	35,70	$\text{CrO}_{1,8}$ (B') <sup>b</sup>	35,87
400-430	420	415	39,57	$\text{Cr}_2\text{O}_3$ (C)	39,68

<sup>a</sup> В данном температурном интервале происходила непрерывная небольшая потеря массы, и четких экстремумов на кривых ДТА и ДТГ не наблюдалось.

<sup>b</sup> π-----

ние  $\text{CrO}_3$  в качестве первого промежуточного продукта разложения бихромата аммония.

Наконец, Акчамур и Констебль [10] пришли к заключению, что первым продуктом, который образуется при термолизе  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  на воздухе, является  $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ .

Настоящая работа была предпринята с целью уточнения состава и структуры продуктов, образующихся в процессе термического разложения бихромата аммония на воздухе.

В качестве исходного реагента в работе использовался аммоний двухромовокислый марки "ч.д.а." ("Реахим", ГОСТ 3763-76).

Предварительное термографическое, рентгенографическое и ИК-спектроскопическое исследование этой соли показало, что ее дериватограмма (рис. 1, a), дифрактограмма (рис. 2) и ИК-спектр (рис. 3, 110°C) практически полностью совпадали с известными литературными данными для  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7^*$  [11,12] и не изменялись после растворения соли в воде, последующего выпаривания раствора и высушивания осадка при 110°C в течение 4-х часов.

Дериватограммы исходного

бихромата аммония и продуктов его разложения были получены на дериватографе "Q-1500D" (MOM, Венгрия) в интервале температур 20-600°C; среда – воздух; скорость нагрева – 10°C/мин; навеска образца – 55-200 мг; в качестве эталона сравнения применялся прока-

меры предосторожности по отводу избыточного тепла, выделяющегося в ходе термолиза. В частности, для более четкого разделения стадий разложения, при записи дериватограмм  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  применена методика, описанная в [5], согласно которой навеску исходной соли

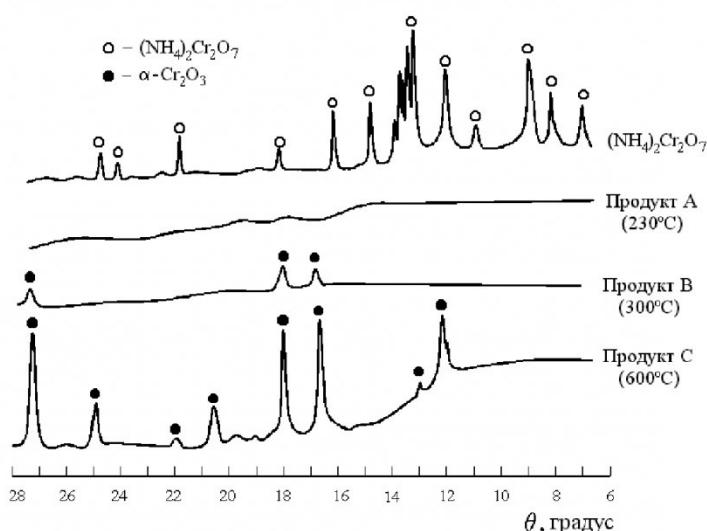


Рис. 2. Рентгенограммы  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  и продуктов его температурно-программированного (10 °C) разложения на воздухе.

ленный при 1200°C  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

В специальных экспериментах были выделены продукты, образующиеся после каждой стадии разложения  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , которые затем исследовались с помощью рентгенографии, ИК-спектроскопии, ЭПР-спектроскопии и дериватографии. Вследствие взрывного (автокаталитического) характера разложения  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , особенно на 1-й стадии процесса, были предприняты некоторые

бихромата аммония (55-60 мг) перед разложением разбавляли порошком  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  в массовом отношении ~ 1:6.

А для более надежного выделения промежуточных продуктов разложения термолиз  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  на воздухе осуществляли при медленном (~1°C/мин) нагревании навесок исследуемой соли в печи дериватографа в квазизотермическом режиме (Q-режиме).

\* Оранжево-красные кристаллы моноклинной сингонии, пространственная группа  $C2/c$ ; параметры кристаллической решетки:  $a=7,74$ ,  $b=7,54$  и  $c=13,26$  Å;  $\beta=93,2^\circ$ ;  $Z=4$  [11,12].

Таблица 2

Рентгенометрические данные для бихромата аммония, продуктов его термического разложения на воздухе и некоторых оксидов хрома<sup>a</sup>

Бихромат аммония, используемый в этой работе		Бихромат аммония, $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ [ASTM 1-0238]		Оксид хрома (VI), используемый в этой работе		Оксид хрома (VI), $\text{CrO}_3$ [ASTM 9-47]		Продукт разложения $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ при нагреве на воздухе до 300°C		Оксид хрома (IV), $\text{CrO}_2$ [ASTM 9-332]		Продукт разложения $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ при нагреве на воздухе до 600°C		Ромбоэдрический оксид хрома (III), $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ [ASTM 6-0504]	
d/n, Å	I/I <sub>0</sub>	d/n, Å	I/I <sub>0</sub>	d/n, Å	I/I <sub>0</sub>	d/n, Å	I/I <sub>0</sub>	d/n, Å	I/I <sub>0</sub>	d/n, Å	I/I <sub>0</sub>	d/n, Å	I/I <sub>0</sub>	d/n, Å	I/I <sub>0</sub>
6,6 5,1	31 100	6,6 5,1	58 100			4,26 4,18	35 100	4,25 4,16	40 100						
3,77	47	3,77	16											3,636	58
3,43 3,38 3,33 3,30 3,27 3,04	91 84 45 50 24 41	3,37	83b <sup>b</sup>	3,43 3,38	21 9	3,42 3,36	100			3,114	100			3,633	74
2,79	34	2,77	27			2,87	6	2,86	80	2,659 2,461	100 90	2,424	60	2,667 2,487	88 91
2,46	13	2,48	30	2,45 2,39	5 24	2,44 2,39	10							2,274	7
2,34	15	2,33	18	2,37 2,25	6 10	2,36 2,24	80			2,207 2,128	10 20			2,264	12
2,06	22	2,05 2,00	25 10	2,003 1,964	7 8	1,998 1,960	70 80			1,976	10			2,176 2,050	38 9
1,88 1,83	11 17	1,87 1,82	10 25			1,833 1,742 1,719 1,685	10 60 40 50	1,667	85	1,634	75			1,818	37
				1,607	7	1,605 1,590	20 20							1,676	100
				1,569	9	1,565 1,533 1,508	20 20 40			1,562	25			1,579	13
1,52 1,49 1,47 1,43	9 12 9 8	1,50 1,47 1,43	10 10 10			1,433 1,423 1,412 1,402	60 60 40 60			1,457	15	1,466 1,433	28 45	1,465 1,431	25 40
1,40	10	1,35	7							1,398	15				
										1,322	10				
										1,316	25				

<sup>a</sup> Приведены наиболее интенсивные рефлексы.

<sup>b</sup> Широкая линия.

Рентгенограммы исследуемых образцов были получены на дифрактометре “ДРОН-2,0” (“Научприбор”, Россия) с использованием отфильтрованного  $\text{CuK}\alpha$ -излучения.

Для проведения ИК-спектроскопического анализа исследуемых образцов использовалась методика прессования с КВт; при этом навески образцов (3-4 мг) смешивали с 200 мг

спектрально чистого бромистого калия и диспергировали на вибромельнице в течение 15 мин, после чего полученные гомогенные смеси прессовали в пресс-форме под давлением ~10

т/см<sup>2</sup>. ИК-спектры регистрировали на ИК-спектрометре "Specord 75 IR" (Карл-Цейсс-Иена, Германия) в диапазоне 400-4000 см<sup>-1</sup> с компенсацией поглощения KBr.

ЭПР-спектры хромсодержащих образцов были получены на радиоспектрометре РЭ-1306 ("Научприбор", Россия) при комнатной температуре в Х-диапазоне ( $\lambda=3$  см). Спектры ЭПР были сняты с использованием "бокового эталона" (моноокристалла  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), относительно которого оценивались  $g$ -факторы и интенсивности исследуемых сигналов.

Идентификация образующихся продуктов разложения проводилась путем сравнения результатов, полученных в настоящей работе, с известными литературными данными по ИК-спектрам, термограммам и рентгенограммам различных кислородных соединений хрома [11-25].

Результаты проведенных экспериментов представлены на рис. 1-3 и в табл. 1-3.

Дериватограмма исходного бихромата аммония на воздухе показана на рис. 1, а. Как видно из этого рисунка, на кривой ДТА исходного  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  наблюдаются три экзотермических эффекта (с максимумами при 240, 260 и 420°C) с потерей массы, что свидетельствует об образовании по крайней мере трех различных продуктов термического разложения бихромата аммония (в дальнейшем мы обозначим их соответственно как А, В и С). При осторожном нагревании  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  до 230°C в Q-режиме был выделен черный рентгеноаморфный продукт (продукт А), на дериватограмме которого наблюдались два экзоэффекта с потерей массы при 260 и 420°C (рис. 1, б).

Как видно из табл. 1, экспериментальная потеря массы на стадии образования продукта А составляет ~ 20,43%. Эта величина почти совпадает с теоретической потерей массы, наблюдавшейся в случае разложения

бихромата аммония до  $\text{CrO}_3$  ( $\Delta m/m \sim 20,63\%$ ). т.е. при протекании реакции:

нами продукт А был рентгеноаморфным. Следовательно, полученные нами результаты не

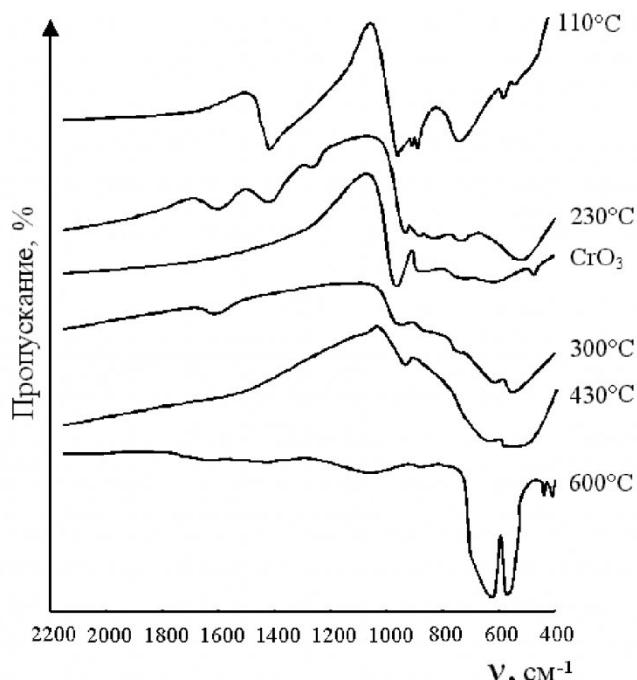
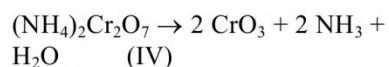


Рис. 3. ИК-спектры  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  и продуктов его температурно-программированного (10 °C/мин) разложения на воздухе; в качестве сравнения приведен также ИК-спектр  $\text{CrO}_3$ .



Однако, сравнение дериватограмм и ИК-спектров продукта А и  $\text{CrO}_3$  (рис. 1, б, г и рис. 3, 230°C,  $\text{CrO}_3$ ) показывает их существенные различия. С другой стороны, рентгенограмма и ИК-спектр использовавшегося в настоящей работе  $\text{CrO}_3$  (табл. 2 и рис. 3) практически полностью совпали с известными литературными данными для триоксида хрома (VI) [11-17]. Известно [11,12,14], что  $\text{CrO}_3$  является кристаллическим веществом\*\*, тогда как выделенный

согласуются с данными работ [6-9] об образовании хромового ангидрида в качестве первого промежуточного продукта термического разложения  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ . Имеются и другие основания считать, что продукт А не может быть отождествлен с триоксидом хрома (VI):

Во-первых, экспериментально доказано [2,5], что продукт первой стадии разложения бихромата аммония содержит в своем составе азот.

Во-вторых, среди газообразных продуктов термораспада  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , помимо аммиака и воды, обнаруживаются также  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ , а иногда и оксиды азота [2,5,7]; более того, все вышеперечисленные газообразные продукты фиксируются и на следующей стадии разложения би-

\*\* Оксид хрома (VI) (темно-красные игольчатые кристаллы) имеет ромбическую решетку с параметрами:  $a=4,789$ ,  $b=8,557$  и  $c=5,743$  Å;  $Z=4$ ; пространственная группа  $C2cm$ . Атомы хрома в данной структуре находятся в тетраэдрическом окружении из атомов кислорода. Тетраэдры  $\text{CrO}_4^{2-}$ , соединяясь вершинами, образуют беско-

нечные цепи вдоль оси  $c$ . Цепи связаны между собой слабыми ван-дер-ваальсовыми силами, что обуславливает легкое расщепление кристаллов на иглы вдоль оси  $c$  [12].

Таблица 3

Характеристические частоты ( $\text{см}^{-1}$ ) в ИК-спектрах исходного бихромата аммония и продуктов его термического разложения на воздухе<sup>a</sup>

Исходный бихромат аммония, $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	Бихромат аммония, $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ [2,12]	Продукт разложения $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ на воздухе при нагреве до $230^\circ\text{C}$	Триоксид хрома (VI), $\text{CrO}_3$ [13,15-17]	Продукт разложения $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ на воздухе при нагреве до $300^\circ\text{C}$	Продукт разложения $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ на воздухе при нагреве до $600^\circ\text{C}$	Ромбоэдрический оксид хрома (III), $\text{Cr}_2\text{O}_3$ [18,19]	Тип колебаний [2,12,13, 15-19]
		3600-3200 (ср.)		3600-3200 (ср.)			$\nu_{\text{O-H}}$ ( $\text{H}_2\text{O}$ )
3170 (с.) 3000 (с. пл.) 2800 (ср.)	3170 (ср.)	3170 (о. сл.)					$\nu_{\text{N-H}}$ ( $\text{NH}_4^+$ )
		1650 (сл.)		1650 (сл.)			$\delta_{\text{O-H}}$ ( $\text{H}_2\text{O}$ )
1400 (с.)	1400 (с.)	1400 (сл.)	979 (о.с.) 967 (с.) 945 (ср. пл.)				$\delta_{\text{N-H}}$ ( $\text{NH}_4^+$ )
							$\nu_{\text{as}} \text{CrO}_2$ ( $\text{CrO}_3$ ) $\nu_s \text{CrO}_2$ ( $\text{CrO}_3$ )
940 (о.с.) 920 (о.с.)	955-949 (о.с.) 930-921 (о.с.)	935 (с.) 910 (ср. пл.)	894 (ср.) 680 (с.,о.ш.)	950 (ср.)			$\nu_{\text{as}} \text{CrO}_3$ [ $\text{Cr}_2\text{O}_7]^{2-}$ $\nu_{\text{as}} \text{CrOCr}$ ( $\text{CrO}_3$ ) $\nu_s \text{CrO}_3$ [ $\text{Cr}_2\text{O}_7]^{2-}$
890 (о.с.) 870 (о.с.)	908-896 (о.с.) 884-875 (о.с.)	880 (с.) 835 (с.)		865 (ср.) 840 (ср.)			
730 (с.) 565 (сл.)	755 (с.) 570-560 (сл.)		635 (пл.)				$\nu_{\text{as}} \text{CrOCr}$ [ $\text{Cr}_2\text{O}_7]^{2-}$ $\nu_s \text{CrOCr}$ [ $\text{Cr}_2\text{O}_7]^{2-}$
530 (сл. пл.)		525 (о.с.)	491 (с.)	615 (о.с.) 550 (о.с.)	620 (о.с.) 550 (о.с.)	618 (о.с.) 550 (о.с.)	$\nu$ ( $\text{Cr}^{3+}-\text{O}$ ) ( $\text{A}_2+\text{E}_4$ ) [ $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ ] $\nu$ ( $\text{Cr}^{3+}-\text{O}$ ) ( $\text{A}_1+\text{E}_3$ ) [ $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ ]
				445 (сл. пл.) 410 (сл.)	440 (ср.) 410 (ср.)	440 (ср.) 410 (ср.)	$\nu_s \text{CrOCr}$ ( $\text{CrO}_3$ ) $E_2$ [ $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ ] $E_1$ [ $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ ]

<sup>a</sup> Обозначения для оценки интенсивности полос поглощения: с. – сильная; сп. – средняя; сл. – слабая; о.с. – очень сильная; о. сл. – очень слабая; ш. – широкая; о.ш. – очень широкая; пл. – плечо; сп. пл. – среднее плечо; сл. пл. – слабое плечо.

хромата аммония [5,7], тогда как в случае образования  $\text{CrO}_3$  следовало бы ожидать выделения одного лишь кислорода.

В-третьих, ряд экспериментальных данных, полученных в настоящей работе (о которых будет сказано ниже), а также

результаты других авторов [5] свидетельствуют о присутствии в составе продукта А ионов хрома со степенью окисления меньше 6+.

Все это свидетельствует о том, что оксид хрома (VI), даже если он и появляется в качестве

нестабильного интермедиата на первой стадии разложения бихромата аммония, немедленно затем вступает в реакцию с выделяющимся амиаком с образованием продуктов окисления  $\text{NH}_3$  и соединений хрома со средней степенью окисления

менее 6+.

В ЭПР-спектре продукта А был зарегистрирован относительно слабый, широкий ( $\Delta H \sim 82$  мТл) и почти симметричный одиночный сигнал со средним значением  $g$ -фактора около 1,985. Наиболее вероятными источниками этого сигнала могут быть ионы  $\text{Cr}^{5+}$  и  $\text{Cr}^{3+}$ . Такой вывод основан на следующих соображениях:

1) ионы  $\text{Cr}^{6+}$  диамагнитны и не проявляются в спектрах ЭПР;

2) ионы  $\text{Cr}^{4+}$ , как и ионы других переходных металлов с  $d^2$ -конфигурацией электронов, проявляются в спектрах ЭПР лишь при очень низких температурах [20];

3) ионы хрома со степенями окисления меньше 3+ образуются только в сильно восстановительной среде [1,12,21].

Известно [20-23], что  $g$ -факторы сигналов ЭПР от ионов  $\text{Cr}^{3+}$  и  $\text{Cr}^{5+}$  в различных кристаллах лежат примерно в одной области ( $1,96 \pm 2,00$ ). Однако ширина сигнала ЭПР для ионов  $\text{Cr}^{5+}$  обычно не превышает 4-8 мТл, тогда как в случае ионов  $\text{Cr}^{3+}$  она может достигать (вследствие диполь-дипольных взаимодействий) нескольких десятков и даже сотен миллитесла. Поэтому сигнал, наблюдаемый в спектре ЭПР продукта А, следует отнести к ионам  $\text{Cr}^{3+}$ . Необходимо отметить, что ионы  $\text{Cr}^{3+}$ , дающие этот сигнал, не входят в состав кристаллической фазы  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ , так как при комнатной температуре  $\alpha$ -оксид хрома (III) антиферромагнетен (точка Нееля  $T_N \sim 34 \pm 50^\circ\text{C}$ ) [12,21]. Отсутствие фазы  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$  в составе продукта А подтверждается также данными рентгенографии (рис. 2).

С повышением степени дисперсности оксида хрома (III) температура его антиферромагнитного перехода может снижаться, и в высокодисперсном состоянии  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  может обладать парамагнетизмом уже при комнатной температуре [24]. Однако в ИК-спектре продукта

А (рис. 3,  $230^\circ\text{C}$  и табл. 3) отсутствовал характерный для оксида хрома (III) дублет при 550-560 и 610-620  $\text{cm}^{-1}$  [13,15,18,19]. Следовательно, парамагнетизм продукта А обусловлен присутствием соединений, содержащих ионы  $\text{Cr}^{3+}$ , но имеющих структуру, отличную от  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

Сравнение со спектром  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  (рис. 3,  $110^\circ\text{C}$  и табл. 3) показывает, что в ИК-спектре продукта А (рис. 3,  $230^\circ\text{C}$  и табл. 3) сохраняются (хотя и с заметным снижением интенсивности) полосы поглощения хроматных групп в областях 800-1000 и 700-720  $\text{cm}^{-1}$ , обусловленные соответственно валентными колебаниями  $\text{Cr}^{6+}\text{-O}$  в тетраэдрах  $[\text{CrO}_4]^{2-}$  и валентными колебаниями мостиковых связей  $\text{Cr}^{6+}\text{-O-Cr}^{6+}$ , соединяющих эти тетраэдры между собой [16,17]. В соответствии с классификацией Кэмбелла [17], наличие двух областей поглощения хроматных групп в диапазонах 800-1000 и 700-720  $\text{cm}^{-1}$  указывает на бихроматоподобный характер структуры  $\text{Cr}^{6+}\text{-O}$  связей в продукте А. В отличие от спектра  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , в ИК-спектре данного продукта наблюдается резкое увеличение поглощения в области 400-600  $\text{cm}^{-1}$ , которое может быть отнесено к появлению валентных колебаний  $\text{Cr}^{3+}\text{-O}$  и связано с образованием октаэдрически координированных ионов  $\text{Cr}^{3+}$  [13,15,17-19]. Присутствие ионов  $\text{Cr}^{3+}$  в составе продукта А, как было показано выше, подтверждается также данными ЭПР-спектроскопии. Далее, в ИК-спектре продукта А (по сравнению со спектром бихромата аммония) резко снижается интенсивность поглощения ионов  $\text{NH}_4^+$  (полосы в области 3000-3200 и 1400  $\text{cm}^{-1}$ ) и дополнительно появляются полосы поглощения при 1600 и 3200-3600  $\text{cm}^{-1}$ , обусловленные соответственно деформационными и валентными колебаниями адсорбированной и/или кристаллизационной воды. Наличие

определенного количества воды в составе продукта А подтверждается также данными дериватографии (небольшой эндозеффект с потерей массы при  $120^\circ\text{C}$  на рис. 1, б).

Суммируя результаты исследований продукта А различными физико-химическими методами, можно сделать вывод о присутствии в его составе хроматных групп (включающих ионы  $\text{Cr}^{6+}$ ), ионов  $\text{Cr}^{3+}$ , ионов  $\text{NH}_4^+$  и небольшого количества воды. На основании данных химического, волюметрического и хроматографического анализов Майо и сотр. [5] пришли к заключению, что состав продукта первой стадии разложения бихромата аммония (т.е. продукта А) может быть представлен формулой  $\text{Cr}_2\text{O}_5\cdot\text{NH}_3$ . Результаты термогравиметрического анализа первой стадии разложения  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  (экспериментальная потеря массы  $\sim 20,43\%$ ), полученные в настоящей работе (табл. 1), вполне согласуются с таким предположением (теоретическая потеря массы при образовании  $\text{Cr}_2\text{O}_5\cdot\text{NH}_3 - 20,24\%$ ). По мнению Майо и сотр. [5], вследствие тесной близости (а иногда и перекрывания) двух первых стадий разложения исследуемой соли, вышеуказанный состав для продукта А не является стабильным и не отражает строгой стехиометрии какого-либо индивидуального соединения. Авторы работы [5] вполне допускают образование в этих условиях и нестехиометрических соединений состава  $\text{Cr}_2\text{O}_{4,8}\cdot\text{NH}_3$ . При этом не исключается [5], что в данном продукте ионы хрома имеют степень окисления 5+. Хотя по результатам настоящего исследования, ионы  $\text{Cr}^{5+}$  в составе продукта А не обнаружены (ЭПР-спектроскопия), брутто-формула  $\text{Cr}_2\text{O}_5\cdot\text{NH}_3$ , предложенная для продукта А в работе [5], в целом (как будет показано ниже) не противоречит нашим данным и может быть принята в качестве усредненного суммарного

состава первого продукта разложения  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  на воздухе.

Эндоэффект в области 255–280°C с максимумом при ~260°C на дериватограммах бихромата аммония и продукта А (рис. 1, б) соответствует разложению продукта А с образованием продукта В, на дериватограмме которого (рис. 1, в) регистрируются резкий экзоэффект при 425°C и широкий эндоэффект при 110°C (оба с потерей массы). Эндоэффект при 110°C, очевидно, связан с удалением воды, что подтверждается наличием полос поглощения  $\text{H}_2\text{O}$  в ИК-спектре продукта В (~1620 и 3200–3600  $\text{cm}^{-1}$ ). Экзоэффект при ~425°C, наблюдающийся также и при разложении исходной соли бихромата аммония, связан с разложением продукта В и образованием продукта С.

В ИК-спектре продукта В (рис. 3, 300°C и табл. 2) полосы поглощения ионов аммония отсутствуют, а интенсивность полос поглощения в области 800–1000  $\text{cm}^{-1}$  заметно ниже, чем в продукте А. В остальном спектры продуктов А и В очень близки, т.е. проявляются как хроматные (точнее, бихроматоподобные) группы, так и хромокислородные связи, обусловленные поглощением октаэдрически координированных ионов  $\text{Cr}^{3+}$ . В ИК-спектре продукта В имеются также полосы поглощения воды (3600–3200 и 1650  $\text{cm}^{-1}$ ), что подтверждается и результатами термического анализа (эндоэффект с потерей массы при ~110°C на рис. 1, в). Дериватограмма (рис. 1, в) и ИК-спектр (рис. 3, 300°C) продукта В очень напоминают аналогичные данные для так называемых хромихроматов или хроматов хрома (III) [12,25]. Хроматы хрома (III) – это рентгеноаморфные соединения, в состав которых входят ионы  $\text{Cr}^{3+}$  – комплексообразователи с лигандами  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{OH}^-$  и  $\text{H}_2\text{O}$ . Их химический состав может быть представлен формулой

$n\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{CrO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  ( $n=2,31-3,73$ ) или  $\text{CrO}_{1,7-1,8} \cdot x\text{H}_2\text{O}$  [25]. При термическом разложении хромихроматов в интервале температур 50–400°C происходит постепенное удаление молекул воды и отщепление групп  $\text{OH}^-$ , которое завершается окончательным распадом этих хроматов и кристаллизацией оксида хрома (III) при температурах 400–450°C [12,25]. По своей структуре, хромихроматы относятся к бихроматоподобным хроматам хрома (III); основные полосы поглощения в их ИК-спектрах \*\*\* наблюдаются в областях 1620–1645  $\text{cm}^{-1}$  (деформационные колебания воды), 700–800 и 850–950  $\text{cm}^{-1}$  (хроматные группы) и 450–650  $\text{cm}^{-1}$  [25]. Все эти полосы поглощения присутствуют и в ИК-спектре продукта В (рис. 3, 300°C и табл. 3).

Следует отметить, что в отличие от продукта А, продукт В не является полностью рентгеноаморфным: на его рентгенограмме (рис. 2) наблюдаются три слабые линии с  $d/n = 1,67; 2,46$  и  $2,66 \text{ \AA}$ , соответствующие  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$  [ASTM 6-0504]. Наличие  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$  в составе продукта В подтверждается также данными ИК-спектроскопии (характерные полосы поглощения при 610 и 550  $\text{cm}^{-1}$  на рис. 3, 300°C).

Таким образом, на основании полученных данных можно сделать вывод, что продукт В, по-видимому, представляет собой смесь  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$  и рентгеноаморфных хроматов хрома (III). Продукт А отличается от продукта В присутствием в его составе ионов  $\text{NH}_4^+$  и отсутствием  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ . Поэтому продукт А можно рассматривать как смесь хроматов аммония и хрома (III). В составе обоих продуктов содержится также определенное количество воды.

Согласно данным рентгенографии (рефлексы с  $d/n = 3,63$ ;

2,67; 2,48; 2,18; 1,82; 1,67; 1,47 и  $1,43 \text{ \AA}$  на рис. 2 и в табл. 2) и ИК-спектроскопии (полосы поглощения при 630, 570, 445 и 415  $\text{cm}^{-1}$  на рис. 3, 600°C и в табл. 3), продукт С (порошок зеленого цвета) представляет собой ромбоэдрическую модификацию  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ \*\*\*\*. Таким образом, экзоэффект при 420°C на дериватограмме  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  (рис. 1, а) может быть отнесен к образованию и кристаллизации  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ . Этот вывод полностью согласуется с данными других авторов [5,6,8] и подтверждается результатами термического анализа, представленными в табл. 1 (экспериментальная потеря массы при температурно-программированном нагреве  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  до 430°C составляет ~39,57%, а теоретическая потеря массы при образовании  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  из бихромата аммония – 39,68%).

При температурно-программированном нагреве  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  в интервале 300–400°C четких пиков на кривых ДТА и ДТГ обнаружено не было, хотя в этом температурном диапазоне происходила непрерывная небольшая потеря массы образца. ИК-спектр продукта В, прогретого до 400°C, отличался от спектра продукта, полученного при 300°C, лишь более слабым поглощением в области 1600 и 3200–3600  $\text{cm}^{-1}$ , обусловленного соответственно деформационными и валентны-

\*\*\*\* Параметры решетки ромбоэдрической модификации оксида хрома (III) по данным различных авторов находятся в пределах для  $a=5,33-5,38 \text{ \AA}$  и для  $\alpha=54,45-55,15^\circ$ ;  $Z=2$ ; пространственная группа  $R\bar{3}c$ ; структурный тип корунда. Атомы хрома в структуре данного оксида расположены в октаэдрических пустотах между атомами кислорода [12]. Эта же решетка может быть представлена в гексагональной сингонии с параметрами  $a=4,954$  и  $c=13,584 \text{ \AA}$ ;  $Z=6$  [11].

\*\*\* ИК-спектры хромихроматов записывались в интервале 400–1800  $\text{cm}^{-1}$  [25].

ми колебаниями  $\text{H}_2\text{O}$  (т.е. в области 300-400°C происходит дегидратация продукта В). В работе Майо и сотр. [5] также сделан вывод о том, что в интервале 300-400°C в основном протекают процессы дегидратации продуктов разложения бихромата аммония.

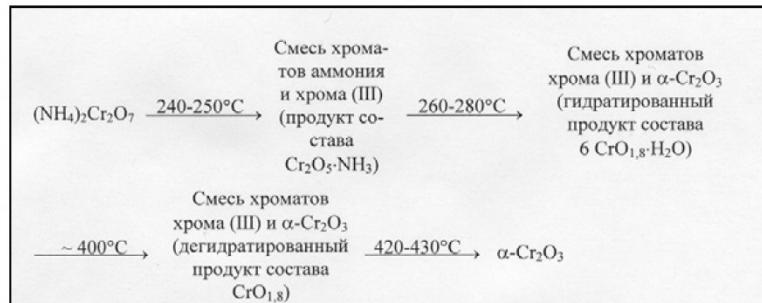
Учитывая тот факт, что при разложении продукта В при температурах выше 400°C выделяется только кислород [5-8], из данных дериватографии (рис. 1, в) было вычислено, что состав дегидратированного продукта В' (продукта В') выражается формулой  $\text{CrO}_{1,8}$ , что довольно близко к результатам, полученным в работах [5,6,8], где для аналогичного продукта приводится формула  $\text{CrO}_2$ . В то же время его структура различными авторами интерпретируется по-разному. Майо и др. [5] на основании термогравиметрических данных и измерений магнитной восприимчивости относят этот продукт к оксиду хрома (IV), тогда как Парк [6] из результатов рентгенофазового анализа делает вывод, что полученный им продукт состава  $\text{CrO}_2$  представляет собой смесь  $\text{CrO}_3$  и  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ . Известно [1,12], что  $\text{CrO}_2$  является кристаллическим веществом черного цвета, имеющим тетрагональную решетку типа рутила  $\text{TiO}_2$ \*\*\*\* и обладающим ферромагнетизмом при комнатной температуре ( $T_c=115-126^\circ\text{C}$  [12]). Считается [1,12], что ионы хрома в этом оксиде имеют степень окисления 4+. Однако, по данным Майо и сотр. [5], продукты, образующиеся при разложении бихромата аммония в интервале 280-400°C (т.е. продукты В и В'), ферромагнетизмом не обладали и были преимущественно рентгеноаморфными (как и в нашем случае). Поэтому приблизительное совпадение вели-

чин магнитного момента для  $\text{CrO}_2$  ( $\mu=2,83$  магнетонов Бора) и продукта аналогичного состава, полученного при разложении бихромата аммония ( $\mu \sim 2,63$  магнетонов Бора) [5], еще не является достаточным основанием для отождествления этого продукта с диоксидом хрома (IV). Более того, Осмоловскому и сотр. [26] с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии удалось убедительно показать, что даже чистый  $\text{CrO}_2$  с надежно установленной кристаллической структурой следует рассматривать не как соединение хрома (4+), а скорее как хромат хрома (III) состава  $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{CrO}_3$ , в котором разновалентные ионы  $\text{Cr}^{3+}$  и  $\text{Cr}^{6+}$  располагаются в кристаллографически равноценных позициях с октаэдрическим окружением ионов кислорода.

Согласно данным настоящей работы, характер дериватограммы продукта В (рис. 1, в) указывает на отсутствие в его

том, что продукт В является смесью  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$  и хроматов хрома (III) (а не диоксидом хрома или смесью  $\text{CrO}_2$  и  $\text{CrO}_3$ ) представляется более обоснованным. Небольшие расхождения полученных результатов с данными работ [5,6,8] по составу продукта В' ( $\text{CrO}_{1,8}$  и  $\text{CrO}_2$ , соответственно), возможно, связаны с различными условиями разложения образца  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ .

С учетом вышеприведенных данных, предполагая, что продукт В является гидратированной формой продукта В' (т.е.  $\text{B}=\text{B}' \cdot \text{xH}_2\text{O}$ ), из результатов термогравиметрического анализа (табл. 1) было вычислено, что усредненный состав продукта В может быть представлен формулой (6  $\text{CrO}_{1,8}\cdot\text{H}_2\text{O}$ ). Эти данные хорошо согласуются с результатами определения состава аналогичного продукта, полученного Майо и сотр. [5], для данного продукта установившие формулу (6  $\text{CrO}_{2}\cdot\text{H}_2\text{O}$ ).



составе отдельных фаз  $\text{CrO}_2$  и  $\text{CrO}_3$ , поскольку разложение диоксида хрома сопровождается поглощением (эндоэффект с максимумом при  $500^\circ\text{C}$  и выше [12]), но не выделением тепла (экзоэффект при  $420-425^\circ\text{C}$  на рис. 1, в), а разложение хромового ангидрида характеризуется рядом эндотермических и экзотермических эффектов в широком интервале температур (200-600°C) (см. литературные данные [12] и рис. 1, в). Отсутствие кристаллических фаз  $\text{CrO}_2$  и  $\text{CrO}_3$  подтверждается также результатами рентгенофазового анализа: на дифрактограмме продукта В (рис. 2) наблюдались только линии  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ . Поэтому сделанный выше вывод о

На основании проведенных исследований термическое разложение бихромата аммония на воздухе может быть представлено приведенной выше схемой.

Авторы выражают глубокую признательность старшему преподавателю кафедры концепций современного естествознания КемГУ, к.х.н. Т.Ю. Белой за техническую помощь при записи ЭПР-спектров.

\*\*\*\* Параметры кристаллической решетки  $\text{CrO}_2$ :  $a=4,421$  и  $c=2,916 \text{ \AA}$ ;  $Z=2$ ; пространственная группа симметрии  $P4_2/mnm$  [11,12].

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Некрасов Б.В. Основы общей химии. М.: Химия, 1973. Т. 1. 656 с.
2. Simpson J., Taylor D., Anderson D.M.W. Kinetics, Mechanism, and Chemistry of the Thermal Decomposition of Ammonium Dichromate // J. Chem. Soc. 1958. N 6. P. 2378-2387.
3. Glemser O., Hauschild U., Trüpel F. Über Chromoxyde zwischen Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und CrO<sub>3</sub> // Z. anorg. allg. Chem. 1954. Bd. 277. NN 3-4. S. 113-126.
4. de Waal D., Heyns A.M. A Reinvestigation of the Thermal Decomposition Products of (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> and (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> // J. Alloys and Compounds. 1992. V. 187. N 1. P. 171-180.
5. Mahieu B., Apers D.J., Capron P.C. Thermal Decomposition of Ammonium Dichromate // J. Inorg. Nucl. Chem. 1971. V. 33. N 9. P. 2857-2866.
6. Park I.-H. Thermal Decomposition of Ammonium Salts of Transition Metal Oxyacids. III. Thermogravimetric Analysis of Ammonium Chromate // Bull. Chem. Soc. Japan. - 1972. V. 45. N 9. P. 2749-2752.
7. Park I.-H. Thermal Decomposition of Ammonium Salts of Transition Metal Oxyacids. IV. Determination of Constituents of Gases Evolved in Decomposition of Ammonium Chromate // Bull. Chem. Soc. Japan. 1972. V. 45. N 9. P. 2753-2756.
8. Zaki M.I., Fahim R.B. Thermal Desorption and Creation of Reactive Solid Surfaces. III. Analysis of Chromia Precursors // J. Therm. Anal. 1986. V. 31. N 4. P. 825-834.
9. Galwey A.K., Pöppl L., Rajam S. A Melt Mechanism for the Thermal Decomposition of Ammonium Dichromate // J. Chem. Soc. Faraday Trans. Part I. 1983. V. 79. N 9. P. 2143-2151.
10. Akcamur Y., Constable F.H. The Thermal Decomposition of Ammonium Bichromate // Istanbul Univ. fen fak. mecm. Rev. fac. sci. Univ. Istanbul. 1971. V. C36. N 1-4. P. 146-154.
11. X-Ray Powder Diffraction File, ASTM. Joint Committee on Powder Diffraction Standards. Philadelphia, 1973.
12. Неорганические соединения хрома: Справочник / Сост.: В.А. Рябин, М.В. Киреева, Н.А. Берг и др. Л.: Химия, 1981. 208 с.
13. Khilla M.A., Hanafi Z.M., Mohamed A.K. Infrared Absorption of Chromium Trioxide and its Suboxides // Thermochim. Acta. 1982. V. 54. N 3. P. 319-325.
14. Khilla M.A., Hanafi Z.M., Mohamed A.K. Physico-Chemical Properties of Chromium Trioxide and Its Suboxides // Thermochim. Acta. 1982. V. 59. P. 139-147.
15. Wadier C., Duval C., Lecomte J. Étude, par spectrométrie infrarouge, de la réaction à l'état solide: CrO<sub>3</sub> + Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Essai d'interprétation du spectre de vibration de CrO<sub>3</sub>, CrO<sub>2</sub> et Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // C. r. Acad. Sci. 1963. T. 257. N 25. P. 3766-3771.
16. Mattes R. Schwingungsspektren und Kraftkonstanten von Chrom(VI)-Sauerstoff-Verbindungen // Z. anorg. allg. Chem. 1971. B. 382. N 5. S. 163-176.
17. Campbell J.A. Spectral Evidence for Interionic Forces in Crystals – Chromates and Dichromates // Spectrochim. Acta. 1965. V. 21.N 7. P. 1333-1343.
18. Brown D.A., Cunningham D., Glass W.K. The Infrared and Raman Spectra of Chromium (III) Oxide // Spectrochim. Acta. A. 1968. V. 24. N 8. P. 965-968.
19. Marshall R., Mitra S.S., Gielisse P.J., Plendl J.N., Mansur L.C. Infrared Lattice Spectra of  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and  $\alpha$ -Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // J. Chem. Phys. 1965. V. 43. N 8. P. 2893-2894.
20. Альтишуллер С.А., Козырев Б.М. Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп. М.: Наука, 1972. 672 с.
21. Poole C.P., Jr, MacIver D.S. The Physical-Chemical Properties of Chromia-Alumina Catalysts // Adv. in Catalysis. 1967. V. 17. P. 223-314.
22. Ashmawy F.M., McAuliffe C.A. Active Phases in Chromia-Alumina Dehydrogenation Catalysts. Electron Spin Resonance and Kinetic Studies // J. Chem. Soc. Faraday Trans. Part I. 1980. V. 80. N 7. P. 1985-1990.
23. Derouane E.G., Hubin R., Mathieu G. EPR Study of Surface Coordination Effects on the Stabilization of Dispersed Chromium (V) Species at the Surface of Various Oxides // Chem. Phys. Lett. 1975. V. 33. N 3. P. 571-575.
24. Шаповалова Л.А., Брюховецкая Л.В., Воеводский В.В. О взаимосвязи каталитических и магнитных свойств геля Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // Кинетика и катализ. 1967. Т. 8. № 6. С. 1314-1318.
25. Середа Б.П., Леонтьева И.А., Калитина Л.Н., Берг Н.А., Житкова Т.Н., Кантеева И.А., Решетников Б.С., Сиванов В.Е., Ильюк З.А. Физико-химическое исследование гидратированных соединений на основе трех- и шестивалентного хрома // Тр. Уральск. науч.-исслед. хим. ин-та. Свердловск, 1973. Вып. 32. С. 70-84.
26. Осмоловский М.Г., Иванов И.К., Костиков Ю.П. Валентные состояния хрома в CrO<sub>2</sub> и TbCrO<sub>4</sub> // Изв. АН СССР. Сер. Неорган. матер. 1979. Т. 15. № 1. С. 118-121.

Авторы статьи:

Петров  
Иван Яковлевич  
- канд. хим. наук, ст. научн. сотр. лаб.  
каталитических процессов в углехимии  
Института угля и углехимии СО РАН

Трясунов  
Борис Григорьевич  
- докт. хим. наук, проф. каф. хи-  
мической технологии твердого  
топлива и экологии

Котлярова  
Елена Станиславовна  
- канд. хим. наук, ст.преп. каф. фи-  
зической химии Кемеровского госу-  
дарственного университета