

УДК 546.881'22'21

СИНТЕЗ И СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ СТЕКОЛ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ В СИСТЕМЕ $K_2O-V_2O_5-V_2O_4-SO_3$ **В.Н. Красильников, *В.К. Слепухин**

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

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

Поступила в редакцию 31 октября 2007 г.

Методом быстрого охлаждения расплавов осуществлен синтез стекол системы $K_2O-V_2O_5-V_2O_4-SO_3$, исследованы их физико-химические свойства. Определена область стеклообразования в трехкомпонентной частной системе $K_2O-V_2O_5-SO_3$. С использованием методов ИК-спектроскопии, электронной спектроскопии поглощения и электронного парамагнитного резонанса оценен тип ближнего порядка основных элементов структуры стекол. Высказано предположение о подобии структуры ближнего порядка ванадия и серы в стекле и в соответствующем ему по составу расплаве.

Ключевые слова: оксиды ванадия, сульфаты калия, стекла, колебательные и электронные спектры поглощения, электронный парамагнитный резонанс.

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 и 6 изобретений.

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.

В рабочем состоянии активный компонент ванадиевых серноокислотных катализаторов представляет собой расплав на основе сульфатов калия и оксидов ванадия, то есть вписывается по составу в рамки системы $K_2O-V_2O_5-V_2O_4-SO_3$, расплавы которой в области существования оксосульфатованадатов калия комплексных соединений, включающих оксованадиевые группы VO_2^+ , $V_2O_3^{4+}$, VO^{3+} , $V_2O_3^{3+}$, VO^{2+} и сульфатогруппы SO_4^{2-} и $S_2O_7^{2-}$, склонны к переохлаждению и стеклообразованию [1, 2]. Исследование структуры и свойств этих расплавов осложнено их низкой термической устойчивостью и химической агрессивностью. Вместе с тем, информацию о структуре расплава можно получить, на основании данных исследования стекол, поскольку при мгновенном охлаждении стеклообразующего расплава в стекле фиксируется ("замораживается") ближний порядок вещества, характерный для него в расплавленном состоянии [3]. Следовательно, изучение свойств и структуры стекол системы $K_2O-V_2O_5-V_2O_4-SO_3$ позволит судить об изменении структуры ближайшего окружения атома ванадия, формирующего полианион или комплексный ион, и об изменении локальной симметрии различных атомных групп при переходе кристаллического активного компонента в расплавленное состояние. Целью настоящей работы явилось изучение структуры и свойств стекол частной системы $K_2SO_4-K_2S_2O_7-V_2O_5-V_2O_4$, в достаточной мере отражающей состав активного компонента работающего катализатора [1, 4].

Синтез стекол на основе оксида ванадия(V) осуществляли путем сплавления и выдержки в течение одного часа при $500^\circ C$ смесей K_2SO_4 , $K_2S_2O_7$ и V_2O_5 в запаянных на воздухе кварцевых ампулах с последующим закаливанием расплавов в холодной воде [1, 5]. Смеси K_2SO_4 , $K_2S_2O_7$, V_2O_5 и V_2O_4 сплавляли в кварцевых ампулах, запаянных в атмосфере аргона [1, 6]. Микроскопический анализ образцов проводили с помощью поляризационного микроскопа ПОЛАМ С-112 в проходящем

желтом свете ($\lambda = 589$ мкм) с использованием техники оптикоиммерсионного контроля. Показатели преломления стандартных иммерсионных жидкостей измеряли на рефрактометре ИРФ-22 с точностью ± 0.0005 . ИК спектры индивидуальных фаз и стекол снимали на спектрофотометре Specord 75 IR в частотном диапазоне 4000-400 см^{-1} , электронные спектры поглощения – на спектрофотометре Specord UV VIS в диапазоне 40000-12000 см^{-1} ; образцы для съемок готовили в виде суспензий в вазелиновом масле. Спектры ЭПР порошков записывали на радиоспектрометрах PE 1301 и серии BRUKER при комнатной температуре и частоте 9.71 ГГц. В качестве стандарта использовали систему $\text{Mn}^{2+}/\text{MgO}$ ($g = 2.0015$, $\Delta H = 429$ Гс). Кривые ДТА были записаны на дериватографе Q-1500D при скорости нагревания образцов 10 град/мин. Химический анализ проводили с использованием стандартных методик. Условия проведения экспериментов и хранения образцов исключали или минимизировали влияние атмосферной влаги.

На рис. 1 представлен фрагмент системы $\text{K}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_5-\text{SO}_3$, включающий область стеклообразования, ограниченную пунктирной линией. В эту область входят оксосульфатованадаты калия(V): $\text{K}_3\text{VO}_2(\text{SO}_4)_2$ (1), $\text{K}_2\text{V}_2\text{O}_3(\text{SO}_4)_4$ (3), $\text{K}_3\text{VO}(\text{SO}_4)_3$ (4), которые достаточно легко образуют стекла соответствующих составов. За пределами области располагаются KVO_2SO_4 (2) и $\text{KVO}(\text{SO}_4)_2$ (5), разлагающиеся при нагревании с выделением триоксида серы [1]. Из данных микроскопического анализа следует, что окраска и показатели преломления стекол в исследованной области стеклообразования системы $\text{K}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_5-\text{SO}_3$ зависят от содержания в них оксида ванадия(V) и связанного триоксида серы. Например, увеличение концентрации V_2O_5 в стекле состава $x\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7 \cdot (1-x)\text{V}_2\text{O}_5$ является причиной перехода светло-желтой окраски ($x \approx 0.90$) в зеленовато-бурую ($x \geq 0.60$) и соответствующего увеличения показателей преломления (таблица). Зеленватый оттенок стекла приобретают вследствие восстановления части ванадия до четырехвалентного состояния, о чем свидетельствуют данные химического анализа (таблица) и ЭПР (рис. 2).

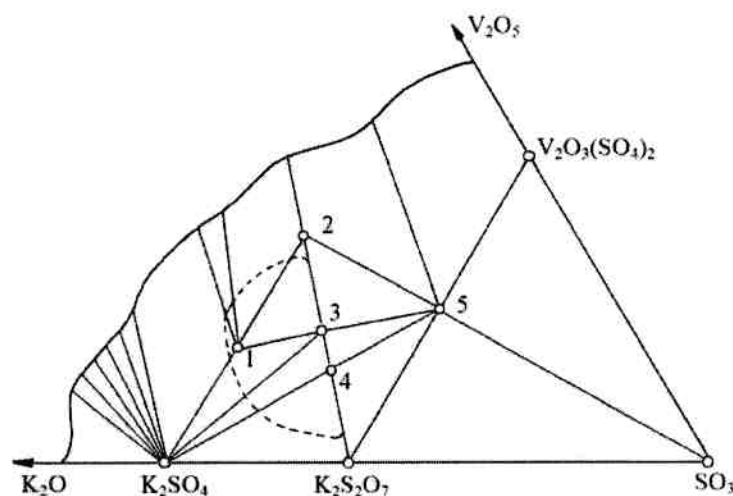


Рис. 1. Область стеклообразования в системе $\text{K}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_5-\text{SO}_3$ (выделена пунктиром): 1 - $\text{K}_3\text{VO}_2(\text{SO}_4)_2$, 2 - KVO_2SO_4 , 3 - $\text{K}_4\text{V}_2\text{O}_3(\text{SO}_4)_4$, 4 - $\text{K}_3\text{VO}(\text{SO}_4)_3$, 5 - $\text{KVO}(\text{SO}_4)_2$

Таблица

Данные химического анализа и показатели преломления стекол состава $x\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7 \cdot (1-x)\text{V}_2\text{O}_5$

x	$V_{\text{общ}}, \%$	$V^{4+}, \%$	$V^{5+}, \%$	V^{4+}/V^{5+}	N_D
0.90	4.13	0.32	3.80	0.084	1.502
0.85	6.28	0.49	5.79	0.085	1.526
0.80	8.50	0.71	7.79	0.091	1.554
0.75	10.80	1.22	9.58	0.127	1.586
0.70	13.10	2.02	11.08	0.182	1.622
0.65	16.08	2.90	13.18	0.220	1.646

Спектры ЭПР стекол состава $xK_2S_2O_7 \cdot (1-x)V_2O_5$ являются типичными для иона ванадила (VO^{2+}) в стекле [7-9] и имеют следующие параметры сверхтонкой структуры: $g_{\parallel} = 1.898$, $g_{\perp} = 1.982$, $A_{\parallel} = 230$ Гс, $A_{\perp} = 80$ Гс ($g_o = 1.954$, $a_o = 130$ Гс).

С ростом содержания в стеклах оксида ванадия(V) интенсивность линий сверхтонкой структуры (СТС) в спектрах ЭПР возрастает (рис. 2), чему соответствует увеличение степени восстановления ванадия (таблица). Некоторое уширение линий и смазывание сверхтонкой структуры в спектрах ЭПР стекол с $x = 0.75$ и 0.65 обусловлено, по-видимому, обменным взаимодействием между парамагнитными центрами или обменом электроном в системе $V^{4+}-O-V^{5+}$ ($3d^1-3d^0$) [10, 11]. По мере уменьшения концентрации связанного триоксида серы стекла осветляются и приобретают более интенсивную зеленую окраску, что является следствием более высокой степени восстановления ванадия, при этом, показатели преломления стекол уменьшаются. Для стекол исходного состава $3K_2S_2O_7 \cdot (3-x)K_2SO_4 \cdot V_2O_5$ (при $x = 3$ и 1) получены следующие результаты:

$3K_2S_2O_7 \cdot V_2O_5 - N_D = 1.586$, $V^{4+} - 1.22$ мас. % (цвет темно-желтый);

$K_2S_2O_7 \cdot 2K_2SO_4 \cdot V_2O_5 - N_D = 1.530$, $V^{4+} - 2.96$ мас. % (цвет светло-зеленый).

В спектрах ЭПР стекол состава $3K_2S_2O_7 \cdot (3-x)K_2SO_4 \cdot V_2O_5$ ($1 \leq x \leq 3$) также наблюдается увеличение интенсивности линий СТС, но их форма и ширина практически не изменяются. Окраска перетертых стекол меняется от почти бесцветной (светло-зеленой) до темно-желтой.

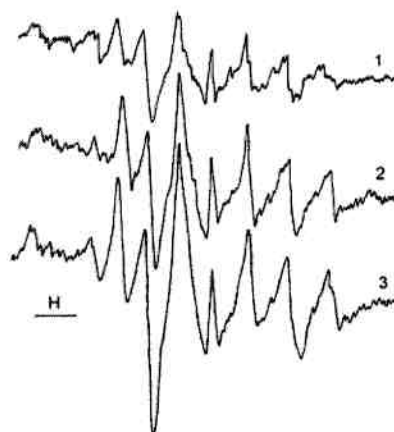


Рис. 2. Спектры ЭПР стекол состава $xK_2S_2O_7 \cdot (1-x)V_2O_5$; 1 - $x = 0.1$, 2 - 0.25 , 3 - 0.35

ИК спектры кристаллических оксосульфатованадатов(V) калия и стекол тех же составов имеют (рис. 3) довольно значительное сходство. Отличие связано главным образом со слабой разрешенностью полос в ИК спектрах стекол. Частота асимметричных валентных колебаний сульфатогруппы $\nu_3(SO_4)$ в ИК спектре стекла состава $K_2S_2O_7 \cdot 2K_2SO_4 \cdot V_2O_5$ или $K_3VO_2(SO_4)_2$ проявляется в виде очень широкой полосы с плечом при 1250 , 1170 и 1140 cm^{-1} , а также довольно узкой интенсивной полосы 1037 cm^{-1} .

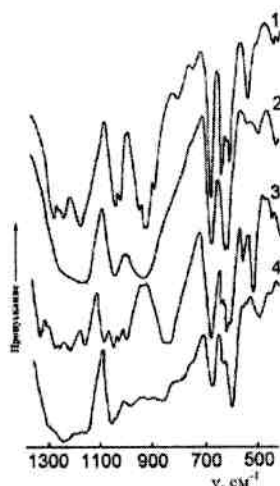
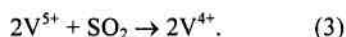
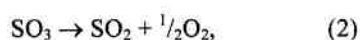


Рис. 3. ИК спектры $K_3VO_2(SO_4)_2$ (1 - кристаллический, 2 - стеклообразный) и $K_3VO(SO_4)_3$ (3 - кристаллический, 4 - стеклообразный)

В области частот деформационных колебаний наблюдаются интенсивные хорошо разрешенные полосы 667, 660, 613, 600 см^{-1} и слабая полоса 415 см^{-1} , относящиеся к асимметричным и симметричным колебаниям иона SO_4^{2-} соответственно. Валентным колебаниям концевых связей V-O отвечает широкая очень интенсивная полоса с максимумом поглощения при 933 см^{-1} . Подобным же образом можно охарактеризовать ИК спектр стекла состава $3\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7 \cdot \text{V}_2\text{O}_5$ или $\text{K}_3\text{VO}(\text{SO}_4)_3$. Высокое сходство ИК спектров кристаллических и стеклообразных оксосульфатованадатов(V) калия указывает на незначительное изменение структуры ближнего порядка при переходе кристаллического вещества в стекло. Аналогичный вывод следует из данных ЯМР ^{51}V [12]. ИК спектры стекол оксосульфатованадатов(V) рубидия и цезия также мало отличаются от спектров этих же соединений, находящихся в кристаллическом состоянии.

Склонность к самопроизвольному восстановлению ванадия(V) в расплаве при синтезе стекол понижается в ряду $\text{Na} - \text{K} - \text{Rb} - \text{Cs}$ [1], что согласуется с соответствующим понижением их промотирующего влияния на процесс каталитического окисления диоксида серы [13]. Причину восстановления ванадия в расплавах можно понять, приняв во внимание реализацию следующих процессов:



Диоксид серы, выделяющийся в соответствии с реакцией (2), восстанавливает ванадий(V) и этот процесс для закрытой системы становится необратимым при несоразмерно малой скорости окисления ванадия(IV) в расплаве [13].

Замещение части ванадия(V) в структуре стекла состава $3\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7 \cdot \text{V}_2\text{O}_5$ на ванадий(IV) не приводит к существенному изменению ИК спектров, но сильно сказывается на характере спектров ЭПР. При малых значениях x спектры ЭПР стекол состава $3\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7 \cdot (1-x)\text{V}_2\text{O}_5 \cdot x\text{V}_2\text{O}_4$ обнаруживают четкую сверхтонкую структуру, обусловленную взаимодействием 3d-электрона с магнитным моментом ядра ^{51}V ($I = 7/2$) [14]. По мере увеличения x линии в спектрах ЭПР уширяются и затем сливаются в одну широкую линию, которая при еще больших концентрациях ванадия(IV) сужается (рис. 4). Наблюдаемую закономерность можно объяснить проявлением эффекта обменного уширения-сужения линий СТС. Параметры обменносуженной линии ($g = 1.967$, $\Delta H = 58$ Гс) близки параметрам спектров ЭПР $\text{K}_2\text{VO}(\text{SO}_4)_2$, $\text{K}_5\text{V}_2\text{O}_3(\text{SO}_4)_4$ и $\text{K}_3\text{V}_2\text{O}_3(\text{SO}_4)_3$. Введение в стекло четырехвалентного ванадия вызывает понижение показателей преломления от 1.586 ($x = 0$) до 1.564 ($x = 0.5$), причем составам с $x = 0$ и $x = 0.1$ соответствуют одинаковые значения показателей преломления ($N_D = 1.586$), то есть количество ванадия(IV), образовавшегося при самопроизвольном восстановлении ванадия(V) в расплаве исходного состава $3\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7 \cdot \text{V}_2\text{O}_5$, согласуется с величиной x в формуле $3\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7 \cdot (1-x)\text{V}_2\text{O}_5 \cdot x\text{V}_2\text{O}_4$, равной или близкой 0.1.

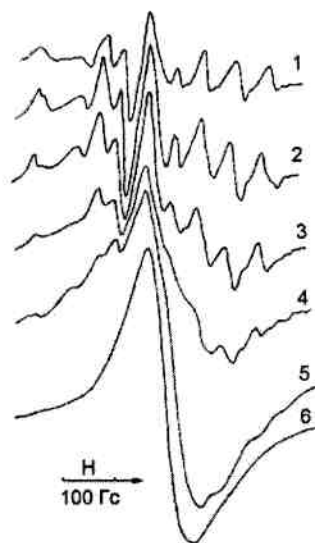
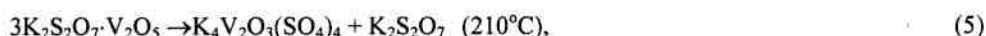
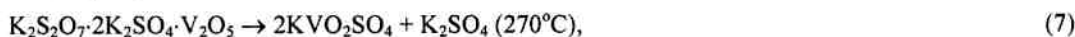
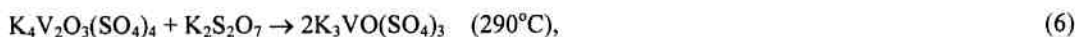


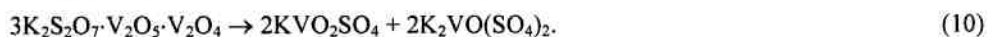
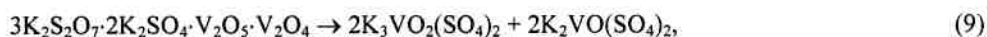
Рис. 4. Спектры ЭПР стекол состава $3\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7 \cdot (1-x)\text{V}_2\text{O}_5 \cdot x\text{V}_2\text{O}_4$: 1 – $x = 0.0$, 2 – 0.10, 3 – 0.20, 4 – 0.30, 5 – 0.40, 6 – 0.50

По данным ДТА кристаллизация стекол системы $\text{K}_2\text{O} - \text{V}_2\text{O}_5 - \text{SO}_3$ происходит в температурном интервале 195-320 $^{\circ}\text{C}$ с образованием оксосульфатованадатов(V) калия:





При кристаллизации стекол системы $\text{K}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_5-\text{V}_2\text{O}_4-\text{SO}_3$ образуются смеси соединений ванадия(V) и ванадия(IV), в частности:



Кристаллизация первого стекла (реакция 9) идет при температуре около 215°C , второго (реакция 10) – при 300°C . Отжиг первичных продуктов кристаллизации с повышением температуры приводит к образованию кристаллических оксосульфатованадатов(IV, V) калия $\text{K}_5\text{V}_2\text{O}_3(\text{SO}_4)_4$ и $\text{K}_3\text{V}_2\text{O}_3(\text{SO}_4)_3$ [1, 6].

Так как расплавы системы $\text{K}_2\text{SO}_4-\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7-\text{V}_2\text{O}_4$ не склонны к стеклообразованию [1], то вхождение ванадия (IV) в стекло связано, по-видимому, с образованием мостиков $\text{V}^{5+}-\text{O}-\text{V}^{4+}$. Это предположение подтверждается отчасти высоким сходством ИК спектров кристаллических и стеклообразных оксосульфатованадатов(IV, V) калия. К примеру, ИК спектр стекла состава $2\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7 \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{V}_2\text{O}_4 = 2\text{K}_5\text{V}_2\text{O}_3(\text{SO}_4)_4$ отличается от спектра кристаллического образца того же состава (рис. 5) лишь более слабым расщеплением полос, отвечающих частотам колебаний основных фрагментов структуры ближнего порядка. Кроме того, было установлено, что ванадий(IV) способен заместить в структуре стекла не более половины пятивалентного ванадия, то есть соотношение $\text{V}^{4+}/\text{V}^{5+}$ не может быть больше единицы. По данным ЯМР ^{51}V [12] в стеклах системы $\text{K}_2\text{SO}_4-\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7-\text{V}_2\text{O}_5-\text{V}_2\text{O}_4$ ванадий(V) имеет октаэдрическое окружение, следовательно, ионы V^{5+} и V^{4+} могут занимать в структуре стекла если не эквивалентные, то довольно близкие позиции. С другой стороны, при увеличении общей концентрации ванадия возможно формирование структурного каркаса стекла за счет соединения октаэдров $\text{V}^{\text{IV}}\text{O}_6$ и $\text{V}^{\text{V}}\text{O}_6$ посредством мостиковых сульфатогрупп.

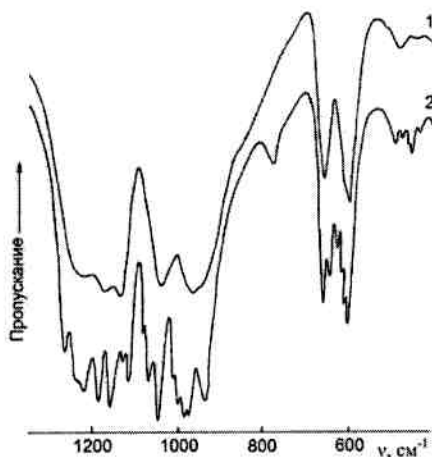


Рис. 5. ИК спектры стеклообразного (1) и кристаллического (2) $\text{K}_5\text{V}_2\text{O}_3(\text{SO}_4)_4$

В электронных спектрах поглощения рассматриваемых стекол присутствуют полосы с максимумами при 16960 и 13820 см^{-1} , положение которых мало зависит от состава стекла и совпадает с положением максимумов в спектрах кристаллических оксосульфатованадатов(V, IV) калия $\text{K}_5\text{V}_2\text{O}_3(\text{SO}_4)_4$ и $\text{K}_3\text{V}_2\text{O}_3(\text{SO}_4)_3$ [1, 2]. В электронных спектрах поглощения оксосульфатованадатов(IV) калия $\text{K}_2(\text{VO})_2(\text{SO}_4)_3$ и $\text{K}_2\text{VO}(\text{SO}_4)_2$ наблюдаются максимумы при 14240 и 13760 , 12320 см^{-1} соответственно. Увеличение концентрации четырехвалентного ванадия в стеклах состава $3\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7 \cdot (1-x)\text{V}_2\text{O}_5 \cdot x\text{V}_2\text{O}_4$ приводит к закономерному росту интенсивности линий в их электронных спектрах поглощения (рис. 6).

Присутствие четырехвалентного ванадия в активном компоненте работающих катализаторов соединений было установлено методом спектроскопии ЭПР с помощью радиоспектрометра, оборудованного специальным устройством, позволявшим снимать спектры в ходе реакции окисления диоксида серы при различных температурах и составах газовой реакционной смеси [7-9]. В зависимости от температуры и концентрации диоксида серы в газовой реакционной смеси форма линий в спектрах ЭПР катализаторов изменялась от одиночной (высокие концентрации диоксида серы и низкие температуры) до линии СТС (малые концентрации диоксида серы и высокие температуры). В спектрах ЭПР катализаторов,

находившихся в промежуточных условиях, наблюдались линии обеих типов. Параметры и форма спектров были отнесены к разбавленным (СТС - восемь линий) и концентрированным (синглет) растворам комплексов ванадила VO^{2+} в расплаве активного компонента [7-9]. Авторам работы [15] удалось записать спектры ЭПР катализатора ($\text{Cs/V} = 3$), находящегося в токе предварительно конвертированной (на 95 %) газовой реакционной смеси, включающие 10 (356 °C), 12 (379 °C) и 15 линий СТС (401 °C), что наталкивает на мысль о возможности образования в расплаве активного компонента комплексов ванадия смешанной валентности, содержащих оксокацион типа $\text{V}_2\text{O}_3^{3+}$, в котором 3d-электрон делокализован. При более высоких температурах в спектре ЭПР катализатора наблюдалось смазывание сверхтонкой структуры (417 °C) и сильное уширение линии (450 °C).

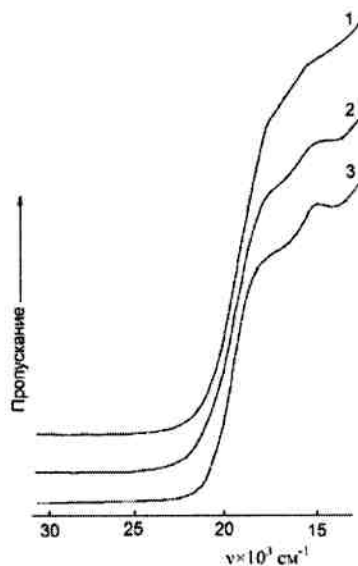


Рис. 6. Электронные спектры (UV VIS) поглощения стекол состава $3\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7 \cdot (1-x)\text{V}_2\text{O}_5 \cdot x\text{V}_2\text{O}_4$: 1 – $x = 0.10$, 2 – 0.20 , 3 – 0.30

Таким образом, из совокупности данных проведенного спектроскопического исследования стекол системы $\text{K}_2\text{SO}_4\text{-K}_2\text{S}_2\text{O}_7\text{-V}_2\text{O}_5\text{-V}_2\text{O}_4$ можно заключить, о сохранении у них структуры ближнего порядка, характерной для кристаллических оксосульфатованадатов калия. Кроме того, в структуре стекол с высоким содержанием ванадия вполне вероятно присутствие мостиковых групп $\text{V}^{3+}\text{-O-V}^{4+}$, близких по природе мостикам в комплексных соединениях ванадия смешанной валентности, содержащих оксокацион $\text{V}_2\text{O}_3^{3+}$. Это, в свою очередь, дает основание предположить возможность образования подобных комплексов в соответствующих расплавах, являющихся активным компонентом ванадиевых серноокислотных катализаторов.

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. / Фазовые отношения в системе $\text{K}_2\text{O-V}_2\text{O}_5\text{-V}_2\text{O}_4\text{-SO}_3$ в области высоких концентраций триоксида серы. Красильников В.Н., Бамбуров В.Г. // Доклады АН. 2007. Т. 416, № 5. С. 633-636.
3. Роусон Г. Неорганические стеклообразующие системы. М.: Мир. 1970. 312 с.
4. Hatem G. / SO_2 Oxidation Catalyst Model Systems Characterized by Thermal Methods Hatem G., Eriksen K.M., Gaune-Escard M., Fehrmann R. // Topics in Catalysis. 2002. V. 19, № 3-4. P. 323-331.
5. Слепухин В.К. / Спектроскопическое исследование стекол системы $\text{K}_2\text{O - V}_2\text{O}_5\text{-SO}_3$ Слепухин В.К., Красильников В.Н. // Спектроскопические методы исследования твердого тела. Свердловск: УрО АН СССР. 1989. С. 21-24.
6. Красильников В.Н. / Спектры поглощения и ЭПР стекол системы $\text{K}_2\text{SO}_4\text{-K}_2\text{S}_2\text{O}_7\text{-V}_2\text{O}_5\text{-V}_2\text{O}_4$. Красильников В.Н., Слепухин В.К. // Спектроскопические методы исследования твердого тела. Свердловск: УрО АН СССР. 1989. С. 25-28.
7. Мастихин В.М. / Исследование сверхтонкой структуры спектров ЭПР ванадиевого катализатора окисления SO_2 . Мастихин В.М., Зюлковски Я., Полякова Г.М. // Теоретическая и экспериментальная химия. 1969. Т. 5, № 5. С. 705-709.
8. Мастихин В.М. / Исследование ванадиевых катализаторов окисления двуокиси серы методом ЭПР. Мастихин В.М., Полякова Г.М., Зюлковски Я., Боресков Г.К. // Кинетика и катализ. 1970. Т. 11, № 6. С. 1463-1468.

9. Чижанов С.А. / ЭПР исследование активного компонента ванадиевого катализатора окисления SO_2 . Чижанов С.А., Тимошенко В.И. // Кинетика и катализ. 1988. Т. 29, № 2. С. 406-411.
10. Babonneau F. / Spectroscopic Study of Mixed Valence Complexes Between V^{IV} and V^{V} . Babonneau F., Sanchez C., Livage J. // *Now. J. Chem.* 1982. V. 6. P. 353-357.
11. Nishizawa M. / A Mixed Valence Binuclear Complex of Vanadium (IV) and Vanadium (V). X-Ray Crystal Structure of $(\text{NH}_4)_3[\text{V}_2\text{O}_3(\text{nitrotriacetate})_2]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Nishizawa M., Hirotsu K., Saito K. // *J. C. S. Chem. Comm.* 1979. № 16. P. 707-708.
12. Lapina O.B. / ^{51}V Solid 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.
13. Tandy J.H. / The Role of Alkali Sulphates in Vanadium Catalysts for Sulphur Dioxide Oxidation. // *J. Appl. Chem.* 1956. V. 6, № 2. P. 67-74.
14. Куска Х. ЭПР комплексов переходных металлов: Пер. с англ. / Куска Х., Роджерс. М. М: Мир. 1970. 219 с.
15. Doering F.J. / Investigation of the SO_2 Oxidation Rate Limiting Factors for K/V and Cs/V Catalysts at Low Temperatures. Doering F.J., Yuen H.K., Berger P.A., Unland M.L. // *J. Catal.* 1987. V. 104, № 1. P. 186-201.

SYNTHESIS AND SPECTRAL ANALYSIS OF THE GLASSES FORMED IN SYSTEM $\text{K}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_5-\text{V}_2\text{O}_4-\text{SO}_3$

*V.N. Krasil'nikov, *V.K. Slepukhin*

Glasses of system $\text{K}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_5-\text{V}_2\text{O}_4-\text{SO}_3$ by fast cooling of the fused samples were synthesized; the area glass formation in private system $\text{K}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_5-\text{SO}_3$ is established. Physical and chemical properties of glasses are investigated by methods of the DTA and spectral analysis: oscillatory (IR) and electronic (UV VIS) spectroscopy of absorption, electronic paramagnetic resonance. High similarity of structure of the near order in glasses and crystal potassium oxosulfatevanadates is revealed. Presence of identical structural fragments in these glasses and in appropriate to it molten fluid is assumed.

Keywords: vanadium sulfur acid catalyst, oxosulfatevanadates, sulfate vanadates glasses, vibration and electronic spectroscopy, electronic paramagnetic resonance, thermal analyze.