

УДК 546.881-21

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ТЕТРАВАНАДАТОВ $M_2V_4O_{11}$

В.Н.Красильников, В.К.Слепухин*

Институт химии твердого тела УрО РАН

620041, Екатеринбург, Первомайская, 9

surikov@ihim.uran.ru

*ГОУ ВПО «Уральский государственный технический университет - УПИ»

620002, Екатеринбург, Мира, 19

Поступила в редакцию 04 апреля 2006 г.

Методами рентгенофазового, микроскопического и термогравиметрического анализов изучены состав, условия образования и свойства тетраванадатов рубидия и цезия, $M_2V_4O_{11}$. На основании данных колебательной спектроскопии и ЯМР ^{51}V высказано мнение о структуре ближайшего окружения ванадия в их кристаллической решетке.

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

Область научных интересов: неорганическая химия и химия координационных соединений.

Автор свыше 180 работ.

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

Область научных интересов: оптическая спектроскопия кристаллических и стеклообразных материалов.

Автор 170 научных работ.

Ванадаты щелочных элементов и таллия(I) в целом хорошо изучены и достаточно подробно описаны в монографиях [1, 2]. Тем не менее, существует ряд проблем, связанных с определением точного химического состава, условий образования, термической стабильности и структуры некоторых соединений, данные о которых являются наиболее ограниченными и противоречивыми. К таким соединениям относятся тетраванадаты $M_2V_4O_{11}$ ($M = Rb, Cs$), выбранные нами в качестве основного объекта исследования. Кроме того, в настоящей работе был проведен анализ фазовых отношений бинарных оксидных систем $M_2O - V_2O_5$ ($M = K, Rb, Cs, Tl$) и свойств образующихся в них ванадатов с акцентом по данным колебательной спектроскопии и ЯМР ^{51}V .

В табл. 1 приведены составы соединений исследованных систем $M_2O - V_2O_5$, индивидуальность которых подтверждена данными рентгенофазового и микроскопического анализов. Синтез большинства ванадатов проводили твердофазным способом с использованием в качестве реа-

гентов V_2O_5 (ос. ч.), M_2CO_3 или MNO_3 (ч. д. а.). Для получения $M_5V_3O_{10}$, $M_2V_4O_{11}$, $M_3V_5O_{14}$ и $M_2V_8O_{21}$ были разработаны оригинальные методики.

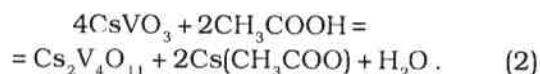
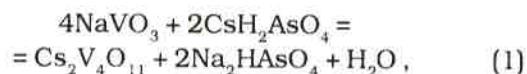
Таблица 1
Составы ванадатов, образующихся в системах
 $M_2O - V_2O_5$

Ванадат	Na^+	K^+	Rb^+	Cs^+	Tl^+
M_3VO_4	+	+	+	+	+
$M_4V_2O_7$	+	+	+	+	+
$M_5V_3O_{10}$	+	+	+	+	+
MVO_3	+	+	+	+	+
$M_3V_5O_{14}$	-	+	+	-	+
$M_2V_4O_{11}$	-	-	+	+	-
$M_2V_6O_{16}$	+?	+	+	+	+
$M_2V_8O_{21}$	-	+	-	-	+

Параметры синтеза согласовывали с литературными данными о термических свойствах синтезируемых соединений. Фазовый контроль осуществляли с помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН-2 в CuK_α -излучении и поляризационного микроскопа ПОЛАМ С-112 в проходящем свете с применением техники оптико-иммерсионного контроля. Для оценки параметров решеток рентгенограммы снимали в CuK_α -излучении на автодифрактометре STADI-P в геометрии "на прохождение", оснащенном mini-PSD, с шагом сканирования $\Delta 2\theta = 0,02^\circ$ в интервале углов 2θ от 2° до 120° . В качестве внешнего и внутреннего стандартов был использован поликристаллический кремний ($a = 5,43075(5)$ Å). Обработку дифракционных данных осуществляли по методу полнопрофильного анализа Ритвелда в программе FULLPROF. ИК спектры образцов в виде суспензий в вазелиновом масле снимали на спектрометре «Spectrum One» в частотном диапазоне 4000–400 cm^{-1} . Термический анализ выполняли на дериватографе Q-1500D в режиме нагрева при скорости $10^\circ/\text{мин}$; температуры плавления и начала разложения индивидуальных соединений оценивали методом визуальной полиграфии [5].

В результате изучения фазовых отношений системы $Na_2O - V_2O_5$ было подтверждено существование четырех стабильных на воздухе ванадатов: Na_3VO_4 , $Na_4V_2O_7$, $Na_5V_3O_{10}$, $NaVO_3$. Многочасовым (~ 600 часов) отжигом эквимолярной смеси $NaVO_3$ и V_2O_5 при $250 - 300^\circ\text{C}$ в таблетках с использованием метода горячего прессования синтезирована фаза состава " NaV_3O_8 ", которая вследствие нагревания выше 320°C теряет кислород и превращается в оксидную ванадиевую бронзу состава NaV_3O_{8-x} , характеризующуюся об-

ластями гомогенности по натрию, ванадию и кислороду [1, 2]. Системы $K_2O - V_2O_5$ и $Tl_2O - V_2O_5$ характеризуются образованием одинаковых типов соединений: M_3VO_4 , $M_4V_2O_7$, $M_5V_3O_{10}$, MVO_3 , $M_3V_5O_{14}$, $M_2V_6O_{16}$, $M_2V_8O_{21}$, причем $K_2V_8O_{21}$ при нагревании на воздухе выше 450°C теряет кислород и превращается в оксидную ванадиевую бронзу $K_2V_8O_{21-x}$ [3]. Для системы $Rb_2O - V_2O_5$ подтверждено существование семи ванадатов: Rb_3VO_4 , $Rb_4V_2O_7$, $Rb_5V_3O_{10}$, $RbVO_3$, $Rb_3V_5O_{14}$, $Rb_2V_4O_{11}$, $Rb_2V_6O_{16}$. В системе $Cs_2O - V_2O_5$ образуются шесть соединений: Cs_3VO_4 , $Cs_4V_2O_7$, $Cs_3V_3O_{10}$, $CsVO_3$, $Cs_2V_4O_{11}$, $Cs_2V_6O_{16}$. Сообщение об образовании $Cs_3V_5O_{14}$ в системе $CsVO_3 - V_2O_5$ [4] оказалось ошибочным, поскольку рентгеновский спектр, приписанный авторами этому соединению, в действительности содержал линии, принадлежащие $CsVO_3$ и $Cs_2V_4O_{11}$. Принимая во внимание тот факт, что $Cs_2V_4O_{11}$ существует в области температур $380 - 446^\circ\text{C}$ [5], синтез этого соединения проводили сплавлением смеси V_2O_5 и $CsVO_3$ при небольшом избытке последнего. Расплав медленно охлаждали и получившуюся смесь ванадатов $Cs_2V_4O_{11}$ и $CsVO_3$ промывали холодной дистиллированной водой с целью удаления метаванадата цезия. Другой способ синтеза $Cs_2V_4O_{11}$ заключался в обработке смеси порошков $NaVO_3$ и $CsVO_3$ водными растворами CsH_2AsO_4 [6, 7] и уксусной кислоты [7]:



При слиянии растворов реагентов выделение осадка тетраванадата цезия происходит в интервале $pH 6.1 - 7.5$ в системе $NaVO_3 - CsH_2AsO_4 - H_2O$, а в системе $CsVO_3 - CH_3COOH - H_2O$ – в широком интервале концентраций уксусной кислоты. Реакция (2) проста в исполнении и в препаративном отношении более пригодна для получения $Cs_2V_4O_{11}$. Следует только избегать сильного нагревания раствора, поскольку возможно более глубокое прохождение реакции с образованием $Cs_2V_6O_{16}$. Хорошо растворимый в холодной воде ацетат цезия легко отделяется от практически нерастворимого $Cs_2V_4O_{11}$ при промывке образца на вакуумном фильтре.

Путем сплавления смеси состава $RbNO_3 + V_2O_5$ в платиновой чашке и выдержки до прекращения выделения газообразных продуктов реакции при 600°C с последующим охлаждением чашки с

расплавом на медной болванке был синтезирован ванадат рубидия, по оптическим характеристикам подобный $\text{Cs}_2\text{V}_4\text{O}_{11}$. Этот же ванадат был получен путем быстрого охлаждения расплава на основе смеси состава $2\text{RbVO}_3 + \text{V}_2\text{O}_5$, нагретого до 700 °C. Сообщение о существовании $\text{Rb}_2\text{V}_4\text{O}_{11}$ было впервые сделано Журковой и соавторами [8], синтезировавшими его сплавлением смеси RbVO_3 и V_2O_5 при температуре 1000 °C. Однако приведенные ими в этой работе данные ИК спектроскопического и рентгенофазового анализов указывают на неоднофазность полученного образца, включающего в качестве основной примеси $\text{Rb}_2\text{V}_6\text{O}_{16}$. Микроскопическим анализом было установлено, что кроме обломков кристаллов $\text{Rb}_2\text{V}_4\text{O}_{11}$ в образце, полученном закаливанием расплава $2\text{RbVO}_3 + \text{V}_2\text{O}_5$, присутствует небольшое количество стекла зеленовато-желтого цвета с очень высоким показателем преломления. В чистом виде стекло может быть получено при помещении чашки с расплавом в холодную воду. Вследствие нагревания выше 290 °C стекло кристаллизуется с образованием смеси кристаллов RbVO_3 и $\text{Rb}_2\text{V}_6\text{O}_{16}$, аналогичный распад претерпевает при той же температуре кристаллический тетраванадат рубидия: $2\text{Rb}_2\text{V}_4\text{O}_{11} > 2\text{RbVO}_3 + \text{Rb}_2\text{V}_6\text{O}_{16}$. После выдержки при 290 ± 1 °C в течение двухсот пятидесяти часов с периодическим перетиранием образец содержит смесь кристаллов $\text{Rb}_2\text{V}_6\text{O}_{16}$ и $\text{Rb}_3\text{V}_5\text{O}_{14}$, то есть синтез $\text{Rb}_2\text{V}_4\text{O}_{11}$ твердофазным способом невозможен.

Порошок $\text{Cs}_2\text{V}_4\text{O}_{11}$ окрашен в лимонно-желтый цвет. Под микроскопом в образце, полученном путем сплавления смеси V_2O_5 и CsVO_3 , наблюдаются крупные кристаллы призматического облика и их обломки неправильной формы. Спайность отсутствует, двулучепреломление очень высокое: $\text{Ng} > 2,050$ (цвет темный, почти черный), $\text{Np} = 1,730$ (бесцветный или светло-желтый). Кристаллизуется тетраванадат цезия в орторомбической сингонии с параметрами элементарной ячейки: $a = 5,571$, $b = 9,639$, $c = 5,222$ Å, $Z = 1$, пространственная группа $\text{Cmm}2$ [9]. Кристаллическая структура $\text{Cs}_2\text{V}_4\text{O}_{11}$ сформирована из слоев V_4O_{11} с межслоевыми катионами Cs^+ , причем, слои V_4O_{11} характеризуются необычным каркасным строением из случайно расположенных тетраэдров VO_4 ($\text{V}-\text{O}$ 1,59 – 1,78 Å) и тригональных бипирамид VO_5 ($\text{V}-\text{O}$ 1,59 – 2,01 Å). Порошок $\text{Rb}_2\text{V}_4\text{O}_{11}$ также окрашен в зеленовато-желтый цвет. Под микроскопом наблюдаются обломки кристаллов неправильной формы, ориентированные по NgNp , с плеохроизмом от черного цвета ($\text{Ng} > 2,050$) до светло-желтого или бесцветного ($\text{Np} = 1,726$) и пол-

ным отсутствием спайности. В зоне NmNr спайность умеренная, поэтому встречаются обломки кристаллов в виде пластинок со следами огранки. Параметры элементарной ячейки тетраванадата рубидия, определенные нами для орторомбической сингонии в соответствии с [9], имеют следующие значения: $a = 5,6696$, $b = 9,5998$, $c = 4,960$ Å, $V = 269,91$ Å³, $Z = 1$, пространственная группа $\text{Cmm}2$. Межатомным расстояниям $\text{V}-\text{O}$ соответствуют величины в пределах 1,61 – 1,96 Å.

Особенность ИК спектра $\text{Cs}_2\text{V}_4\text{O}_{11}$ (рис. 1) заключается в очень узкой области проявлений частот валентных колебаний коротких связей $\text{V}-\text{O}$ ($\Delta\nu = 24$ cm⁻¹), в которой наблюдаются три хорошо разрешенных полосы 986, 973 и 962 cm⁻¹. Область частот симметричных и асимметричных колебаний мостиковых фрагментов структуры $\text{V}-\text{O}-\text{V}$ характеризуется интенсивным поглощением с максимумами при 849, 800, 702 и 601 cm⁻¹. Частотам колебаний длинных связей $\text{V}-\text{O}$ отвечают довольно узкие полосы средней интенсивности 507 и 435 cm⁻¹. ИК спектр тетраванадата рубидия значительно отличается от спектра $\text{Cs}_2\text{V}_4\text{O}_{11}$, что свидетельствует об изоструктурности соединений и согласуется с данными рентгеноструктурного анализа. В области частот валентных колебаний коротких связей $\text{V}-\text{O}$ в нем также присутствуют (рис. 1) три полосы, которые несколько смещены в высокочастотную область (993, 978 и 963 cm⁻¹) относительно соответствующих полос в ИК спектре тетраванадата цезия.

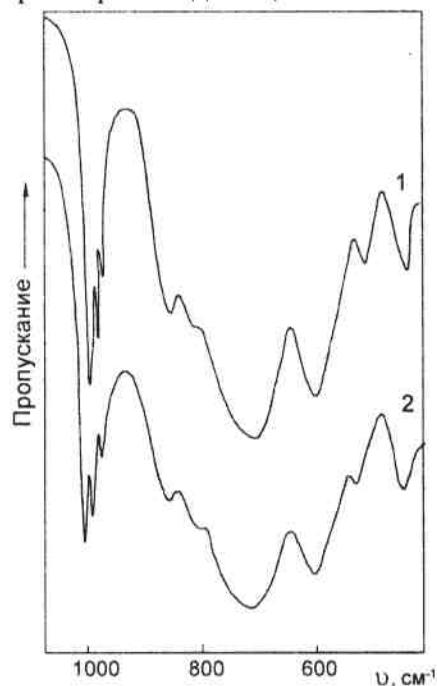


Рис.1. ИК спектры $\text{M}_2\text{V}_4\text{O}_{11}$: 1 – M = Cs, 2 – M = Rb.

Исследование спектров ЯМР ^{51}V ванадатов показало [10], что форма спектра весьма чувстви-

тельна к типу кислородного окружения ванадия и закономерно изменяется с понижением симметрии этого окружения или с увеличением координационного числа атома ванадия по отношению к кислороду. Например, спектры ЯМР ^{51}V ортovanадатов M_3VO_4 и диванадатов $\text{M}_4\text{V}_2\text{O}_7$ щелочных элементов и таллия (I), в структуре которых ванадий находится в почти правильном тетраэдрическом окружении [11, 12], являются по существу изотропными, а спектры $\text{M}_2\text{V}_6\text{O}_{16}$ (искаженное октаэдрическое окружение [13]), характеризуются аксиальной симметрией. Зависимость формы спектра ЯМР ^{51}V от типа кислородного окружения атомов ванадия наглядно демонстрируется закономерным изменением спектров ванадатов таллия (I), представленных на рис. 2. При переходе от правильного тетраэдра VO_4 (Tl_3VO_4) и слегка искаженного ($\text{Tl}_4\text{V}_2\text{O}_7$) к сильно искаженному (TlVO_3) тетраэдру и далее к искаженному октаэдру VO_6 ($\text{Tl}_2\text{V}_6\text{O}_{16}$) спектр ЯМР ^{51}V соответственно изменяется от изотропного ($\text{Tl}_3\text{VO}_4 - \sigma_{iso} = -480$ м. д.) или почти изотропного

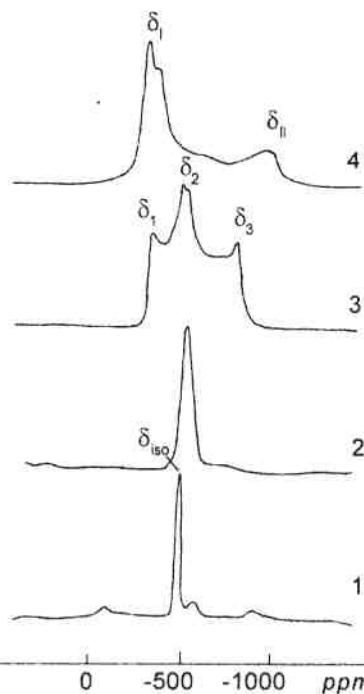


Рис. 2. Спектры ЯМР ^{51}V ванадатов таллия: 1- Tl_3VO_4 , 2- $\text{Tl}_4\text{V}_2\text{O}_7$, 3- TlVO_3 , 4- $\text{Tl}_2\text{V}_6\text{O}_{16}$.

Таблица 2

Компоненты тензора химического сдвига (м. д.) ^{51}V ванадатов щелочных элементов и таллия(I) относительно VOCl_3

Соединение	$-\sigma_1$	$-\sigma_2$	$-\sigma_3$	$-\sigma_{iso}$	$\Delta\sigma$
NaVO_3	368	530	820	582	450
KVO_3	294	490	856	548	560
RbVO_3	313	508	863	570	550
CsVO_3	330	522	863	583	530
TlVO_3	300	490	793	528	490
$\text{K}_3\text{V}_5\text{O}_{14}$	-	-	-	-	-
V_1 (окт.)	260	260	990	500	730
V_2 (тетра.)	-	-	-	620	200
$\text{Rb}_3\text{V}_5\text{O}_{14}$	-	-	-	-	-
V_1 (окт.)	285	285	980	496	710
V_2 (тетра.)	-	-	-	619	100
$\text{Ti}_3\text{V}_5\text{O}_{14}$	-	-	-	-	-
V_1 (окт.)	260	260	993	500	730
V_2 (тетра.)	-	-	-	594	100
$\text{Cs}_2\text{V}_4\text{O}_{11}$	-	-	-	-	-
V_1 (окт.)	190	220	1120	510	930
V_2 (тетра.)	445	455	825	575	380
$\text{K}_2\text{V}_6\text{O}_{16}$	290	290	935	503	630
$\text{Rb}_2\text{V}_6\text{O}_{16}$	290	290	935	503	630
$\text{Cs}_2\text{V}_6\text{O}_{16}$	296	296	953	508	645
$\text{Ti}_2\text{V}_6\text{O}_{16}$	485	485	1165	700	680
$\text{K}_2\text{V}_8\text{O}_{21}$	330	330	1050	570	720

$\Delta\sigma$ - анизотропия химического сдвига, $\Delta\sigma = |\sigma_1 - \sigma_3|$

σ_{iso} - положение линии изотропного спектра, $\sigma_{iso} = 1/3(\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3)$

V_1 (окт.) - ванадий в октаэдрическом окружении.

V_2 (тетра.) - ванадий в тетраэдрическом окружении.

($Tl_4V_2O_7$ - $\sigma_1 = -443$, $\sigma_2 = -512$, $\sigma_3 = -556$, $\sigma_{iso} = 504$ м. д., $\Delta\sigma = -110$ м. д.) к спектру с полной анизотропией химического сдвига ($TlVO_3$ - $\sigma_1 = -300$, $\sigma_2 = -490$, $\sigma_3 = -793$, $\sigma_{iso} = -528$ м. д., $D\sigma = 490$ м. д.) и к спектру с практически аксиальной симметрией ($Tl_2V_6O_{16}$ - $\sigma_1 = -485$, $\sigma_2 = -485$, $\sigma_3 = -1165$, $\sigma_{iso} = -700$ м. д., $\sigma = 680$ м. д.). В структуре MVO_3 тетраэдры VO_4 образуют цепи [14], что приводит к неэквивалентности атомов кислорода в тетраэдре и, следовательно, к искажению симметрии окружения ванадия. По этой причине для метаванадатов характерны спектры ЯМР ^{51}V с полной анизотропией химического сдвига. Сопоставление параметров анизотропии химического сдвига (табл. 2) со структурными параметрами ванадатов показало, что имеет место корреляция между $\Delta\sigma$ и валентным углом структурного фрагмента цепи O_3-V-O_3 , который в известной мере характеризует степень искажения кислородного окружения ванадия. Наибольшему отклонению угла от типичного для правильного тетраэдра ($109^{\circ}28'$) соответствует максимальное значение анизотропии химического сдвига. Структура ванадатов состава $M_3V_5O_{14}$ сформирована из неэквивалентных атомов ванадия, находящихся внутри искаженных тригональных и тетрагональных пирамид. [15]. Подобным типом ближнего порядка характеризуется ванадий и в структуре $M_2V_4O_{11}$ [9]. В соответствии с такой структурой, спектры ЯМР ^{51}V этих ванадатов представляют собой суммацию линий с полной анизотропией химического сдвига от атомов ванадия в искаженном тетраэдре VO_4 и линий с аксиальной ани-

зотропией химического сдвига от атомов ванадия в искаженном октаэдрическом окружении (рис.3, табл. 2). Форма спектра ЯМР ^{51}V тетраванадата цезия $Cs_2V_4O_{11}$, представленного на рис. 3 для сравнения со спектрами $M_3V_5O_{14}$, также свидетельствует о неэквивалентности позиций атомов ванадия в его кристаллической структуре, что в полной мере согласуется с данными рентгеноструктурного анализа [9].

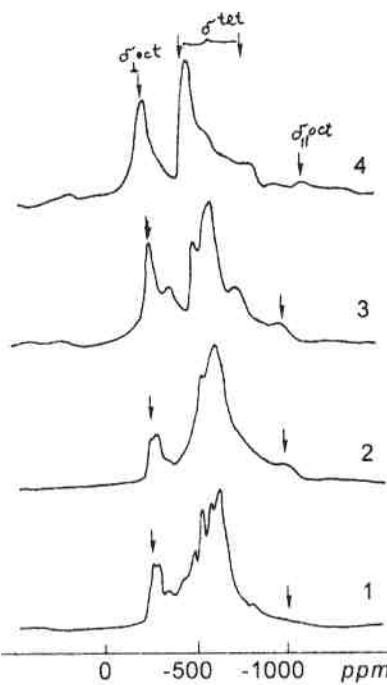


Рис. 3. Спектры ЯМР ^{51}V : 1- $K_3V_5O_{14}$, 2- $Rb_3V_5O_{14}$, 3- $Tl_3V_5O_{14}$, 4- $Cs_2V_4O_{11}$.

ЛИТЕРАТУРА

- Фотиев А.А., Ивакин А.А. Ванадиевые соединения щелочных элементов и условия их образования. Труды института химии УФАН СССР. Свердловск. 1970. вып. 19. 153 с.
- Фотиев А. А., Слободин Б. В. Ванадаты. Состав, синтез, структура, свойства. М.: Наука. 1988. 272 с.
- Красильников В.Н., Глазырин М.П., Ивакин А.А. / Равновесие фаз в системах $M_2O - V_2O_5$ ($M = K, Rb, Cs$) // Журн. неорган. химии. 1983. Т. 28. № 3. С. 739 – 743.
- Фотиев А.А., Сурат Л.Л. / Система $M_2O - V_2O_5 - (VO_2)_2$ ($M = Rb, Cs$) // Журн. неорган. химии 1979. Т. 24. № 5. С. 1319 – 1322.
- Беляев И.Н., Голованова Т.Г. / Диаграмма состояния системы Cs_2CO_3 (Cs_2O) - V_2O_5 // Журн. неорган. химии. 1964. Т.19, № 1. С. 228 – 229.
- Красильников В.Н., Штин А.П., Зубков В.Г., Тютюнник А.П., Слепухин В.К. Синтез, фазовый, термический, спектральный и химический анализ $M_3V_5O_{14}$ и $M_2V_4O_{11}$. // Аналитика и контроль. 2005. Т.9, № 4. С. 417 – 422.
- Красильников В.Н., Штин А.П., Слепухин В.К. ИК и ЯМР ^{51}V спектры $M_2V_4O_{11}$, ($M = Rb, Cs$). Тез. докл. XII Урал. Конф. по спектроскопии. г. Новоуральск, 12 - 15 сентября, 2005. С. 123 - 124.
- Zurkova L., Sucha V., Gaplovska K. / Study of Solid Phase Reaction of $RbVO_3$ with V_2O_5 // J. Thermal Anal. 1980. V.18, № 3. P. 469 – 476.
- Yoshio O., Fumihiko S., Takashi Y., Naoichi Y. / Crystal Structure of $Cs_2V_4O_{11}$ with V-O Coordination's // J. Solid State Chem. 1997. V.134, № 1. P. 52– 58.
- Lapina O.B., Mastikhin V.M., Shubin A.A., Krasil'nikov V.N., Zamaraev K.I. / ^{51}V Solid State NMR Studies of Vanadia Based Catalysts // Progress in NMR Spectroscopy. 1992. V.24, P.457 – 525.
- Shannon R.D., Calvo C. / Refinement of the Crystal Structure of Low Temperature Li_3VO_4 and Analysis of

- Mean Bond Lengths in Phosphates, Arsenate and Vanadates // J. Solid State Chem. 1973. V.6, № 4. P.538 – 549.
12. Dupuis T., Viltang M. / Etude de la structure des pyrovanadate de sodium renfermant le groupement X_2O_7 par spectroscopic d'absorption infrarouge // Microchimica. Acta. 1963. № 2. P. 232 – 238.
13. Oky 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.
14. Hawthorne F.C., Calvo C. / The Crystal Chemistry of the M^+VO_3 ($M = Li, Na, K, NH_4, Ti, Rb, Cs$) Pyroxenes // J. Solid State Chem. 1997. V. 22. N 2. P. 157- 170.
15. Bystrom A.M., Evans H.T. / The Crystal Structure of $K_3V_5O_{14}$ // Acta Chem. Scand. 1959. V.13, № 2. P. 3777 – 378.

* * * *

SYNTHESIS, STRUCTURE AND PROPERTIES OF TETRAVANADATES $M_2V_4O_{11}$
V.N.Krasilnikov, V.K.Slepukhin

The composition, conditions of formation and properties of tetravanadates rubidium and caesium $M_2V_4O_{11}$, are investigated by methods of X-ray-phase, microscopic and thermogravimetric analysis. The opinion about structure of the nearest environment of vanadium in their crystal lattice is stated on the basis of data of oscillatory spectroscopy and a NMR ^{51}V .