

УДК. 546.881-21

## СИНТЕЗ, ФАЗОВЫЙ, ТЕРМИЧЕСКИЙ, СПЕКТРАЛЬНЫЙ И ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ $M_4Na_2V_{10}O_{28} \cdot 10H_2O$ ( $M = K, Rb, NH_4$ )

В.Н.Красильников, А.П.Штин, В.Г.Зубков, А.П.Тютюнник, В.К.Слепухин\*

Институт химии твердого тела УрО РАН  
620219, Екатеринбург, Первомайская, 91

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

Поступила в редакцию 17 мая 2005 г.

Кристаллизацией из раствора получены изоструктурные двойные декаванадаты состава  $M_4Na_2V_{10}O_{28} \cdot 10H_2O$  ( $M = 1 - K, 2 - Rb, 3 - NH_4$ ). Исследованы их физико-химические свойства с применением рентгенофазового, термического, спектрального и химического методов анализа.

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

Область научных интересов: химия соединений ванадия.

Автор свыше 165 печатных работ, 6 изобретений и патентов.

**Штин Алексей Павлович** - кандидат химических наук, старший научный сотрудник, старший научный сотрудник Института химии твердого тела УрО РАН.

Область научных интересов: химия водно-солевых и твердофазных систем.

Автор 180 печатных работ, 1 монографии, 15 изобретений.

**Зубков Владимир Георгиевич** - доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник, главный научный сотрудник Института химии твердого тела УрО РАН.

Область научных интересов: структурный анализ и кристаллохимия.

Автор более 230 печатных работ (в том числе 6 изобретений и патентов).

**Тютюнник Александр Петрович** - кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник Института химии твердого тела УрО РАН.

Область научных интересов: структурный анализ и кристаллохимия.

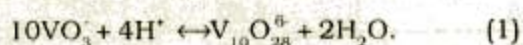
Автор 160 печатных работ (в том числе 2 патентов).

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

Область научных интересов: спектроскопия оптического диапазона и химия твердого тела.

Автор 160 печатных работ (в том числе 2 монографии, 10 изобретений).

Декаванадаты щелочных элементов и аммония обычно получают подкислением минеральными кислотами растворов метаванадатов [1]:

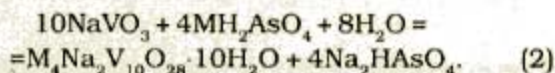


Авторам работы [2] упариванием при комнат-

ной температуре водного раствора  $NH_4VO_3$  и  $NaH_2PO_4$  удалось выделить монокристаллы двойного декаванадата аммония-натрия состава  $(NH_4)_4Na_2V_{10}O_{28} \cdot 10H_2O$ , кристаллическая структура которого была ими впервые изучена методом рентгеноструктурного анализа. Настоящая

работа была предпринята нами с целью изучения условий образования и свойств ряда изоструктурных двойных декаванадатов общего состава  $M_4Na_2V_{10}O_{28} \cdot 10H_2O$  ( $M = K, Rb, NH_4$ ), предварительные сведения, о существовании которого сообщены ранее [3, 4].

В целях получения  $M_4Na_2V_{10}O_{28} \cdot 10H_2O$ , использовали метод кристаллизации из растворов систем  $NaVO_3 - MH_2AsO_4 - H_2O$  ( $M = K, Rb, NH_4$ ), основанный на реакции [3, 4]:



Ванадий вводили в раствор в виде  $NaVO_3 \cdot 2H_2O$ . Необходимые для опытов дигидроортоарсенаты щелочных элементов и аммония готовили путем добавления к их карбонатам концентрированной мышьяковой кислоты с последующим упариванием растворов на водяной бане. Образовавшиеся кристаллы  $MH_2AsO_4$  отделяли от маточного раствора вакуумной фильтрацией, а затем промывали смесью этанола с ацетоном (1:1) и просушивали при температуре около  $50^\circ C$ . Методика проведения опытов по выявлению оптимальных условий синтеза  $M_4Na_2V_{10}O_{28} \cdot 10H_2O$  состояла в приготовлении изомолярных серий (1-x)  $NaVO_3 \cdot 2H_2O - xMH_2AsO_4 - H_2O$  при общей молярной концентрации  $NaVO_3 \cdot 2H_2O$  и  $MH_2AsO_4$ , равной 0.4 моль/л. Величину x варьировали в пределах 0.2 – 0.8. Критерием достижения равновесия в системе являлась постоянная концентрация ванадия в жидкой фазе. Кристаллы образовавшихся соединений отфильтровывали, промывали смесью этанола с ацетоном (1:1) и просушивали при  $22^\circ C$  до постоянной массы. Синтезированные по реакции (2)  $M_4Na_2V_{10}O_{28} \cdot 10H_2O$  ( $M = K, Rb, NH_4$ ) были протестированы на присутствие в них мышьяка, во всех случаях получен отрицательный результат.

Полноту протекания реакций и чистоту продуктов синтеза контролировали с использованием микроскопического (поляризованный прохо-

дящий свет) и рентгенофазового анализа на основе "Powder Diffraction File PDF2" (Release 2004, ICDD, USA). Все рентгенограммы были сняты в  $Cu K\alpha 1$  излучении на автодифрактометре STADI-P (transmission mode) при пошаговом сканировании (step-by-step) с  $\Delta 2\theta = 0.02^\circ$  в интервале углов  $2\theta$  от  $2^\circ$  до  $120^\circ$ . Поликристаллический кремний ( $a = 5.43075(5) \text{ \AA}$ ) был использован в качестве внешнего и внутреннего стандартов. Микроскопический анализ проводили с помощью поляризационного микроскопа ПОЛАМ С-12 в проходящем свете. ИК спектры снимали на ИК Фурье-спектрометре «Spectrum One» в частотном диапазоне  $4000 - 400 \text{ см}^{-1}$ . Съемку спектров ЯМР проводили<sup>1</sup> при комнатной температуре на импульсном Фурье-спектрометре Bruker MSL-400 (магнитное поле 9.4 Т, резонансная частота по ванадию 105.2 МГц) в статических условиях и при вращении образца под магическим углом по отношению к направлению внешнего магнитного поля. Химические сдвиги измеряли относительно внешнего стандарта  $VOCl_3$  [5]. Термический анализ проводили на дериватографе Q-1500D в режиме линейного нагревания при скорости 10 град/мин с использованием в качестве стандарта прокаленного  $Al_2O_3$ . Химический анализ на содержание в образцах ванадия, мышьяка и щелочных элементов выполняли по стандартным методикам. Квалификация исходных реагентов, использованных в эксперименте, была не ниже «х. ч.».

#### Результаты экспериментов и их обсуждение

В результате проведенной работы была отработана универсальная методика синтеза трех декаванадатов общего состава  $M_4Na_2V_{10}O_{28} \cdot 10H_2O$  ( $M = K, Rb, NH_4$ ). Установлено, что для всех значений x в изомолярных сериях составов (1-x)  $NaVO_3 \cdot 2H_2O - xMH_2AsO_4 - H_2O$  имеет место образование оранжевых кристаллов двойных декаванадатов. В табл. 1 - 3 приведены характеристики исходных и равновесных состояний исследованных систем  $NaVO_3 - MH_2AsO_4 - H_2O$  ( $M = K, Rb, Cs$ ).

Таблица 1

Состав жидкой и твердой фаз в системе  $NaVO_3 - KH_2AsO_4 - H_2O$

| x    | Исходная концентрация моль/л |             | Равновесная концентрация ванадия, г-ат/л | рН жидкой фазы | Твердая фаза                       |
|------|------------------------------|-------------|--|----------------|------------------------------------|
|      | $NaVO_3$                     | $KH_2AsO_4$ |  |                |                                    |
| 0.2  | 0.32                         | 0.08        | 0.312                                    | 6.83           | $K_4Na_2V_{10}O_{28} \cdot 10H_2O$ |
| 0.4  | 0.24                         | 0.16        | 0.142                                    | 6.58           |                                    |
| 0.5  | 0.20                         | 0.20        | 0.062                                    | 6.39           |                                    |
| 0.6  | 0.16                         | 0.24        | 0.028                                    | 5.80           |                                    |
| 0.ю8 | 0.08                         | 0.24        | 0.029                                    | 5.50           |                                    |

<sup>1</sup> Съемка и расчет спектров ЯМР  $^{51}V$  проведены О.Б.Лапиной в Институте катализа СО РАН

Таблица 2

Состав жидкой и твердой фаз в системе  $\text{NaVO}_3 - \text{RbH}_2\text{AsO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ 

| x   | Исходная концентрация моль/л |                            | Равновесная концентрация ванадия, г-ат/л | pH жидкой фазы | Твердая фаза  |
|-----|------------------------------|----------------------------|--|----------------|---|
|     | $\text{NaVO}_3$              | $\text{RbH}_2\text{AsO}_4$ |  |                |   |
| 0.2 | 0.32                         | 0.08                       | 0.250                                    | 7.51           | $\text{Rb}_4\text{Na}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ |
| 0.4 | 0.24                         | 0.16                       | 0.086                                    | 7.15           |   |
| 0.5 | 0.20                         | 0.20                       | 0.002                                    | 6.79           |   |
| 0.6 | 0.16                         | 0.24                       | 0.011                                    | 6.32           |   |
| 0.8 | 0.08                         | 0.32                       | 0.010                                    | 5.80           |   |

Таблица 3

Состав жидкой и твердой фаз в системе  $\text{NaVO}_3 - \text{CsH}_2\text{AsO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ 

| x   | Исходная концентрация моль/л |      | Равновесная концентрация ванадия, г-ат/л | pH жидкой фазы | Твердая фаза                         |
|-----|------------------------------|------|--|----------------|--------------------------------------|
|     | $\text{NaVO}_3$              | Cs   |  |                |                                      |
| 0.2 | 0.32                         | 0.08 | $1.84 \cdot 10^{-1}$                     | 7.72           | $\text{Cs}_2\text{V}_4\text{O}_{11}$ |
| 0.4 | 0.24                         | 0.16 | $8.7 \cdot 10^{-2}$                      | 7.41           |                                      |
| 0.5 | 0.20                         | 0.20 | $1.6 \cdot 10^{-3}$                      | 7.02           |                                      |
| 0.6 | 0.16                         | 0.24 | $5.8 \cdot 10^{-3}$                      | 6.55           |                                      |
| 0.8 | 0.08                         | 0.32 | $5.1 \cdot 10^{-3}$                      | 6.15           |                                      |

На рис. 1 показаны зависимости равновесных значений  $C_v$  - x и pH - x для калий-, рубидий- и цезийсодержащих систем.

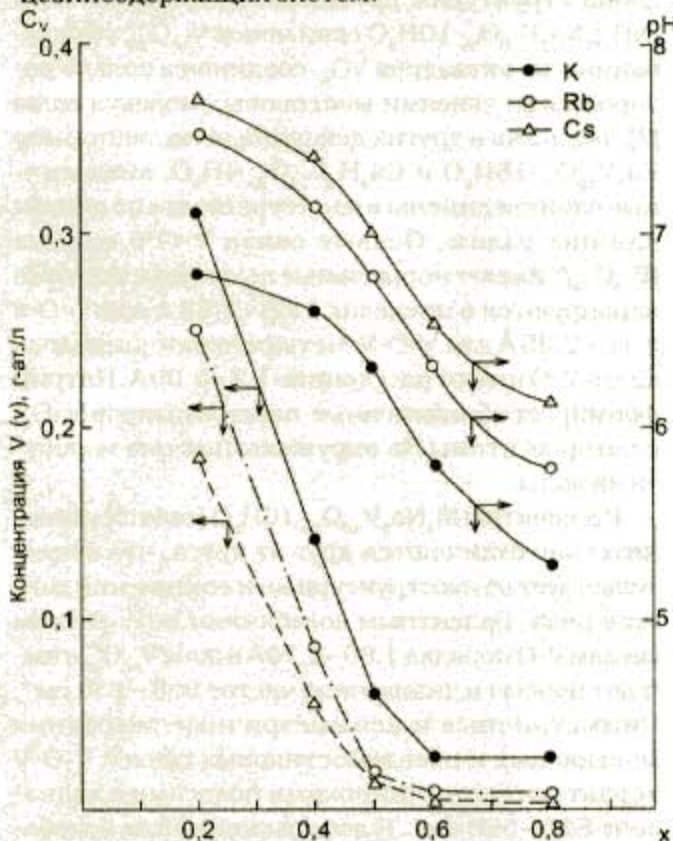


Рис. 1. Равновесные значения концентрации ванадия в растворе и его pH при изменении величины x в изомолярной серии  $(1-x)\text{NaVO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - x\text{MH}_2\text{AsO}_4$ .

Увеличение x, то есть концентрации  $\text{MH}_2\text{AsO}_4$ , приводит к понижению pH раствора и соответ-

ствующему падению растворения ванадия. Наиболее оптимальными условиями синтеза  $\text{M}_4\text{Na}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  являются значения x в пределах 0.4 - 0.6 и  $\text{pH} \geq 6.5$ . Подобный способ не позволил синтезировать двойной декаванадат цезия-натрия, поскольку при смешении растворов  $\text{NaVO}_3$  и  $\text{CsH}_2\text{AsO}_4$  ( $x = 0.2 - 0.8$ ) образуется плохо растворимый ванадат состава  $\text{Cs}_2\text{V}_4\text{O}_{11}$ . Выбранным значениям x для равновесных условий соответствует интервал pH жидкой фазы 7.72 - 6.15. Процесс формирования твердой фазы  $\text{Cs}_2\text{V}_4\text{O}_{11}$  в растворах системы  $\text{NaVO}_3 - \text{CsH}_2\text{AsO}_4 - \text{H}_2\text{O}$  описывается следующей реакцией:



Данные химического и термогравиметрического анализа, синтезированных нами образцов  $\text{M}_4\text{Na}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  (табл. 4), хорошо согласуются с результатами теоретического расчета в соответствии с выбранной химической формулой.

По данным рентгенофазового, ИК спектроскопического и микроскопического анализов полученные декаванадаты изоструктурны и их можно объединить в общий ряд с декаванадатом аммония-натрия  $(\text{NH}_4)_4\text{Na}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , структура которого определена в работе [2]. Параметры элементарных ячеек кристаллической структуры  $\text{M}_4\text{Na}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  имеют следующие значения:  $a = 8.5925(2)$ ,  $b = 10.3602(2)$ ,  $c = 10.9852(3)$  Å,  $\alpha = 69.230(2)$ ,  $\beta = 87.123(2)$ ,  $\gamma = 66.185(2)^\circ$ ,  $V = 831.6$  Å<sup>3</sup>(K);  $a = 8.5747(3)$ ,  $b = 11.4434(4)$ ,  $c = 11.1208(4)$  Å,  $\alpha = 68.685(3)$ ,  $\beta = 87.056(4)$ ,  $\gamma = 67.217(3)^\circ$ ,  $V = 848.42$  Å<sup>3</sup>(Rb);

$a=8.501(2)$ ,  $b=10.426(2)$ ,  $c=11.282(2)$  Å,  $\alpha=68.46(3)$ ,  $\beta=87.30(3)$ ,  $\gamma=67.14(3)^\circ$ ,  $V=851.7$  Å<sup>3</sup>(NH<sub>4</sub>);  $Z=1$ , группа симметрии P1. В макроскопическом состоянии M<sub>4</sub>Na<sub>2</sub>V<sub>10</sub>O<sub>28</sub>·10H<sub>2</sub>O имеют оранжевую окраску, под микроскопом наблюдаются кристал-

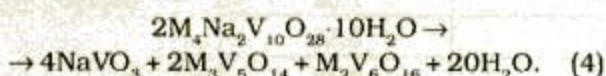
лы преимущественно призматической и пластинчатой формы, плеохроизм (изменение окраски при вращении в поляризованном свете) отсутствует, спайность во всех сечениях несовершенная, показатели преломления значительно выше 1.785.

Таблица 4

Химический и термогравиметрический анализ M<sub>4</sub>Na<sub>2</sub>V<sub>10</sub>O<sub>28</sub>·10H<sub>2</sub>O

| M               | M, %  |       | Na, % |       | V, %  |       | H <sub>2</sub> O, % |       |
|-----------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|---------------------|-------|
|                 | Расч. | Эксп. | Расч. | Эксп. | Расч. | Эксп. | Расч.               | Эксп. |
| K               | 11.67 | 11.72 | 3.43  | 3.46  | 38.02 | 37.98 | 13.43               | 13.45 |
| Rb              | 22.41 | 22.44 | 3.01  | 2.98  | 33.40 | 33.38 | 11.80               | 11.90 |
| NH <sub>4</sub> | 5.75  | -     | 3.66  | 3.70  | 40.57 | 40.56 | 14.34               | 14.40 |

Дегидратация M<sub>4</sub>Na<sub>2</sub>V<sub>10</sub>O<sub>28</sub>·10H<sub>2</sub>O (M = K, Rb) протекает при температуре около 160°C с образованием смесей ванадатов согласно следующей общей реакции:



Из рис. 2 видно, что процессу дегидратации K<sub>4</sub>Na<sub>2</sub>V<sub>10</sub>O<sub>28</sub>·10H<sub>2</sub>O отвечают два минимума на кривой ТГ (136 и 161°C). Плавление смеси твердых продуктов реакции (4) происходит при 432°C. Удалению воды из Rb<sub>4</sub>Na<sub>2</sub>V<sub>10</sub>O<sub>28</sub>·10H<sub>2</sub>O соответствует и плавлению твердых продуктов соответствуют эндотермические эффекты при 155, 372 и 420°C.

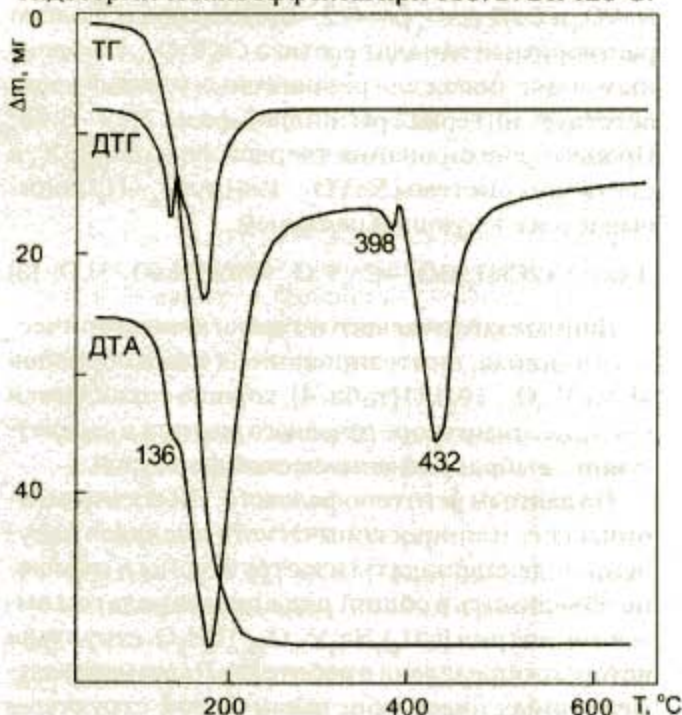


Рис.2. Кривые ТГ, ДТГ и ДТА декаванадата K<sub>4</sub>Na<sub>2</sub>V<sub>10</sub>O<sub>28</sub>·10H<sub>2</sub>O

Дегидратация (NH<sub>4</sub>)<sub>4</sub>Na<sub>2</sub>V<sub>10</sub>O<sub>28</sub>·10H<sub>2</sub>O проходит при температуре около 150°C, выше которой начинается процесс распада ионов NH<sub>4</sub><sup>+</sup>. Основными продуктами термоллиза (NH<sub>4</sub>)<sub>4</sub>Na<sub>2</sub>V<sub>10</sub>O<sub>28</sub>·10H<sub>2</sub>O

при нагревании на воздухе до 600°C являются оксидные ванадиевые бронзы Na<sub>0.33</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и NaV<sub>3</sub>O<sub>8-x</sub>. Плавлению смеси образовавшихся твердых продуктов Na<sub>0.33</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и Na<sub>2</sub>V<sub>6</sub>O<sub>16-x</sub> соответствуют температуры 547°C (солидус) и 645°C (ликвидус). В инертной среде и в вакууме при 600 - 700°C вследствие более глубокого восстановления вандия образуется смесь гипованадата натрия состава Na<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и оксида вандия(IV) V<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

Слоистая структура (NH<sub>4</sub>)<sub>4</sub>Na<sub>2</sub>V<sub>10</sub>O<sub>28</sub>·10H<sub>2</sub>O подобна структурам других декаванадатов, но в (NH<sub>4</sub>)<sub>4</sub>Na<sub>2</sub>V<sub>10</sub>O<sub>28</sub>·10H<sub>2</sub>O слои ионов V<sub>10</sub>O<sub>28</sub><sup>6-</sup> образованных из октаэдров VO<sub>6</sub>, соединены только водородными связями мостиковых молекул воды [2], тогда как в других декаванадатах, например Na<sub>6</sub>V<sub>10</sub>O<sub>28</sub>·18H<sub>2</sub>O и Cs<sub>4</sub>H<sub>2</sub>V<sub>10</sub>O<sub>28</sub>·4H<sub>2</sub>O, аналогичные слои соединены в многогранники по общим для них узлам. Осевые связи V-O в анионе [V<sub>10</sub>O<sub>28</sub>]<sup>6-</sup> имеют нормальные величины, которые варьируются в пределах 1.60 - 1.69 Å для V=O и 2.10 - 2.35 Å для V-O-V. Четыре экваториальных связи V-O имеют расстояние 1.7 - 2.09 Å. Натрий формирует объединенные пары октаэдров NaO<sub>6</sub>, в которых атомы Na окружены шестью молекулами воды.

ИК спектры M<sub>4</sub>Na<sub>2</sub>V<sub>10</sub>O<sub>28</sub>·10H<sub>2</sub>O (табл.5) незначительно отличаются друг от друга, что свидетельствует об изоструктурности соединений данного ряда. Валентным колебаниям по коротким связям V-O порядка 1.60 - 1.70 Å в ионе V<sub>10</sub>O<sub>28</sub><sup>6-</sup> отвечают полосы в диапазонах частот 986 - 930 см<sup>-1</sup>. Симметричные и асимметричные колебания мостиковых и псевдомостиковых связей V-O-V характеризуются широкими полосами в диапазоне 847 - 528 см<sup>-1</sup>. К деформационным колебаниям длинных связей V-O можно отнести слабые полосы в области 454 - 400 см<sup>-1</sup>. Наличие большого числа полос в области проявлений частот валентных колебаний кратных связей V=O, мостиковых связей V-O-V и деформационных колеба-

ний ординарных связей V-O свидетельствует (табл.5) о неравноценности связей V-O в ионе  $V_{10}O_{28}^{6-}$  и хорошо согласуется с данными рентгеноструктурного анализа [2].

**Таблица 5**  
Волновые числа ( $cm^{-1}$ ) в ИК спектрах  $M_4Na_2V_{10}O_{28} \cdot 10H_2O$ :  
1 - M = K, 2 - Rb, 3 -  $NH_4$

| 1    | 2    | 3    | Отнесение      |
|------|------|------|----------------|
| 3602 | 3602 | 3570 | $\nu(H_2O)$    |
| 3571 | 3562 | 3491 | $\nu_3(NH_4)$  |
| 3480 | 3480 | 3368 | $\nu_1(NH_4)$  |
| 3336 | 3351 | 3187 |                |
| 3190 | 3190 |      |                |
|      |      | 1670 |                |
| 1637 | 1640 | 1642 | $\nu_2(NH_4)$  |
| 1626 | 1627 | 1628 | $\delta(H_2O)$ |
| 1601 | 1599 | 1600 |                |
|      |      | 1446 |                |
|      |      | 1404 | $\nu_4(NH_4)$  |
| 986  | 984  | 984  |                |
| 956  | 956  | 956  | $\nu(V=O)$     |
| 945  | 944  | 944  |                |
| 935  | 939  | 930  |                |
| 844  | 847  | 839  |                |
| 804  | 806  | 809  | $\nu(V-O-V)$   |
| 750  | 747  | 747  | (V-O)          |
| 596  | 595  | 594  |                |
| 526  | 528  | 527  |                |
| 454  | 452  | 450  |                |
| 418  | 419  | 420  |                |
| 400  | 402  | 403  |                |

Частоты валентных и деформационных колебаний молекул воды проявляются в областях  $3602 - 3187 \text{ cm}^{-1}$  и  $1640 - 1599 \text{ cm}^{-1}$  соответственно. Расщепление частот на несколько компонент свидетельствует о неравноценности молекул воды в структуре  $M_4Na_2V_{10}O_{28} \cdot 10H_2O$  [6]. На рис. 3 представлен ИК спектр  $K_4Na_2V_{10}O_{28} \cdot 10H_2O$ .

Об изоструктурности  $M_4Na_2V_{10}O_{28} \cdot 10H_2O$  свидетельствуют данные ЯМР<sup>51</sup>V, представленные в виде графических (рис. 4) и табличных данных (табл.6).

Метод ЯМР<sup>51</sup>V чрезвычайно чувствителен к структуре ближайшего окружения ядра ванадия. исходя из значений параметров спектров (тензора химического сдвига и квадрупольного взаимодействия) можно сделать выводы о структуре соединения и степени ассоциации ванадий-кислородных полиэдров [5, 7]. Как видно из рис.(4 и 5), спектры всех соединений представляют собой су-

перпозицию целого ряда линий, имеющих изотропные сдвиги в области -425 и 500 м.д.

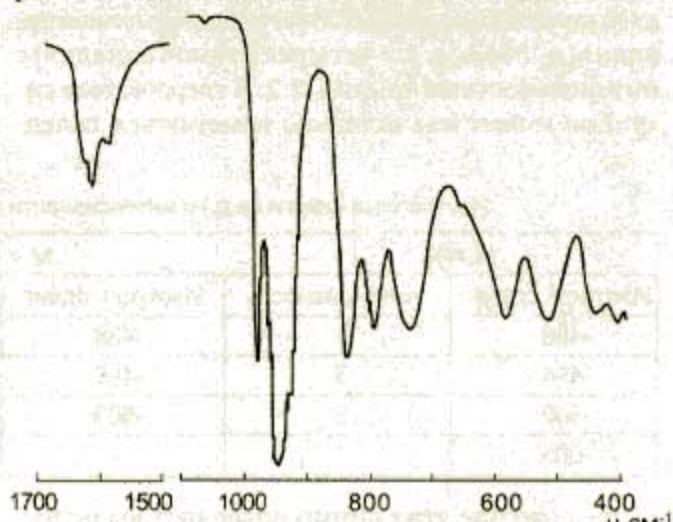


Рис.3. ИК спектр декаванадата  $K_4Na_2V_{10}O_{28} \cdot 10H_2O$ ,  $\nu, \text{cm}^{-1}$

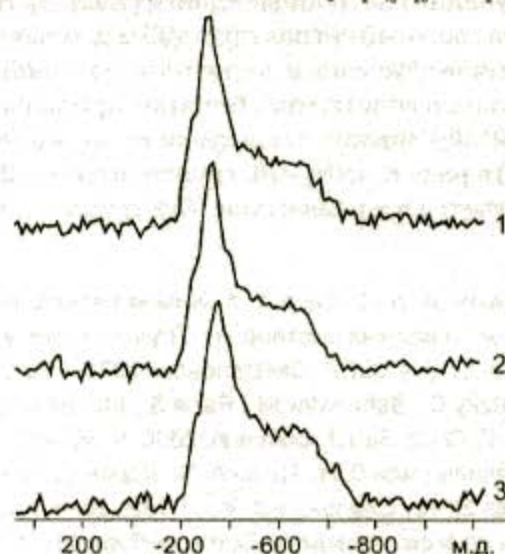


Рис.4. Статические спектры ЯМР<sup>51</sup>V в декаванадатах  $M_4Na_2V_{10}O_{28} \cdot 10H_2O$  (M = 1 - K, 2 - Rb, 3 -  $NH_4$ )

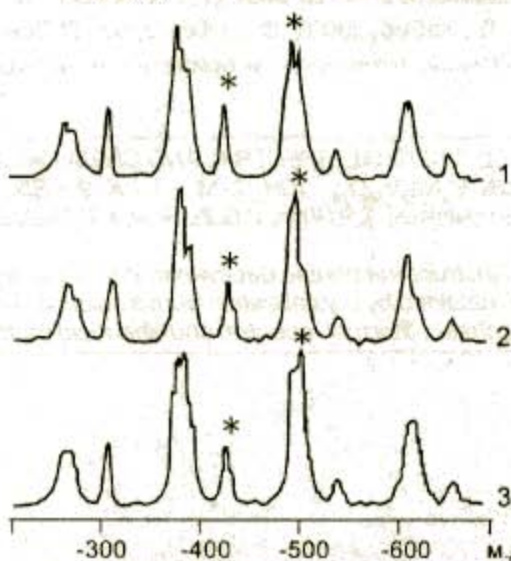


Рис.5. <sup>51</sup>V MAS ЯМР спектры декаванадатов  $M_4Na_2V_{10}O_{28} \cdot 10H_2O$  (M = 1 - K, 2 - Rb, 3 -  $NH_4$ ). Звездочками (\*) отмечены группы изотропных линий

В спектрах ЯМР<sup>51</sup>V растворов декаванадатов обычно наблюдаются три группы линий: -425 (от двух атомов ванадия), -506 (от четырех атомов ванадия) и -524 м.д. (от четырех атомов ванадия) с интенсивностями линий 1:2:2. В твердом теле ситуация может значительно измениться вслед-

ствие чего либо все атомы ванадия могут быть неэквивалентными, либо часть атомов может остаться эквивалентными и часть – неэквивалентными. Наличие целого ряда линий в области -500 м.д. указывает на неэквивалентность атомов ванадия в структурах  $M_4Na_2V_{10}O_{28} \cdot 10H_2O$ .

Таблица 6

Изотропные сдвиги (м.д.) и интенсивности линий в спектрах ЯМР<sup>51</sup>V  $M_4Na_2V_{10}O_{28} \cdot 10H_2O$

| M = K          |               | M = Rb         |               | M = NH <sub>4</sub> |               |
|----------------|---------------|----------------|---------------|---------------------|---------------|
| Изотроп. сдвиг | Интенсивность | Изотроп. сдвиг | Интенсивность | Изотроп. сдвиг      | Интенсивность |
| -488           | 1             | -488           | 2             | -490                | 2             |
| -494           | 3             | -495           | 4             | -495                | 4             |
| -500           | 3             | -503           | 2             | -501                | 2             |
| -505           | 1             | -              | -             | -507                | -             |

Разложение этих линий позволяет выделить следующие изотропные сдвиги (табл. 6). В тоже время сложный сигнал при -425 м.д. может быть частично обусловлен достаточно большой квадрупольной константой. Влияние природы катиона M\* обуславливает следующие закономерности: а) в ряду K→NH<sub>4</sub>→Rb группа линий -425 м.д. сдвигается в сильное поле, б) в группе -500 м.д.

более неэквивалентными становятся линии для иона аммония и более эквивалентными для рубидия. Отмеченные закономерности отличают  $M_4Na_2V_{10}O_{28} \cdot 10H_2O$  от изоструктурных двойных декаванадатов ряда  $M_2Mg_2V_{10}O_{28} \cdot 16H_2O$  (M = K, Rb, NH<sub>4</sub>) [8], в составе которых декаванадат-ионы имеют жесткую структуру, включающую практически эквивалентные атомы ванадия.

## ЛИТЕРАТУРА

- Ивакин А. А., Фотиев А. А. Химия пентавалентного ванадия в водных растворах. Труды института химии УНЦ АН СССР. Свердловск. 1971. 190 С.
- Fratzky D., Schneider M., Rabe S., Meisel M. // Acta Cryst. C: Cryst. Struct. Commun. 2000. V. 56, № 7. P.740.
- Красильников В. Н., Штин А. П., Корякова О. В., Макарова Д. Н., Слепухин В. К. // Тез. докл. XVI Урал. конф. по спектроскопии. Екатеринбург. 2003. С.205-207.
- Красильников В. Н., Штин А. П., Корякова О. В., Лапина О. Б., Хабибулин Д. Ф. // Тез. докл. IX Всерос. конф. «Химия, технология и применение ванадия». Тула. 4 - 8 окт. 2004. С. 76.
- Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М.: Мир. 1966. 441 С.
- Lapina O. B., Shubin A. A., Khabibulin D. F. et al. // Catalysis Today, 2003. V. 78. P. 91 - 104.
- Lapina O. B., Mastikhin V. M., Shubin A. A., Krasilnikov V. N., Zamaraev K. I. // Progress in NMR spectroscopy. 1992. V. 24. P. 457 - 525.
- Автономова Н. В., Трунов В. К., Макаревич Л. Г. // Изв. РАН, сер. Неорган. материалы. 1990. Т. 26. № 2. С.350 - 356.

\* \* \* \* \*

PHASE, THERMAL, SPECTRAL AND CHEMICAL ANALYSE OF DOUBLE DECAVANADATES OF COMPOSITION  $M_4Na_2V_{10}O_{28} \cdot 10H_2O$  (M = 1 - K, 2 - Rb, 3 - NH<sub>4</sub>)

V.N.Krasilnikov, A.P.Shtin, V.G.Zubkov, A.P.Tyutyunnik, V.K.Slepukhin

The isostructural double decavanadates of composition  $M_4Na_2V_{10}O_{28} \cdot 10H_2O$  (M = 1 - K, 2 - Rb, 3 - NH<sub>4</sub>) are obtained by crystallization from a solution. Their physical and chemical properties with application of X-ray phase, thermal, spectral and chemical methods of the analysis are investigated.