

## ФАЗОВЫЙ, ТЕРМИЧЕСКИЙ И СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ СИСТЕМЫ $M_2Cr_2O_7 - V_2O_5$ (M – щелочной элемент)

В.Н.Красильников, В.К.Слепухин\*  
Институт химии твердого тела УрО РАН,  
620219, Екатеринбург, Первомайская, 91

\*Уральский государственный технический университет (УГТУ-УПИ)  
620002, Екатеринбург, Мира, 19

Поступила в редакцию 18 ноября 2000 г.

Методами рентгенофазового, микроскопического, ИК спектроскопического, термогравиметрического и химического анализов изучено взаимодействие дихроматов щелочных элементов с оксидом ванадия(V) при нагревании на воздухе. Установлено, что взаимодействие компонентов системы  $Na_2Cr_2O_7 - V_2O_5$  проходит при последовательном образовании фаз состава  $NaCrV_2O_8$  и  $NaCrV_2O_7$ . Для дихроматов калия, рубидия и цезия свойственно образование соединений только второго типа.

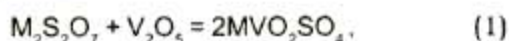
**Красильников Владимир Николаевич** - ведущий научный сотрудник Института химии твердого тела УрО РАН, кандидат химических наук, старший научный сотрудник.

**Область научных интересов:** химия твердого тела и координационных соединений.  
**Автор свыше 130 научных работ.**

**Слепухин Виталий Константинович** - доцент кафедры ФХМА Уральского государственного технического университета - УПИ, кандидат химических наук, старший научный сотрудник.

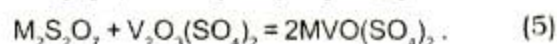
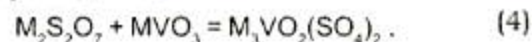
**Область научных интересов:** оптическая спектроскопия и молекулярный спектральный анализ.  
**Автор свыше 140 научных работ.**

Дисульфаты щелочных элементов при взаимодействии с оксидом ванадия(V) способны образовывать комплексные соединения (оксосульфатованадаты), содержащие различные оксованадиевые группы [1]:



В этих реакциях ион  $S_2O_7^{2-}$  ведет себя как кислота по Луксу-Флуду:  $S_2O_7^{2-} + O^{2-} = 2SO_4^{2-}$ , то есть является акцептором  $O^{2-}$  [2]. Кислотный харак-

тер дисульфат-иона особенно наглядно демонстрируется реакциями:



Кристаллохимическое подобие ионов  $S_2O_7^{2-}$  и  $Cr_2O_7^{2-}$  [3], а также способность последнего проявлять акцепторные свойства в контакте с донорами  $O^{2-}$  [4] позволяют предположить возможность образования между  $M_2Cr_2O_7$  и  $V_2O_5$  соединений, подобных оксосульфатованадатам щелочных элементов. С учетом этого нами было предпринято исследование взаимодействий в системах

$M_2Cr_2O_7 - V_2O_5$ , где М - щелочной элемент.

Синтез образцов проводили путем твердофазного отжига смесей реагентов при температурах на 10–20°С ниже точек плавления дихроматов с последующим повышением до 600°С. Квалификация исходных веществ была не ниже «х. ч.». Дихроматы лития и натрия использовали в виде дигидратов. Дихроматы рубидия, цезия и лития получали действием хромовой кислоты на соответствующие карбонаты с двукратной перекристаллизацией продуктов. Фазовый контроль осу-

ществляли с помощью рентгеновского дифрактометра УМ – 1 в Cu Ka - излучении и поляризационного микроскопа ПОЛАМ С-112 в проходящем свете. ИК спектры снимали на спектрофотометре Specord M-80 в диапазоне 4000 – 200 см<sup>-1</sup>. Термогравиметрический анализ выполняли на дериватографе Q-1500 D при скорости нагревания 10 град/мин на воздухе. Данные химического анализа получены с использованием стандартных методик (табл. 1).

Таблица 1

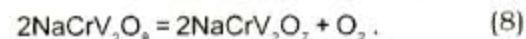
Результаты химического анализа  $MCrV_2O_7$  и  $NaCrV_2O_8$ , мас. %

Элемент	Соединение					
	$NaCrV_2O_7$		$KCrV_2O_7$		$NaCrV_2O_8$	
	Теор.	Эксп.	Теор.	Эксп.	Теор.	Эксп.
Na, K	7,96	8,08	12,82	12,88	7,54	7,63
Cr	18,00	17,96	17,05	17,12	17,06	17,10
V	35,27	35,20	33,41	33,50	33,42	33,46
O	38,77	-	36,72	-	41,99	-

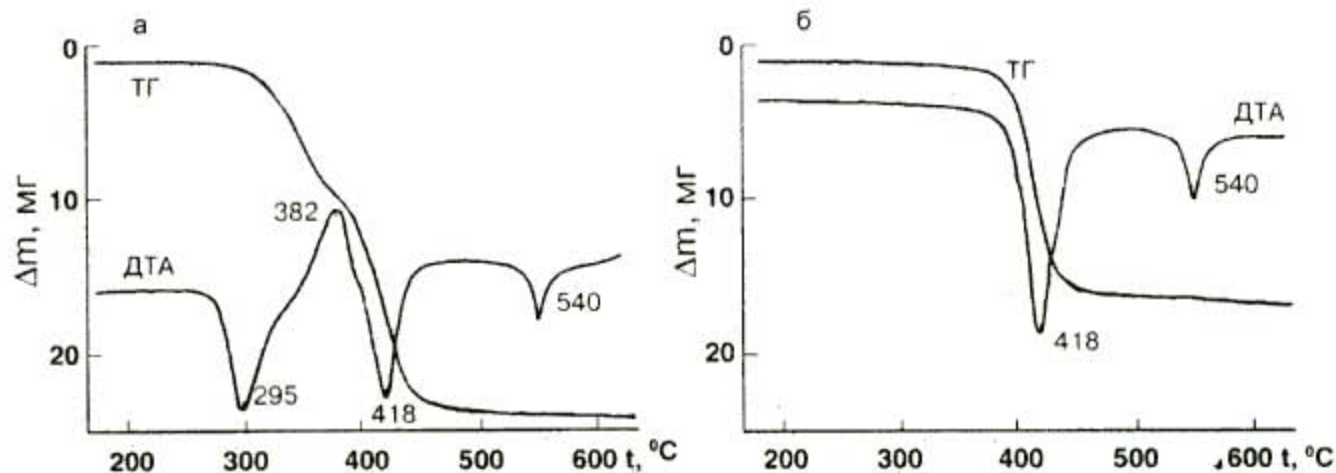
Проведенное исследование показало, что в выбранных условиях термообработки ион  $Cr_2O_7^{2-}$  не проявляет акцепторных свойств по отношению к оксид-иону  $O^{2-}$ . По этой причине взаимодействие оксида ванадия (V) с дихроматами не завершается образованием соединений, содержащих оксованадиевые группы и хромат-ион  $CrO_4^{2-}$ , а протекает согласно общей реакции:



В случае с дихроматом натрия процесс идет через промежуточную стадию образования полихромованадата ориентировочного состава  $NaCrV_2O_8$ , в структуре которого хром, по-видимому, имеет степень окисления (+5):



О двустадийности процесса взаимодействия дихромата натрия с оксидом ванадия(V) свидетельствуют кривые ТГ и ДТА, представленные на рис. 1, а. На первой стадии процесса удаляется 0.5 моль  $O_2$ , на второй – 1.0 моль  $O_2$ , что отвечает образованию  $NaCrV_2O_8$  и  $NaCrV_2O_7$  соответственно. Судя по кривым ТГ и ДТА, представленным на рис. 1, б, термическое разложение  $NaCrV_2O_8$  с образованием  $NaCrV_2O_7$  и выделением кислорода происходит в один этап при температуре 418°С. Эндотермический эффект на кривой ДТА при 540°С соответствует обратимому фазовому переходу  $NaCrV_2O_7$ .

Рис.1. Кривые ТГ и ДТА механической смеси составов  $Na_2Cr_2O_7 + 2V_2O_5$  (а) и  $NaCrV_2O_8$  (б)

Высокое сходство ИК спектров  $\text{NaV}_3\text{O}_8$  и  $\text{NaCrV}_2\text{O}_8$  (рис. 2) свидетельствует о близости их кристаллических структур. В спектрах обоих соединений в области частот валентных колебаний концевых связей V-O (Cr-O) [5, 6] наблюдается по три интенсивных полосы 996, 972, 958 и 994, 968, 956  $\text{cm}^{-1}$  соответственно. Частоты колебаний псевдоконцевых групп V-O (Cr-O) и мостиков V-O-V (V-O-Cr) характеризуются широкими интенсивными полосами поглощения, при этом частота асимметричных валентных колебаний мостиков в ИК спектре  $\text{NaCrV}_2\text{O}_8$  смещена в высокочастотную область, а частота симметричных валентных колебаний – в низкочастотную.

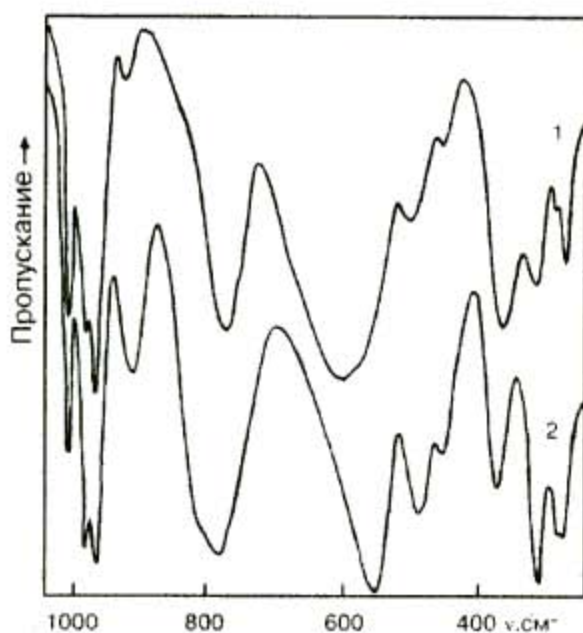


Рис.2. ИК спектры  $\text{NaV}_3\text{O}_8$  (1) и  $\text{NaCrV}_2\text{O}_8$  (2)

Диванадат  $\text{KCrV}_2\text{O}_7$  получен в виде двух структурных модификаций, из которых низкотемпературная ( $\alpha$ ) изоструктурна  $\text{NaCrV}_2\text{O}_7$ , что следует из данных ИК спектроскопии, рентгенофазового и микроскопического анализов. Как видно из рис. 3 и табл. 2, ИК спектры  $\text{NaCrV}_2\text{O}_7$  и  $\alpha\text{-KCrV}_2\text{O}_7$  практически идентичны, различия связаны лишь с аномально высоким значением частот симметричных валентных колебаний групп  $\text{VO}_3$  в спектре первого соединения и с некоторым понижением частот симметричных валентных колебаний этих групп. Такое смещение  $\nu_s(\text{VO}_3)$  в высокочастотную область не наблюдается ни у одного из известных диванадатов s- и d-элементов [7] и может быть объяснено поляризующим влиянием катионов  $\text{Na}^+$ , располагающихся в структуре  $\text{NaCrV}_2\text{O}_7$  вблизи групп  $\text{VO}_3$  анионов  $(\text{O}_3\text{V-O-VO}_3)^+$ . Различия между ИК спектрами  $\alpha$ - и  $\beta$ -модификаций  $\text{KCrV}_2\text{O}_7$  более существенны

(табл. 2), что подразумевает соответствующие различия и в кристаллических структурах.

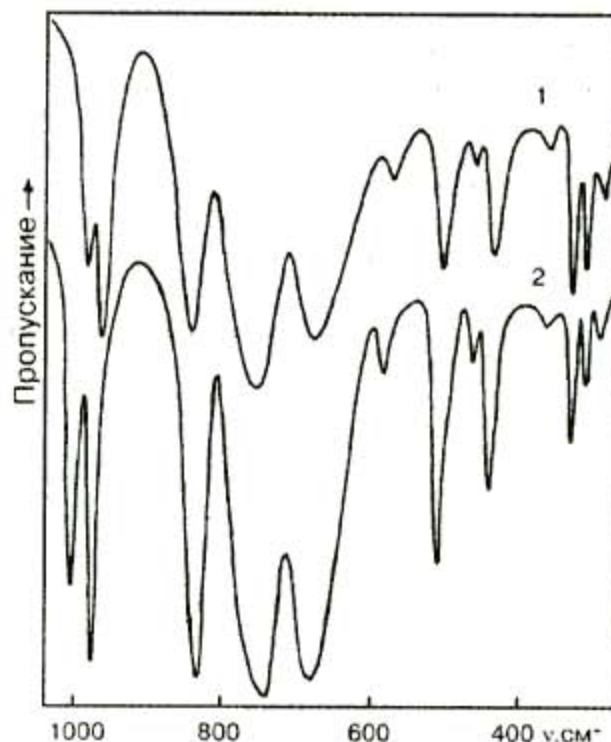


Рис.3. ИК спектры  $\alpha\text{-KCrV}_2\text{O}_7$  (1) и  $\text{NaCrV}_2\text{O}_7$  (2)

Таблица 2  
Волновые числа ( $\text{cm}^{-1}$ ) максимумов полос поглощения в ИК спектрах диванадатов  $\text{MCrV}_2\text{O}_7$

$\text{NaCrV}_2\text{O}_7$	$\alpha\text{-KCrV}_2\text{O}_7$	$\beta\text{-KCrV}_2\text{O}_7$
1000 - $\nu_s(\text{VO}_3)$	980	~ 980
972	960	964
832 - $\nu_{as}(\text{VO}_3)$	840	784
740 - $\nu_{as}(\text{VOV})$	752	760
680	670	654
584 - $\nu_s(\text{VOV})$	572	643
506	504	588
460 - $\delta(\text{VO}_3)$	460	552
442 - $\rho(\text{O'VO}_3)$	437	424
362	366	352
328	328	304
312	312	286
290	288	264

Низкотемпературная модификация стабильна до 500 °С. Из расплава исходного состава  $5\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{V}_2\text{O}_5$ , выдержанного при 400 и 460 °С, были выделены обе структурные модификации  $\text{KCrV}_2\text{O}_7$  в виде зеленых игольчатых ( $\alpha$ -модификация) и красно-бурых призматических ( $\beta$ -моди-

фикация) кристаллов. Межплоскостные расстояния диванадатов  $M\text{CrV}_2\text{O}_7$  ( $M = \text{Na}, \text{K}$ ), синтезированных ранее [8, 9] твердофазным способом, совпадают с таковыми для  $\text{NaCrV}_2\text{O}_7$  и  $\beta\text{-KCrV}_2\text{O}_7$ , полученными по реакции (6). Исследование взаимодействия компонентов смеси  $\text{Li}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 2\text{V}_2\text{O}_5$  выявило для нее последовательность превращений, сходную с описываемой реакциями (7), (8), но на первом этапе образуется не  $\text{LiCrV}_2\text{O}_8$ , а смесь двух фаз:



Соединение  $\text{LiCr}_3\text{O}_8$  было синтезировано ранее автоклавным способом при давлении кислорода около 1000 атмосфер [10], в его кристалли-

ческой структуре хром находится в двух состояниях окисления (+3) и (+6) [11]. Соединение, представленное в реакции (9) как  $\text{LiV}_3\text{O}_8$ , в действительности имеет дефицит по кислороду и относится к классу оксидных ванадиевых бронз [12]. Дихроматы рубидия и цезия образуют с оксидом ванадия(V) зеленые диванадаты  $M\text{CrV}_2\text{O}_7$  со структурой  $\alpha\text{-KCrV}_2\text{O}_7$ . Соединений типа  $M\text{CrV}_2\text{O}_8$  калий, рубидий и цезий не образуют, для дихроматов этих элементов характерно взаимодействие с оксидом ванадия(V) в одну стадию с выделением кислорода в количествах, соответствующих восстановлению хрома до трехвалентного состояния.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Красильников В.Н. Оксосульфатованадаты щелочных элементов и таллия: Дисс. канд. хим. наук. Свердловск: Институт химии УНЦ АН СССР, 1984. 168 с.
2. Mineely P. J., Tariq S. A. Molten Potassium Pyrosulfate: the Reactions of 12 Alkali - Metal Halides // Aust. J. Chem. 1984. V.37, №.1. P.191 - 195.
3. Лазарев А. Н., Тенишева Т. Ф. Колебательные спектры и химическое строение ионов и молекул типа  $\text{X}_2\text{O}_7$  // Докл. АН СССР. 1967. Т.177, № 4. С.849 - 852.
4. Salarzadeh I., Tariq S. A. The Reactions of 11 Compounds of Copper, Silver and Chromium with the Molten Lithium - Sodium - Potassium Carbonate Eutectic // Aust. J. Chem. 1986. V.39, №.7. P.1119 - 1127.
5. Кристаллов Л.В., Корякова О.В., Переляева Л.А. Анализ колебательных спектров  $M\text{V}_3\text{O}_8$ , где  $M = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{NH}_4$  // Журн. неорган. химии. 1987. Т.32, № 8. С.1811 - 1816.
6. Dimitriev Y., Arnaudov M., Dimitriev V. Phase Diagram and Infrared-Spectral Investigation of the  $2\text{TeO}_2 \cdot \text{V}_2\text{O}_5 - \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{TeO}_2$  System // J. Solid State Chem. 1981. V.38, №.1. P.55 - 61.
7. Pedregosa J. C., Baran E. J., Aymonino P. J. Kristallchemisches Verhalten und I-R - Spektren eihiger Divanadate des Thortveitit - Typs und verwandter Strukturen // Z. anorg. allg. Chem. 1974. B.404. H.3. S.308 - 320.
8. Фотиев А. А., Сурач Л. Л. Фазовый состав и равновесия в системе  $\text{FeVO}_4 - \text{CrVO}_4 - \text{AlVO}_4 - \text{NaVO}_3$  // Журн. неорган. химии. 1982. Т.27, № 12. С.3186 - 3170.
9. Сурач Л. Л., Фотиев А. А. Фазовый состав и равновесия в системе  $\text{FeVO}_4 - \text{CrVO}_4 - \text{AlVO}_4 - \text{KVO}_3$  // Журн. неорган. химии. 1983. Т.28, № 7. С.1867 - 1870.
10. Foster J. J., Hambly A.N. Preparation and Properties of Alkali Metal Chromium Oxides of Formula  $M\text{Cr}_3\text{O}_8$  // Aust. J. Chem. 1976. V.29, № 10. P.2137 - 2148.
11. Wilhelmi K.-A. The Structure of  $\text{LiCr}_3\text{O}_8$  // Arkiv For Kemi. 1966. B.26. H.2. S.131 - 139.
12. Фотиев А. А., Волков В. Л., Капусткин В. К. Оксидные ванадиевые бронзы. М.: Наука, 1978. 178 с.

\* \* \* \* \*