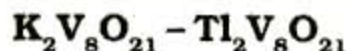


ФАЗОВЫЙ И СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ СИСТЕМЫ



В.Н.Красильников,* Л.В.Кристаллов,* В.К.Слепухин**

*Институт химии твердого тела УрО РАН
620219, Екатеринбург, ул. Первомайская, 91

**Уральский государственный технический университет
620002, Екатеринбург, ул. Мира, 19

С привлечением методов рентгенофазового, микроскопического, термогравиметрического, ИК спектроскопического анализов и спектроскопии ЭПР изучены условия формирования и свойства твердых растворов состава $K_{2-y}Tl_yV_8O_{21}$ ($0 < y < 2$). Предложена модель стабилизирующего влияния таллия на ванадий (V) в структуре твердых растворов, основанная на их способности менять степень окисления: $2V^{4+} - 2z = 2V^{5+}$, $Tl^{3+} + 2z = Tl^+$, $Tl^+ + S O_2 = Tl^{3+} + O^{2-}$.

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 120 научных работ.

Кристаллов Леонид Владимирович - старший научный сотрудник института химии твердого тела УрО РАН, кандидат химических наук

Область научных интересов: неорганическая химия, колебательная спектроскопия. Автор свыше 60 научных работ.

Слепухин Виталий Константинович - доцент кафедры физико-химических методов анализа Уральского государственного технического университета, кандидат химических наук, старший научный сотрудник.

Область научных интересов: оптическая спектроскопия кристаллических и стеклообразных материалов, молекулярный спектральный анализ.

Автор свыше 130 научных публикаций и 10 авторских свидетельств.

Системы $K_2O - V_2O_5$ и $Tl_2O - V_2O_5$ характеризуются образованием одинаковых количеств ванадатов: M_3VO_7 , $M_4V_2O_7$, $M_5V_3O_{10}$, MVO_9 , $M_3V_5O_{14}$, $M_2V_6O_{16}$, $M_2V_8O_{21}$ [1 - 3]. Октаванадаты $M_2V_8O_{21}$, имеющиеся только в этих системах, изучены очень мало, и сообщения по их свойствам неоднозначны и противоречивы, к тому же вывод о существовании $Tl_2V_8O_{21}$ сделан на основании лишь данных термического анализа [2, 4]. Вместе с тем, анализ ИК спектров $M_2V_8O_{21}$ показал [5], что эти соединения имеют близкие кристаллические структуры и в системе $K_2V_8O_{21} - Tl_2V_8O_{21}$ возможно образование твердых растворов. Настоящая работа была предпринята с целью получения твердых растворов состава $K_{2-y}Tl_yV_8O_{21}$, изучения их свойств и свойств чистых октаванадатов калия и таллия.

Синтез $K_2V_8O_{21}$ осуществляли путем твердофазного отжига стехиометрической смеси KVO_3 и V_2O_5 в течение 120 ч при 300 - 450 °С в воздушной среде. Октаванадат таллия был синтезирован исходя из следующих реакционных смесей: $2TlVO_3 + 4V_2O_5$, $2TlVO_3 + 3V_2O_5$, $Tl_2O_3 + 4V_2O_5$. Термообработку смесей проводили на воздухе при постепенном повышении температуры до $510 \pm 1^\circ C$, близкой к точке инконгруэнтного плавления $Tl_2V_8O_{21}$ (513 °С) [4]. Твердые растворы состава

ва $K_{2-y}Ti_yV_8O_{21}$ ($0 = y = 2$) синтезировали отжигом смесей октаванадатов при $450 - 510^\circ\text{C}$ на воздухе.

Фазовый анализ проводили с помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН-2 в $\text{CuK}\alpha$ -излучении и поляризационного микроскопа ПОЛАМ С-112. Термический анализ выполняли на дериватографе Q-1500D при скорости нагревания 10 град/мин. ИК спектры образцов, приготовленных в виде суспензий в вазелиновом масле, снимали на спектрофотометре Spexord M80 в диапазоне $4000 - 200 \text{ см}^{-1}$. Спектры ЭПР сняты на спектрометре ЭРЕ 1301. Данные химического анализа получены с использованием стандартных методик.

Впервые октаванадат калия был синтезирован в условиях высокого давления, что обусловлено вероятностью его перехода в оксидную ванадиевую бронзу $K_2V_8O_{21-x}$ [6]. С другой стороны, если отжиг смеси состава $2KVO_3 + 3V_2O_5$ вести при 450°C , то необходимость использования высокого давления кислорода отпадет, поскольку даже на воздухе в этих условиях образуется поливанадат, превращение которого в бронзу происходит лишь вследствие превышения данной температуры [3].

В целях выявления температурной области существования $K_2V_8O_{21}$ на воздухе свежеприготовленный образец отжигали поэтапно при 475 , 500 , 525 и 550°C (по двадцать часов на каждой стадии) и затем методом ЭПР анализировали на присутствие восстановленных форм ванадия. На рис. 1 представлены спектры ЭПР образца $K_2V_8O_{21}$.

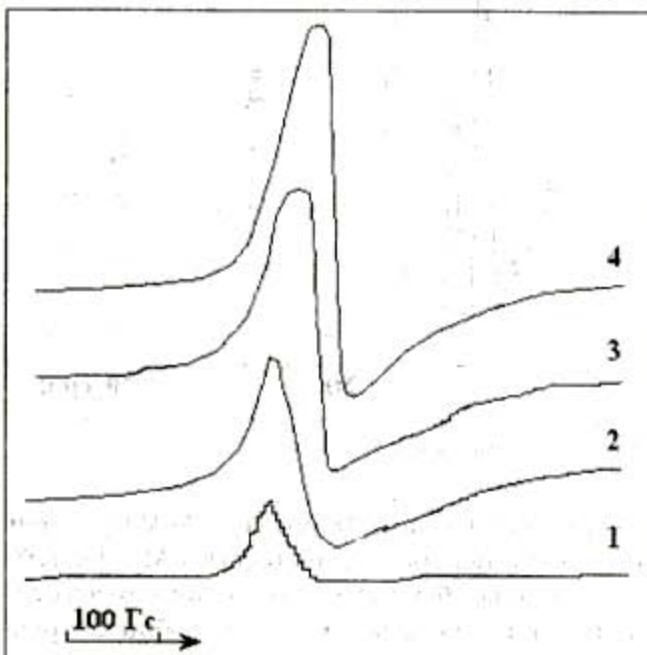


Рис. 1. Спектры ЭПР образца $K_2V_8O_{21}$, отожженного на воздухе при 475 (1), 500 (2), 525 (3), 550°C (4)

подвергнутого термообработке в описанном режиме. Положение резонансных линий, их форма ($g = 1.964$, $\Delta H_{1/2} = 68 \text{ Гс}$) свидетельствуют о присутствии оксидной ванадиевой бронзы $K_2V_8O_{21-x}$. Концентрация которой, судя по увеличению интенсивности линий, возрастает с температурой. Если образец, выдержанный при 550°C (в расплаве), отжечь по обратной схеме, то есть с понижением температуры, то происходит соответствующее уменьшение количества бронзы. Следовательно, в воздушной среде при температурах выше 450°C имеет место равновесие:



Расплав октаванадата калия содержит стехиометрическое количество кислорода (установлено методом термогравиметрического анализа), но при его охлаждении наблюдается выделение кислорода и образование игольчатых кристаллов $K_2V_8O_{21-x}$ [2, 7]. В случае медленного (около 0.5 град/мин) охлаждения наряду с кристаллами бронзы образец содержит примесь призматических кристаллов $K_2V_8O_{21}$ [2, 7].

Во всех вариантах синтеза $Ti_2V_8O_{21}$ в качестве промежуточного продукта наблюдался гексаванадат таллия $Ti_2V_6O_{16}$, фазы типа оксидной ванадиевой бронзы $K_2V_8O_{21-x}$ обнаружено не было. Взаимодействие компонентов смеси $Ti_2O_3 + 4V_2O_5$ протекает с выделением кислорода (рис. 2), завершающимся при температуре около 400°C . Экспериментальная величина убыли массы кислорода ($\Delta m = 2.62 \text{ мас. \%}$) совпадала с рассчитанной для промежуточной реакции:

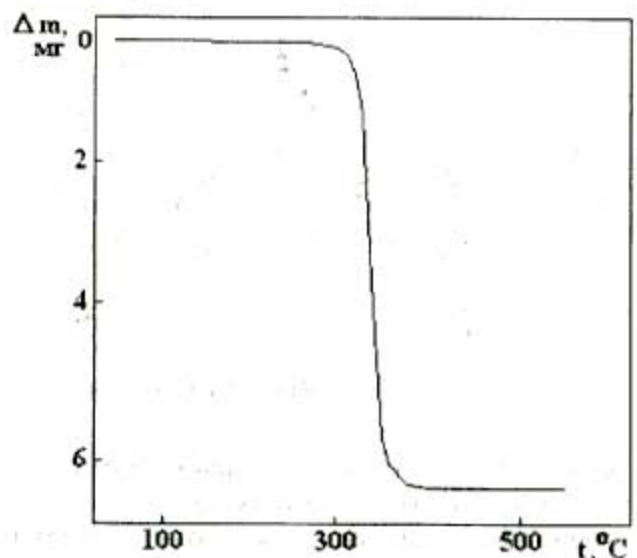
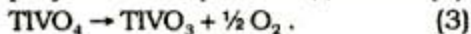


Рис. 2. Кривая ТГ механической смеси состава $Ti_2O_3 + 4V_2O_5$

Двухчасового отжига тщательно перетертой смеси твердых продуктов реакции (2) при $510 \pm 1^\circ\text{C}$ было достаточно, чтобы образовался октаванадат таллия, практически не содержащий примесных фаз.

Из сказанного вытекает невозможность образования в описанных условиях ванадатов трехвалентного таллия и ошибочность сведений о получении TlVO_4 , TlV_3O_9 и $\text{Tl}_2\text{V}_8\text{O}_{23}$ путем сплавления смесей оксидов таллия (III) и ванадия (V) [8]. Межплоскостные расстояния, приписанные авторами [8] этим соединениям, в действительности принадлежат TlVO_3 , $\text{Tl}_2\text{V}_6\text{O}_{16}$ и $\text{Tl}_2\text{V}_8\text{O}_{21}$. Ортованадат таллия (III) не может быть синтезирован сплавлением Tl_2O_3 и V_2O_5 при температурах выше 506°C , поскольку уже при 400°C смесь этих оксидов образует метаванадат таллия (II), а TlVO_4 , полученный гидрохимическим способом, превращается в тот же в результате нагревания до 300°C [9]:



Индексация линий и предварительный оценочный подсчет рентгенограммы $\text{Tl}_2\text{V}_8\text{O}_{21}$, фрагмент которой представлен на рис. 3, в орторомбической сингонии дали следующие величины па-

раметров элементарной ячейки: $a = 14.886$, $b = 13.618$, $c = 15.153 \text{ \AA}$. В порошкообразном состоянии октаванадат таллия имеет темно-бурую окраску. Под микроскопом наблюдаются кристаллы в виде иголок и удлинённых призм с очень высокими показателями преломления ($N_p \gg 2.050$). Одним из характерных признаков является сильный плеохроизм: N_g – черный цвет, N_m – красновато-бурый, N_p – желтый, бесцветный. Макроскопический октаванадат калия – это почти черный графитоподобный порошок, после перетирания темно-бурый. Кристаллы имеют форму коротких призм и пластинок, в сечении $N_m N_p$ окрашенных в малиново-красный цвет. Характер проявления плеохроизма подобен описанному для $\text{Tl}_2\text{V}_8\text{O}_{21}$. Погасание кристаллов относительно призматического удлинения прямое. Окраска порошка $\text{K}_2\text{V}_8\text{O}_{21-x}$ темно-зеленая, форма кристаллов игольчатая. Плеохроизм сильный от буровато-зеленого $N_g = 2.570$ до желто-зеленого или даже бесцветного $N_p = 1.838$ [7]. По этим признакам фаза $\text{K}_2\text{V}_8\text{O}_{21-x}$ может быть легко идентифицирована в присутствии $\text{M}_2\text{V}_8\text{O}_{21}$.

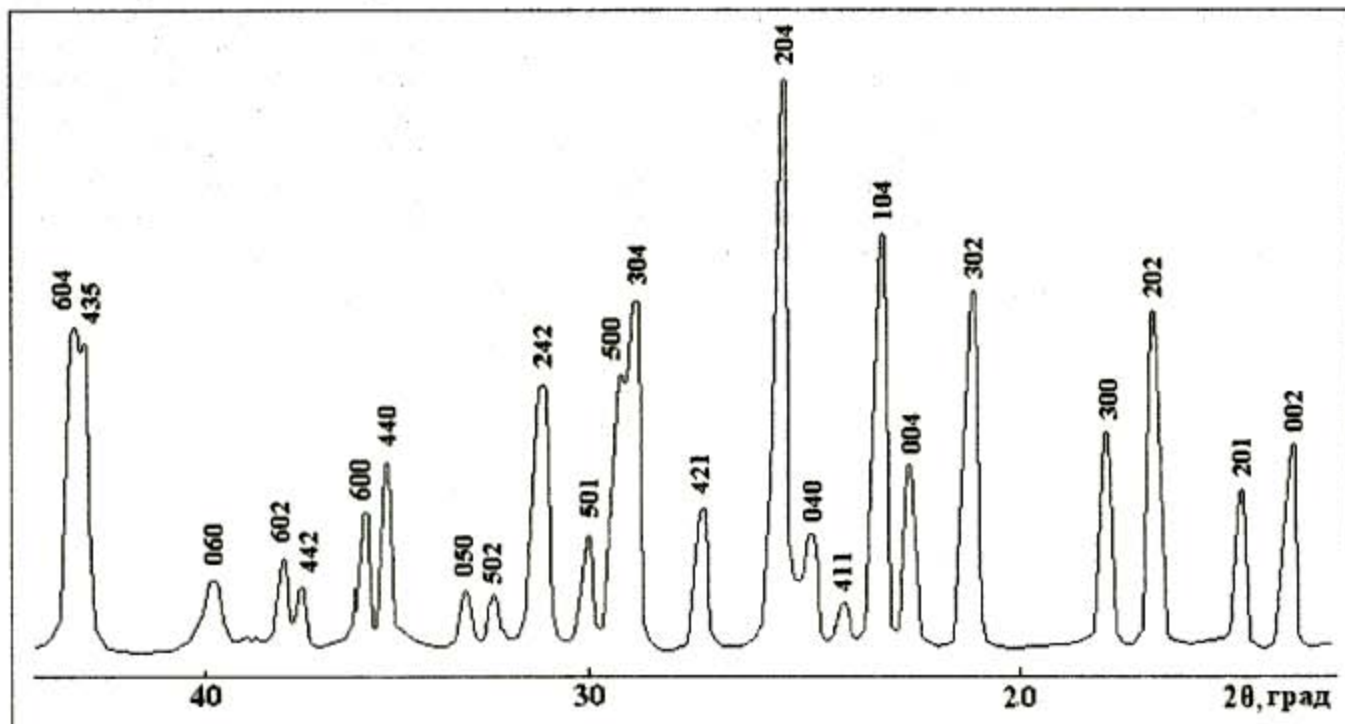


Рис. 3. Фрагмент рентгенограммы $\text{Tl}_2\text{V}_8\text{O}_{21}$ и индексы линий (hkl)

Однотипность ИК спектров крайних и промежуточных составов системы $\text{K}_2\text{V}_8\text{O}_{21} - \text{Tl}_2\text{V}_8\text{O}_{21}$ с постепенным понижением частот максимумов полос поглощения (рис. 4, таблица) свидетельствует об изоструктурности октаванадатов калия и таллия и образовании между ними твердых ра-

створов замещения. ИК спектры $\text{M}_2\text{V}_8\text{O}_{21}$ очень похожи на спектры гексаванадатов $\text{M}_2\text{V}_6\text{O}_{16}$ [10-12], что может быть связано с наличием в их ванадий-кислородной подрешетке общих структурных фрагментов. Максимумы полос поглощения в области $1010 - 970 \text{ см}^{-1}$ соответствуют коле-

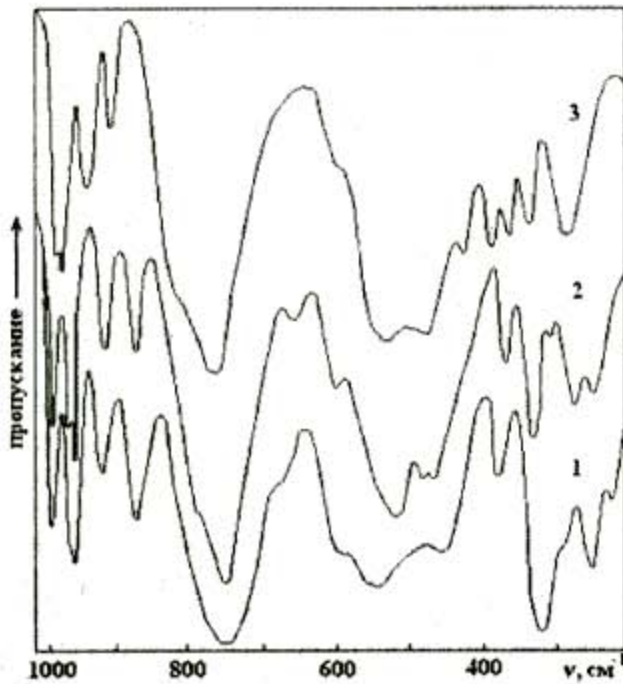


Рис.4. ИК спектры $Ti_2V_8O_{21}$ (1), $K_2V_8O_{21}$ (2), $K_2V_8O_{20.8}$ (3)

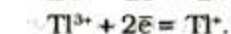
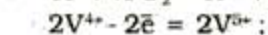
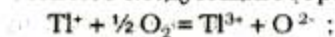
баниям коротких концевых связей V – O порядка 1.58 – 1.63 Å. Интенсивную полосу с двумя максимумами 782 и 734 cm^{-1} в ИК спектре $K_2V_8O_{21}$ можно отнести либо к колебаниям псевдоконцевых связей 1.73 и 1.76 Å, либо к антисимметрич-

ным колебаниям мостика VOV с длинами связей V – O порядка 1.8 Å. Поглощение в области 660 – 460 cm^{-1} обусловлено колебаниями более длинных связей 1.9 – 2.3 Å, причем интенсивная полоса с максимумом при 535 cm^{-1} , дающая основной вклад в это поглощение, характеризует координацию атома кислорода тремя или четырьмя атомами ванадия. Подобный фрагмент имеется во многих известных высокополимеризованных структурах, содержащих искаженные полиэдры VO_5 и VO_6 [12]. Отличительной чертой ИК спектров $M_2V_8O_{21}$ является наличие полос вблизи 940 и 880 cm^{-1} , относящихся к частотам колебаний связей порядка 1.655 и 1.685 Å и, вероятно, принадлежащим концевым группам типа VO_2 [13]. Согласно данным рентгенофазового, ИК спектроскопического и микроскопического анализов структура оксидной ванадиевой бронзы $K_2V_8O_{21-x}$ существенно отличается от структуры октаванадатов. Однако присутствие в ИК спектре (таблица) максимумов в области частот 1000 – 938 cm^{-1} , а также интенсивного поглощения с несколькими максимумами в интервалах 840 – 788 и 575 – 430 cm^{-1} указывает на высокую степень полимеризации полиэдров VO_5 или VO_6 и в структуре $K_2V_8O_{21-x}$.

Волновые числа (cm^{-1}) максимумов полос поглощения в ИК спектрах $K_2V_8O_{21-x}$ и $K_{2-y}Ti_yV_8O_{21}$

$K_2V_8O_{21-x}$	Величина y в формуле $K_{2-y}Ti_yV_8O_{21}$						Отнесение
	0	0,025	0,10	0,50	1,0	2	
1000	1010	1010	1010	1008	1006	1002	$\nu(V=O)$
994	990	990	989	987	985	977	
972	983	982	981	978	974	970	
968	942	938	938	937	936	934	$\nu(VO_2)$
942	880	878	876	875	873	871	
938	782	780	780	780	775	770	$\nu_{as}(VOV)$
840	734	734	734	734	730	720	$\nu(V-O...V)$
788	656	655	655	655	655	655	$\nu_s(VOV)$
575	610	610	609	608	605	600	$\nu(\nu-\sigma<\nu_s)$
545	565	565	565	565	562	560	
508	532	534	536	536	535	534	
430	495	488	492	488	488	-	
392	475	470	468	468	466	460	
365	408	406	404	404	402	400	δ
342	360	360	360	358	358	360	
295	328	328	328	328	326	325	
288	294	292	292	296	296	296	
			288	288	-		
	274	272	272	272	272	266	

Непрерывный ряд твердых растворов состава $K_{2-y}Tl_yV_8O_{21}$ ($0 \leq y \leq 2$) существует на воздухе при температурах не выше 450°C . С повышением температуры до 510°C область гомогенности несколько уменьшается вследствие образования фазы, подобной оксидной ванадиевой бронзе $K_2V_8O_{21-x}$. В этих условиях структура октаванадата сохраняется для составов с $y \geq 0,025$. Крайняя граница значений y была установлена методом ЭПР. Следовательно, присутствие в структуре $K_{2-y}Tl_yV_8O_{21}$ даже небольшого количества таллия стабилизирует ванадий в высшем валентном состоянии. Путем закаливания расплавов $K_{2-x}Tl_xV_8O_{21}$ от 550°C была получена бронза состава $K_{2-y}Tl_yV_8O_{21-x}$ с максимальным значением $y \approx 0,5$, но после отжига при 510°C на воздухе она окислялась и превращалась в фазу со структурой октаванадата. Принимая во внимание способность таллия менять степень окисления, механизм его стабилизирующего влияния на ванадий (V) можно представить следующим образом:



Учитывая сведения о существовании октаванадата рубидия [14], нами была предпринята

попытка синтеза этого соединения как в чистом виде, так и в виде твердых растворов типа $Rb_{2-x}Tl_xV_8O_{21}$. Установлено, что равновесная в твердом состоянии эквимольная смесь $Rb_2V_8O_{16}$ и V_2O_5 при сплавлении на воздухе взаимодействует с образованием кристаллических фаз, по оптическим свойствам подобным $K_2V_8O_{21}$ и $K_2V_8O_{21-x}$. Кроме них в охлажденных образцах присутствовали исходные вещества. Октаванадат рубидия кристаллизуется в виде коротких или удлиненных призм с прямым погасанием относительно призматического удлинения и сильным плеохроизмом: N_g – почти черный цвет, N_m – темно-бурый, N_p – желтый. Кристаллы $Rb_2V_8O_{21-x}$ имеют форму игл и удлиненных призм с очень совершенной спайностью по призме и плеохроизмом от черного цвета (N_g) до зеленого (N_p). В результате закаливания расплава от 600°C между двумя массивными медными блоками образуется рентгеноаморфный октаванадат рубидия, не содержащий примесных фаз. ИК спектры аморфного и кристаллического $Rb_2V_8O_{21}$ сходны со спектрами октаванадатов калия и таллия. К сожалению, в чистом виде кристаллический октаванадат рубидия получить не удалось.

ЛИТЕРАТУРА

1. Фотиев А.А., Слободин Б.В., Ходос М.Я. Ванадаты. Состав, синтез, структура, свойства. М.: Наука, 1988. 272 с.
2. Touboul M., Ganne M., Cuche C. Le systeme $Tl_2O - V_2O_5$ // Z. anorg. allg. Chem. 1974. В.410. Н.1. Р.1 – 8.
3. Равновесие фаз в системах $M_2O - V_2O_5$ ($M = K, Rb, Cs$) / Красильников В.Н., Глазырин М.П., Ивакин А.А. и др. // Журн. неорган. химии. 1983. Т.28, №3. С.739 – 743.
4. Touboul M. Sur les equilibres du systeme metavana-date de thallium I – anhydrid vanadique // C. R. Acad. Sci. Paris. s. c. 1972. V.274, № 9. P.861 – 863.
5. Кристаллов Л.В., Слепухин В.К., Красильников В.Н. ИК спектроскопический анализ октаванадатов $M_2V_8O_{21}$ ($M = K, Tl$) и твердых растворов $K_{2-x}Tl_xV_8O_{21}$ // Тез. докл. XIII Уральск. конф. по спектроскопии. За-речный. 2 – 4 апреля 1997. С.33 – 34.
6. Pouchard M. Le systeme $KVO_3 - V_2O_5$. Extension a' queques phases le type "bronzes oxygenes" de vanadium // Bull. Soc. Chim. France. 1967. №11. P.4271 – 4275.
7. Глазырин М.П., Красильников В.Н. Оптические свойства сульфатов, ванадатов и оксосульфатованадатов щелочных металлов // Деп. в ВИНТИ 24.11.87, № 8255 – В87. 48 с.
8. Головкин Б.Г., Фотиев А.А. Фазовый состав систем, содержащих ванадаты р – элементов III группы // Журн. неорган. химии. 1973. Т. 18, № 9. С.2574 – 2575.
9. Touboul M., Cuche C. Sur la preparation de l'orthovana-date de thallium trivalent // C. R. Acad. Sci. Paris. s. c. 1973. V.276, № 14. P.1191 – 1193.
10. Kermers A.D. Ammonium, potassium, rubidium and cesium hexavanadates // J. Inorg. Nucl. Chem. 1961. V.21, № 1, 2. P.45 – 48.
11. Оку Y., Yao T., Yamamoto N. Hydrothermal synthesis and structure refinements of alkali – metal trivanadates AV_3O_8 ($A = K, Rb, Cs$) // Mat. Res. Bull. 1997. V.32, № 9. P.1201 – 1209.
12. Анализ колебательных спектров MV_3O_8 , где $M = k, Rb, Cs, NH_4$ / Кристаллов Л.В., Корякова О.В., Перелаяева Л.А., Цветкова М.П. // Журн. неорган. химии. 1987. Т.32, № 8. С.1811 – 1816.
13. Holm R.H. Metal centered oxygen atom transfer reactions // Chem. Rev. 1987. V.87, № 6. P.1401 – 1449.
14. Hewaldy I.F., Hassanein M., Ramadan A.A. Solid reaction in Rubidium Carbonate – Vanadium Pentoxide System // Z. anorg. allg. Chem. 1970. В. 370. Н. 3. P.332 – 336.