

УДК 546.881'22'21

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ БЛИЖНЕГО И ДАЛЬНЕГО ПОРЯДКА В ОКСОСУЛЬФАТОВАНАДАТАХ(V) ЩЕЛОЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ, ТАЛЛИЯ(I) И АММОНИЯ ПО ДАННЫМ КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ, ЯМР ^{51}V И СТРУКТУРНОГО АНАЛИЗА

*В.Н. Красильников, *В.К. Слепухин, Л.А. Переляева, И.В. Бакланова*

*Институт химии твердого тела УрО РАН,
620041, ГСП-145, Екатеринбург, ул. Первомайская, 91
e-mail: kras@ihim.uran.ru*

**Уральский государственный технический университет-УПИ
620002, Екатеринбург, ул. Мира, 19/5*

Поступила в редакцию 24 сентября 2007 г.

Методами колебательной спектроскопии, ЯМР ^{51}V и структурного анализа исследованы оксосульфатованадаты(V) щелочных элементов, таллия(I) и аммония составов: $\text{M}_3\text{VO}_2(\text{SO}_4)_2$ (M = K, Rb, Cs), MVO_2SO_4 (M = K, Rb, Cs, Tl), $\text{M}_4\text{V}_2\text{O}_3(\text{SO}_4)_4$ (M = K, Rb, Cs, NH_4), $\text{MVO}(\text{SO}_4)_2$ (M = K, Rb, Cs, Tl, NH_4) и $\text{M}[\text{VO}_2(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (K, Rb, Tl, NH_4).

Ключевые слова: ванадиевый серноокислотный катализатор, оксосульфатованадаты, колебательные спектры, ядерный магнитный резонанс, структурный анализ.

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

Область научных интересов: неорганическая химия и химия координационных соединений.

Автор свыше 200 научных 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 более 170 научных работ.

Бакланова Инна Викторовна – ведущий инженер, аспирант Института химии твердого тела УрО РАН.

Область научных интересов: колебательная спектроскопия, строение молекул.

Автор 17 научных публикаций.

Переляева Лина Александровна - кандидат химических наук, старший научный сотрудник, ведущий научный сотрудник Института химии твердого тела УрО РАН.

Область научных интересов: строение молекул и молекулярная спектроскопия, химия новых неорганических функциональных материалов.

Автор более 150 научных публикаций.

Ванадиевые катализаторы конверсии диоксида серы, применяемые в контактной технологии серной кислоты, являются объектом широких исследований. При условии химической инертности носителя (материала на основе кремнезема), системы $\text{M}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_5-\text{V}_2\text{O}_4-\text{SO}_3-\text{H}_2\text{O}$ (M – щелочной элемент, кроме лития) в полной мере отражают состав и превращения фаз в активном компоненте промышленных катализаторов на стадиях синтеза и в ходе процесса конверсии

диоксида серы [1]. В настоящей работе представлены результаты исследования оксосульфатованадатов(V) щелочных элементов, таллия(I), аммония, образующихся в частных системах $M_2O-V_2O_5-SO_3-H_2O$.

С использованием методик, описанных в работах [1 - 7], были синтезированы оксосульфатованадаты(V) следующих составов: $M_3VO_2(SO_4)_2$ ($M = K, Rb, Cs$), MVO_2SO_4 ($M = K, Rb, Cs, Tl$), $M_4V_2O_3(SO_4)_4$ ($M = K, Rb, Cs$), $MVO(SO_4)_2$ ($M = K, Rb, Cs, Tl, NH_4$) и $M[VO_2(SO_4)(H_2O)_2] \cdot H_2O$ ($M = K, Rb, Tl, NH_4$). Фазовый анализ проводили с помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН-2 УМ в CuK_{α} -излучении и поляризационного микроскопа ПОЛАМ С-112 в проходящем свете с использованием техники оптикоиммерсионного контроля. Показатели преломления синтезированных соединений приведены в табл. 1. ИК спектры образцов в виде суспензий в вазелиновом масле снимали на спектрофотометре «Spectrum One» (Perkin Elmer) в частотном диапазоне $4000-400 \text{ см}^{-1}$, спектры ЯМР ^{51}V - на импульсном Фурье-спектрометре ЯМР «Bruker MSL-400» [8, 9].

Таблица 1

Показатели преломления оксосульфатованадатов(V) щелочных элементов, таллия и аммония

Соединение	Ng	Nm	Np
$K_3VO_2(SO_4)_2$	1.550	-	1.510
$Rb_3VO_2(SO_4)_2$	1.545	-	1.505
$Cs_3VO_2(SO_4)_2$	1.565	-	1.525
KVO_2SO_4	2.030	-	1.750
$RbVO_2SO_4$	2.020	-	1.720
$CsVO_2SO_4$	1.860	-	1.650
$TlVO_2SO_4$	>2.050	-	1.768
$K_4V_2O_3(SO_4)_4$	1.785	1.585	1.560
$Rb_4V_2O_3(SO_4)_4$	1.760	-	1.570
$Cs_4V_2O_3(SO_4)_4$	1.780	-	1.585
$K_3VO(SO_4)_3$	1.690	-	1.510
$KVO(SO_4)_2$	>1.750	1.700	1.590
$RbVO(SO_4)_2$	>1.750	1.720	1.600
$CsVO(SO_4)_2$	>1.750	1.735	1.625
$NH_4VO(SO_4)_2$	>1.750	1.728	1.606
$TlVO(SO_4)_2$	>>1.750	>1.750	1.720
$K[VO_2(SO_4)(H_2O)_2] \cdot H_2O$	1.610	1.592	1.555
$Rb[VO_2(SO_4)(H_2O)_2] \cdot H_2O$	1.615	1.597	1.560
$NH_4[VO_2(SO_4)(H_2O)_2] \cdot H_2O$	1.616	1.600	1.567
$Tl[VO_2(SO_4)(H_2O)_2] \cdot H_2O$	1.709	1.696	1.675

Анализ параметров спектров ЯМР ^{51}V оксосульфатованадатов(V) щелочных элементов и аммония показал (табл. 2), что они чрезвычайно чувствительны к структуре ближайшего окружения ванадия в соединении [8, 9]. Спектры ЯМР ^{51}V (рис. 1) всех исследованных безводных соединений, подобно V_2O_5 , характеризуются почти аксиальной анизотропией химического сдвига. Следовательно, структура ближайшего окружения в оксосульфатованадатах(V) подобна таковой в V_2O_5 , где ванадий находится в искаженном октаэдрическом (бипирамидальном) окружении из атомов кислорода [10], причем минимум одна связь V-O короче остальных. Весьма существенное отличие параметров спектров ЯМР ^{51}V различных оксосульфатованадатов открывает перспективу использования метода ЯМР ^{51}V в целях диагностики фаз, образующихся в активном компоненте ванадиевых катализаторов, находящихся непосредственно в условиях прохождения каталитической реакции окисления диоксида серы. Комплексные соединения ряда $M[VO_2(SO_4)(H_2O)_2] \cdot H_2O$ (K, Rb, Tl, NH_4) также характеризуются полной анизотропией спектров ЯМР ^{51}V (рис. 2), что соответствует октаэдрическому окружению атомов ванадия в кристаллической структуре этих соединений, близость параметров спектров свидетельствует к тому же об их изоструктурности. В рядах I - $M_3VO_2(SO_4)_2$, II - MVO_2SO_4 , III - $M_4V_2O_3(SO_4)_4$, IV - $MVO_2(SO_4)_2$ наиболее близкими

характеристиками спектров ЯМР ^{51}V обладают оксосульфатованадаты рубидия и цезия (I), калия и рубидия (II), калия и рубидия (III), калия, рубидия и аммония (IV), соответственно.

Таблица 2

Значения тензора химического сдвига (м. д.) для оксосульфатованадатов(V)

Соединение	$-\sigma_1$	$-\sigma_2$	$-\sigma_3$	$-\sigma_{\perp}$	$-\sigma_{\text{iso}}$	$\Delta\sigma$
$\text{K}_3\text{VO}_2(\text{SO}_4)_2$	266	374	1060	320	566	794
$\text{Rb}_3\text{VO}_2(\text{SO}_4)_2$	201	297	1188	249	562	940
$\text{Cs}_3\text{VO}_2(\text{SO}_4)_2$	201	297	1180	249	559	931
KVO_2SO_4	350	380	1360	365	696	1010
RbVO_2SO_4	325	390	1420	357	711	1095
CsVO_2SO_4	284	340	1010	312	544	726
$\text{K}_4\text{V}_2\text{O}_3(\text{SO}_4)_4$	325	365	1400	345	696	1075
$\text{Rb}_4\text{V}_2\text{O}_3(\text{SO}_4)_4$	315	371	1425	343	703	1082
$\text{Cs}_4\text{V}_2\text{O}_3(\text{SO}_4)_4$	365	365	1340	365	690	975
$\text{K}_3\text{VO}(\text{SO}_4)_3$	230	315	1260	272	600	1030
$\text{KVO}(\text{SO}_4)_2$	180	220	1550	200	650	1370
$\text{RbVO}(\text{SO}_4)_2$	198	235	1550	216	662	1338
$\text{CsVO}(\text{SO}_4)_2$	220	263	1530	241	671	1289
$\text{NH}_4\text{VO}(\text{SO}_4)_2$	187	227	1560	207	658	1353
$\text{K}[\text{VO}_2(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$	190	300	1020	245	503	830
$\text{Rb}[\text{VO}_2(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$	190	310	1020	250	507	770
$\text{NH}_4[\text{VO}_2(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$	202	320	1040	261	520	779

О наличии в структуре рассматриваемых соединений кратных связей V-O и сильно деформированных групп SO_4 свидетельствуют данные колебательной спектроскопии. Высокое сходство ИК спектров $\text{M}_3\text{VO}_2(\text{SO}_4)_2$ указывает не только на изоструктурность этих соединений, но и на близость длин связей и углов в ванадий-кислородной подрешетке. Колебаниям диоксованадиевой группы VO_2^+ отвечают две интенсивные полосы в виде хорошо разрешенных дуплетов: 950, 930 cm^{-1} и 915, 890 cm^{-1} (K), 985, 955 cm^{-1} и 940, 910 cm^{-1} (Rb), 980, 950 cm^{-1} и 935, 910 cm^{-1} (Cs). Сильное искажение структуры тетраэдра SO_4 , обусловленное, вероятно, его бидентатной координацией атомами ванадия и неэквивалентностью межатомных расстояний сера-кислород, приводит к полному снятию вырождений всех частот колебаний иона SO_4^{2-} в ИК спектрах MVO_2SO_4 (рис. 3, табл. 3). Кратным связям V-O диоксованадиевой группы VO_2^+ отвечают интенсивные полосы 960–905 (K), 960–915 (Rb), 980–920 (Cs), 975–920 cm^{-1} (Tl). Широкие среднеинтенсивные полосы в ИК спектрах $\text{M}_4\text{V}_2\text{O}_3(\text{SO}_4)_4$ в области 870–760 cm^{-1} обусловлены присутствием в их структуре мостиковых связей V-O-V в оксокатиионе $\text{V}_2\text{O}_3^{4+}$, а смещение $\nu_3(\text{SO}_4)$ в высокочастотную область (1290–1300 cm^{-1}) и очень большая величина ее расщепления ($\Delta\nu_3 = 250\text{--}270 \text{ cm}^{-1}$) согласуются с представлениями о хелатном типе координации сульфатогрупп ванадием [11]. Характер ИК спектров $\text{MVO}(\text{SO}_4)_2$ (табл. 4) также определяется присутствием в их кристаллической структуре сильно деформированных сульфатогрупп. Полоса $\nu_3(\text{SO}_4)$ в них расщеплена на пять составляющих и содержит высокочастотную компоненту (1355–1320 cm^{-1}), характерную для плоской молекулы SO_3 [11]. Высокоинтенсивная широкая полоса 990–980 cm^{-1} соответствует валентным колебаниям коротких концевых связей V-O. ИК спектры $\text{M}[\text{VO}_2(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (рис. 4, табл. 5) полностью идентичны другу, спектр $\text{NH}_4[\text{VO}_2(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ отличается присутствием в нем полос, отвечающих частотам колебаний связей N-H в катионе NH_4^+ . Близкие значения частотных характеристик однотипных фрагментов структуры, слабо зависящих от типа катиона M^+ , свидетельствуют о близости значений длин связей и валентных углов в кристаллической структуре этих соединений. В ИК спектрах всех $\text{M}[\text{VO}_2(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ наблюдается полное снятие вырождений частот асимметричных колебаний иона SO_4^{2-} и проявление полос, активных в спектре комбинационного рассеяния света, что свидетельствует об его бидентатной координации атомами ванадия. Три узкие сильные полосы при 940–925 cm^{-1} , 905–895, 880–870 cm^{-1} следует отнести к частотам симметричных и антисимметричных колебаний диоксованадиевой группы VO_2^+ , имеющей угловую (cis) конфигурацию [11]. Четыре компоненты в области частот валентных колебаний $\nu(\text{H}_2\text{O})$ и две в области частот деформационных колебаний $\delta(\text{H}_2\text{O})$ вызваны неравноценностью молекул воды в кристаллической структуре

$M[\text{VO}_2(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$. Полосы 760-750, 720-698 и 616-613 cm^{-1} обусловлены маятниковыми и вверными колебаниями координированных атомами ванадия молекул воды [11].

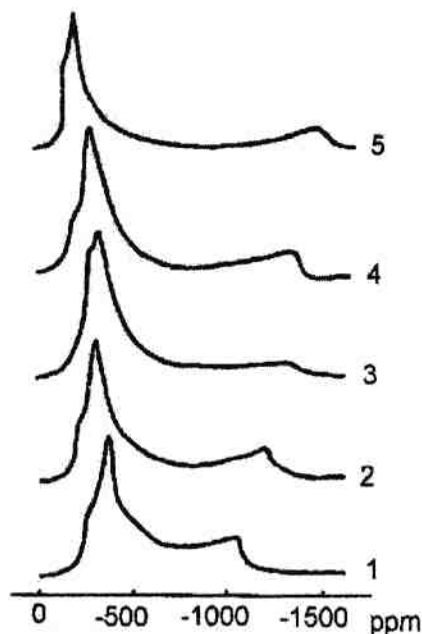


Рис. 1. Спектры ЯМР V^{51} оксосульфатованадатов(V) калия: 1 - $\text{K}_3\text{VO}_2(\text{SO}_4)_2$, 2 - $\text{K}_3\text{VO}(\text{SO}_4)_3$, 3 - $\text{K}_4\text{V}_2\text{O}_3(\text{SO}_4)_4$, 4 - KVO_2SO_4 , 5 - $\text{KVO}(\text{SO}_4)_2$

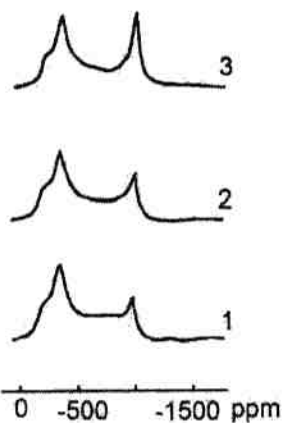


Рис. 2. Спектры ЯМР V^{51} $M[\text{VO}_2(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (1 - $M = \text{K}$, 2 - Rb , 3 - NH_4)

Имеющиеся в литературе данные по рентгеноструктурному анализу $\text{K}[\text{VO}_2(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ [12], $\text{KVO}(\text{SO}_4)_2$, $\text{NH}_4\text{VO}(\text{SO}_4)_2$ [13], $\text{Cs}_4\text{V}_2\text{O}_3(\text{SO}_4)_4$ [14] и CsVO_2SO_4 [15] полностью подтверждают выводы о типе локальной симметрии и наличии в структуре этих соединений коротких связей V-O и деформированных групп SO_4 , сделанные на основании данных колебательной спектроскопии и ЯМР V^{51} . Дифрактограмма CsVO_2SO_4 была проиндексирована на основе моноклинной ячейки с параметрами: $a = 6.6688(13)$, $b = 10.048(2)$, $c = 17.680(4)$ Å, сингония орторомбическая, пр. гр. $Pbca$, $Z = 8$. Строение CsVO_2SO_4 цепочечное; в бесконечных цепях, сформированных квадратными пирамидами VO_5 , атомы ванадия связаны друг с другом мостиковыми сульфатогруппами. Диоксованадиевая группа VO_2^+ в структуре CsVO_2SO_4 сильно искажена (рис. 5), поскольку один из ее атомов кислорода образует мостиковую связь V-O-V с соседним атомом ванадия с межкатомным расстоянием V-O(3) 1.7249 Å, а другой, расположенный при вершине квадратной пирамиды VO_5 , - короткую концевую связь V-O(6) длиной 1.595 Å [15]. Валентный угол O(6)-V-O(3) равен 108.29° . Низкая симметрия структуры CsVO_2SO_4 обуславливает многополосный ИК спектр. Угловая конфигурация группы VO_2^+ и ее сильное искажение объясняют присутствие в ИК спектре трех полос с максимумами поглощения 980, 965 и 920 cm^{-1} (табл. 3).

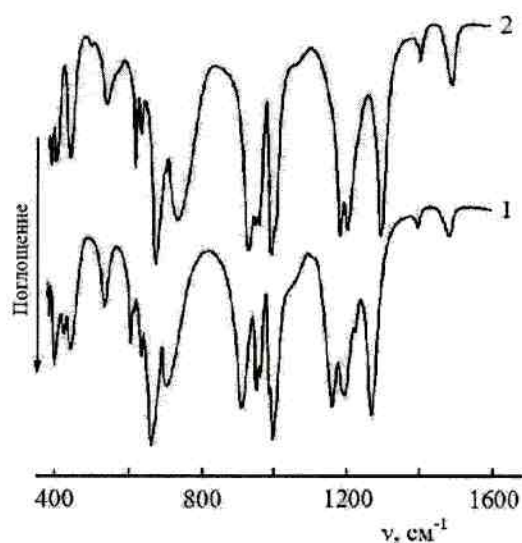

 Рис. 3. ИК спектры MVO_2SO_4 , $M = 1 - K, 2 - Rb$

Таблица 3

 Волновые числа (cm^{-1}) максимумов полос поглощения в ИК спектрах MVO_2SO_4

Соединение	Колебания иона SO_4^{2-}				Колебания VO_2^+	
	ν_1	ν_2	ν_3	ν_4		
KVO_2SO_4	990	435	1260	690	960	
			1215	660		940
			1185	630		905
			1150	595		
$RbVO_2SO_4$	985	425	1280	705	960	
			1210	660		940
			1180	615		915
			1165	605		
$CsVO_2SO_4$	1005	495	1280	703	980	
	995	455	1175	670		965
			1150	660		920
				635		
				595		
575						
$TlVO_2SO_4$	1000	490	1255	720	975	
	990	455	1160	665		960
			1125	650		920
				630		
				590		
				570		

Таблица 4

Волновые числа (см^{-1}) максимумов полос поглощения в ИК спектрах $\text{MVO}(\text{SO}_4)_2$

Соединение	Колебания иона SO_4^{2-}				Колебания V-O
	ν_1	ν_2	ν_3	ν_4	
$\text{KVO}(\text{SO}_4)_2$	1020	480	1355	660	990 - $\nu(\text{V}=\text{O})$
		435	1280	650	905 - $\nu(\text{V}-\text{O}-\text{S})$
		410	1205	635	825
			1165	605	
			1140	585	
$\text{RbVO}(\text{SO}_4)_2$	1020	480	1340	660	990 - $\nu(\text{V}=\text{O})$
		435	1280	650	900 - $\nu(\text{V}-\text{O}-\text{S})$
		410	1195	635	825
			1155	605	
			1135	585	
$\text{CsVO}(\text{SO}_4)_2$	1015	475	1340	670	990 - $\nu(\text{V}=\text{O})$
		435	1280	645	900 - $\nu(\text{V}-\text{O}-\text{S})$
		410	1195	630	810
			1155	600	
			1135	580	
$\text{TlVO}(\text{SO}_4)_2$	1015	475	1320	665	980 - $\nu(\text{V}=\text{O})$
		430	1265	650	885 - $\nu(\text{V}-\text{O}-\text{S})$
		405	1215	630	820
			1175	600	
			1125	580	
$\text{NH}_4\text{VO}(\text{SO}_4)_2$	1005	475	1335	6775	980 - $\nu(\text{V}=\text{O})$
		433	1260	650	885 - $\nu(\text{V}-\text{O}-\text{S})$
			1185	633	810
			1135	575	
			1120		

По данным рентгеноструктурного анализа $\text{Cs}_4\text{V}_2\text{O}_3(\text{SO}_4)_4$ кристаллизуется в триклинной сингонии с параметрами элементарной ячейки: $a = 8.117$, $b = 11.104$, $c = 11.799$ Å, $\alpha = 79.58$, $\beta = 87.95$, $\gamma = 75.61^\circ$. В структуре $\text{Cs}_4\text{V}_2\text{O}_3(\text{SO}_4)_4$ комплексный ион $\text{V}_2\text{O}_3(\text{SO}_4)_4^{4+}$ включает (рис. 6) две концевых связи V-O с длинами 1.577 и 1.583 Å и мостиковую связь V-O-V с межатомными расстояниями V-O, равными 1.782 и 1.775 Å; сульфатогруппы координированы по хелатному типу [14]. Это согласуется с присутствием в ИК спектрах $\text{M}_4\text{V}_2\text{O}_3(\text{SO}_4)_4$ широких среднеинтенсивных полос в области 870–760 см^{-1} , характерных для мостиков V-O-V [11], а хелатный тип координации сульфатогрупп объясняет смещение $\nu_3(\text{SO}_4)$ в высокочастотную область и расщепление ее на несколько компонент.

Согласно данным микроскопического и рентгеноструктурного анализов, $\text{MVO}(\text{SO}_4)_2$ кристаллизуются в орторомбической сингонии. Параметры решеток определены только для $\text{KVO}(\text{SO}_4)_2$ и $\text{NH}_4\text{VO}(\text{SO}_4)_2$: $a = 4.953$, $b = 8.696$, $c = 16.27$ Å, $Z = 4$ (K); $a = 4.953$, $b = 8.700$, $c = 16.767$ Å, $Z = 4$ (NH_4). В структуре $\text{MVO}(\text{SO}_4)_2$ (рис. 7) имеется одна очень короткая связь V-O порядка 1.52 (K) и 1.56 Å (NH_4) [13]. Строение сульфатогрупп близко к плоскостному со значительной неэквивалентностью связей S-O, что объясняет наблюдаемое в ИК спектрах $\text{MVO}(\text{SO}_4)_2$ (табл. 4) anomальное расщепление частоты асимметричных валентных колебаний $\nu_3(\text{SO}_4)$ и смещение ее в высокочастотную область: 1355 (K), 1340 (Rb), 1340 (Cs), 1320 (Tl), 1335 см^{-1} (NH_4). Измерение нескольких монокристаллов $\text{K}[\text{VO}_2(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ на двукружном гониометре ZRG-3 показало, что они сформированы из трех пинакоидов (100), (010), (001) и ромбической призмы (110) с углом между

гранями 64.63° при биссектрисе N_p , угол моноклинности β равен 107° . Для соединений рубидия и аммония величины этих параметров составляли 65 и 106° (Rb), 64.88 и 106.60° (NH_4). Параметры элементарной ячейки $K[VO_2(SO_4)(H_2O)_2] \cdot H_2O$: сингония моноклинная ($P2_1$), $a = 6.255$, $b = 9.855$, $c = 6.533$ Å, $\beta = 107.01^\circ$, $Z = 2$. Структура $K[VO_2(SO_4)(H_2O)_2] \cdot H_2O$ (рис. 8) сформирована из октаэдров VO_6 , соединенных в бесконечные цепи мостиковыми группами SO_4 . В каждом октаэдре имеется по две концевых связи V-O длиной 1.613 и 1.641 Å, расположенных под углом 103.5° (cis-конфигурация). Различие длин связей V-O и угловая конфигурация диоксованадиевой группы VO_2^+ обуславливают наличие в области частот колебаний по кратным связям V-O трех интенсивных полос [11]. Две молекулы воды координированы ванадием и одна находится за пределами первой координационной сферы, что согласуется с присутствием в ИК спектрах $M[VO_2(SO_4)(H_2O)_2] \cdot H_2O$ двух полос в области частот деформационных колебаний молекул воды $\delta(H_2O)$.

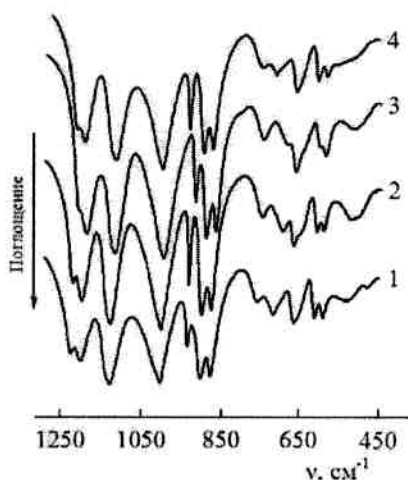


Рис. 4. ИК спектры $M[VO_2(SO_4)(H_2O)_2] \cdot H_2O$: M = 1 – K, 2 – Rb, 3 – Tl, 4 – NH_4

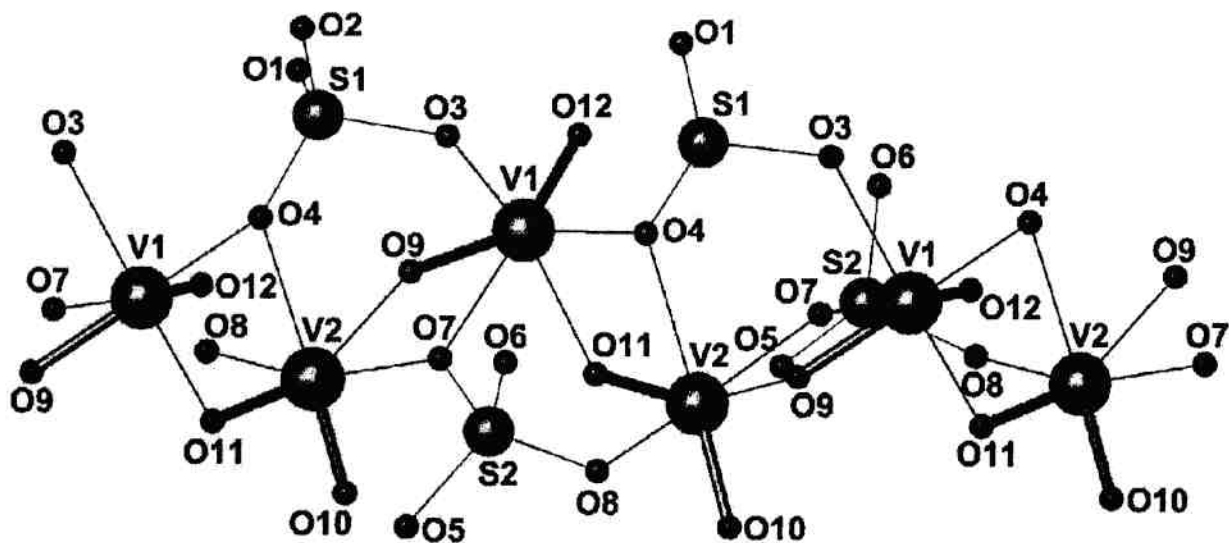


Рис. 5. Фрагмент кристаллической структуры $CsVO_2SO_4$

Таким образом, предварительные выводы о наличии в структуре соединений, образующихся в системах $M_2O-V_2O_5-SO_3-H_2O$, оксованадиевых групп с короткими связями V-O и сильно деформированных сульфатогрупп, сделанные на основании данных ИК-спектроскопии, полностью согласуются с данными структурного анализа $K[VO_2(SO_4)(H_2O)_2] \cdot H_2O$ [12], $KVO(SO_4)_2$, $NH_4VO(SO_4)_2$ [13], $Cs_4V_2O_3(SO_4)_4$ [14] и $CsVO_2SO_4$ [15]. С учетом этого, вполне логично предположить

наличие подобных структур и у других соединений, входящих в группы $M[\text{VO}_2(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{MVO}(\text{SO}_4)_2$, $\text{M}_4\text{V}_2\text{O}_3(\text{SO}_4)_4$ и MVO_2SO_4 .

Таблица 5

Волновые числа (cm^{-1}) максимумов полос поглощения в ИК спектрах $\text{M}[\text{VO}_2(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$

M	Колебания иона SO_4^{2-}				Колебания VO_2^+	Колебания H_2O			
	ν_1	ν_2	ν_3	ν_4		ν	δ	ρ	
K	1010	490	1230	670	940- $\nu_{\text{as}}(\text{VO}_2)$	3530	1680	765	
			438	1210	600	905	3470	1830	710
				1130		880- $\nu_s(\text{VO}_2)$	3400		620
				1035		535- $\nu(\text{V-O})$	3290		
Rb	1005	490	1230	670	940- $\nu_{\text{as}}(\text{VO}_2)$	3540	1680	760	
			435	1205	595	905	3470	1630	695
				1130		880- $\nu_s(\text{VO}_2)$	3395		615
				1040		525- $\nu(\text{V-O})$	3320		
Tl	1000	495	1220	665	925- $\nu_{\text{as}}(\text{VO}_2)$	3520	1670	750	
			435	1195	590	895	3450	1625	685
				1125		870- $\nu_s(\text{VO}_2)$	3380		610
				1050		520- $\nu(\text{V-O})$	3320		
NH_4	1002	490	1215	665	932- $\nu_{\text{as}}(\text{VO}_2)$	3515	1670	753	
			427	1200	593	898	3436	1625	717
				1120		870- $\nu_s(\text{VO}_2)$	3380		615
				1036		515- $\nu(\text{V-O})$	3290		

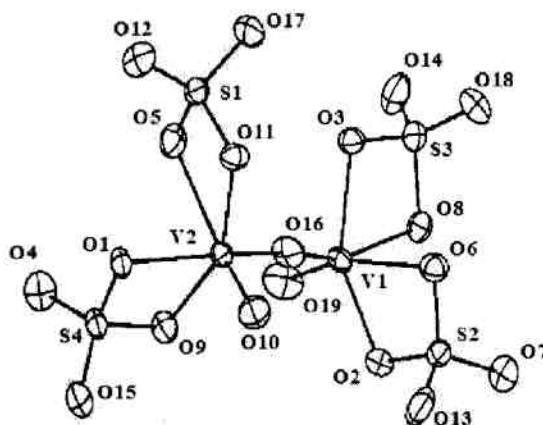


Рис. 6. Структура комплексного иона $[\text{V}_2\text{O}_3(\text{SO}_4)_4]^{4-}$

Работа выполнена в рамках программы фундаментальных исследований ОХНМ РАН "Теоретическое и экспериментальное изучение природы химической связи и механизмов важнейших химических реакций и процессов".

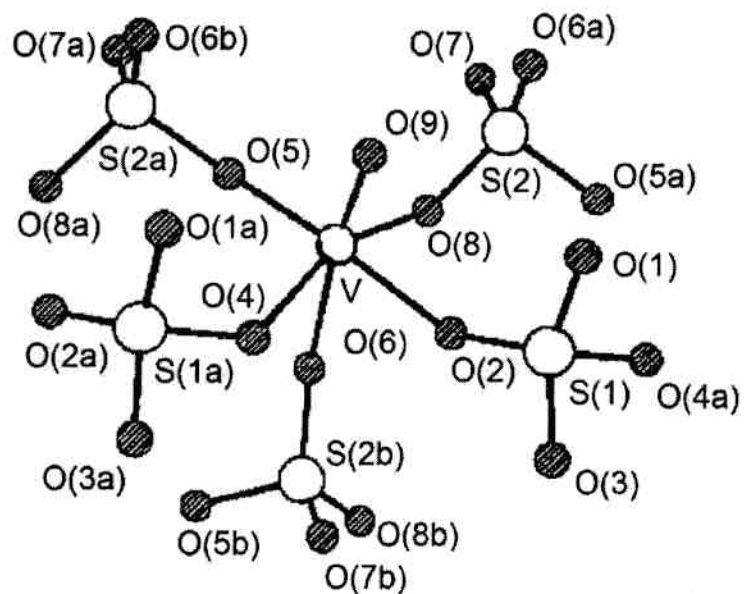


Рис. 7. Фрагмент кристаллической структуры $MVO(SO_4)_2$

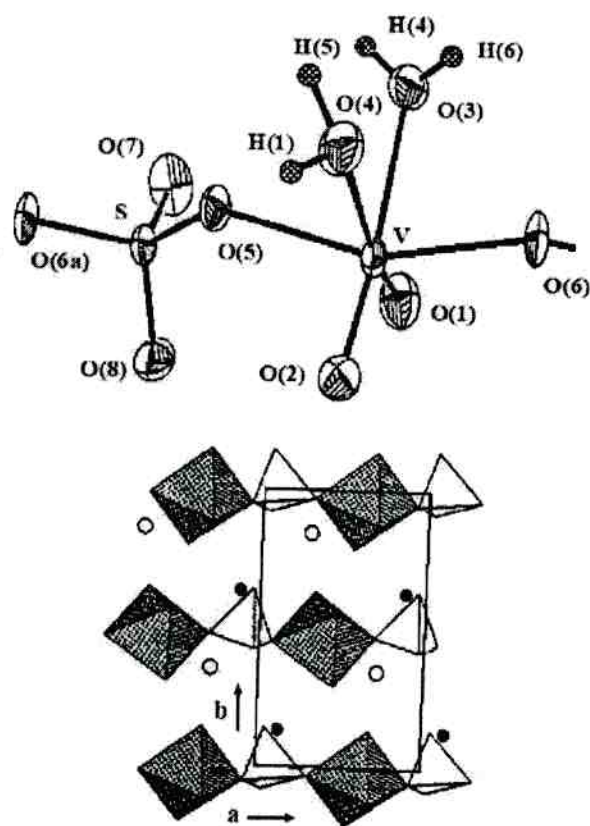


Рис. 8. Фрагмент цепочечной структуры $K[VO_2(SO_4)(H_2O)_2] \cdot H_2O$

ЛИТЕРАТУРА

1. Красильников В.Н. Оксосульфатованадаты и химическая природа активного компонента ванадиевых серноокислотных катализаторов. Дис. ... д-ра. хим. наук. ИХТТ УрО РАН. Екатеринбург. 2003. 333 с.
2. Красильников В.Н. Система $K_2O-V_2O_5-SO_3$ / Красильников В.Н., Глазырин М.П. // Журн. неорган. химии. 1982. Т. 27, № 10. С. 2659 – 2661.
3. Красильников В.Н. Синтез и свойства $MVO(SO_4)_2$ ($M = K, Rb, Cs$) / Красильников В.Н., Глазырин М.П., Ивакин А.А. // Журн. неорган. химии. 1984. Т. 29, № 1. С. 94 – 97.
4. Красильников В.Н. Синтез и свойства $MVO_2SO_4 \cdot 3H_2O$ ($M = K, Rb, Tl$) // Журн. неорган. химии. 1984. Т. 29, № 5. С. 1183 – 1185.
5. Красильников В.Н. Оксосульфатованадаты(V) таллия(I) // Журн. неорган. химии. 1985. Т. 30, № 10. С. 2633 – 2637.
6. Красильников В.Н. Оксосульфатованадаты(V) аммония // Журн. неорган. химии. 1989. Т. 34, № 7. С. 1748 – 1752.
7. Красильников В.Н. Фазовые отношения систем $M_2O-V_2O_5-SO_3$ ($M = Rb, Cs$) и свойства образующихся в них соединений // Журн. неорган. химии. 2007. Т. 52, № 3. С. 471 – 475.
8. Mastikhin V.M. ^{51}V -NMR Spectra of Vanadates and Oxosulfato-Vanadates of Alkali Metals / Mastikhin V.M., Lapina O.B., Krasil'nikov V.N., Ivakin A.A. // React. Kinet. Catal. Lett. 1984. V. 24, № 1-2. P. 119– 125.
9. Lapina O.B. ^{51}V Solids State NMR Studies of Vanadia Based Catalysts / Lapina O.B., Mastikhin V.M., Shubin A.A., Krasil'nikov V.N., Zamaraev K.I. // Progress in NMR Spectroscopy. 1992. V. 24. P. 457 - 525.
10. Enjalbert R. A Refinement of the Structure of V_2O_5 / Enjalbert R., Galy J.A // Acta. Cryst. C. 1986. V. 42. P. 1467 - 1469.
11. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М.: Мир. 1966. 411 С.
12. Richter K. -L. Hydrated Phases in the $V_2O_5-K_2O-SO_3-H_2O$ System. Preparation and Structure of $K[VO_2(SO_4)(H_2O)]$ and $K[VO_2(SO_4)(H_2O)_2] \cdot H_2O$ / Richter K.-L., Mattes R. // Inorg. Chem. 1991. V. 30. P. 4367 - 4369.
13. Richter K.-L. Darstellung, Ramanspektren und Kristallstrukturen von $V_2O_3(SO_4)_2$, $K[VO(SO_4)_2]$ und $NH_4[VO(SO_4)_2]$ / Richter K.-L., Mattes R. // Z. anorg. allg. Chem. 1992. B. 611. S. 158 - 164.
14. Nielsen K. Crystal Structure of $Cs_4(VO)_2O(SO_4)_4$ / Nielsen K., Fehrmann R., Eriksen K.M. // Inorg. Chem. 1993. V. 32. P. 4825 - 4828.
15. Rasmussen S.B. Crystal Structure and Spectroscopic Properties of $CsVO_2SO_4$ / Rasmussen S.B., Boghosian S., Nielsen K., Fehrmann R. // Inorg. Chem. 2004. V. 43. P. 3697 - 3701.

FEATURES OF STRUCTURE OF THE NEAR AND DISTANT ORDER IN OXOSULFATEVANADATES(V) ALKALINE ELEMENTS, THALLIUM(I) AND AMMONIUM ACCORDING TO VIBRATIONAL SPECTROSCOPY, NMR⁵¹V AND THE STRUCTURAL ANALYSIS

*V.N. Krasil'nikov, *V.K. Slepukhin, I.V. Baklanova, L.A. Perelyaeva*

Methods of oscillatory spectroscopy, ЯМР ^{51}V and the structural analysis are investigated oxosulfatevanadates(V) alkaline elements, thallium(I) and ammonium: $M_3VO_2(SO_4)_2$ ($M = K, Rb, Cs$), MVO_2SO_4 ($M = K, Rb, Cs, Tl$), $M_4V_2O_3(SO_4)_4$ ($M = K, Rb, Cs$), $MVO(SO_4)_2$ ($M = K, Rb, Cs, Tl, NH_4$) и $M[VO_2(SO_4)(H_2O)_2] \cdot H_2O$ (K, Rb, Tl, NH_4).

Keywords: vanadium sulfur acid catalyst, oxosulfatevanadates, vibration spectroscopy, nuclear magnetic resonance, structural analyze.