

Курсовая работа по неорганической химии на тему

Синтез ванадилфосфатов состава $M_2^I M^{II} VO(PO_4)_2$

$(M^I = Na, K; M^{II} = Ca, Sr)$

и их рентгенографическое исследование.

1. Введение

Сложные оксиды ванадия в промежуточных степенях окисления привлекают внимание учёных по нескольким причинам: с одной стороны, эти соединения находят практическое применение, с другой – представляют интерес для фундаментальных научных исследований. Практическое использование связано с каталитическими свойствами; кроме этого, относительная лёгкость переходов между различными степенями окисления обуславливает возможность применения во вторичных источниках тока.

Кристаллохимия оксидных соединений ванадия чрезвычайно разнообразна, поэтому возможно получение большого числа новых соединений с необычными структурами – в частности, магнитно низкоразмерными. Магнитная низкоразмерность означает наличие в структуре цепей или слоёв, образованных полиэдрами с магнитными катионами. Эти цепи или слои могут быть изолированы или отделены друг от друга ионами, не участвующими в магнитном взаимодействии, поэтому и говорят о магнитной, а не обычной – «геометрической» - низкоразмерности. Именно такие структуры будем в дальнейшем называть низкоразмерными.

В случае сложных оксидов ванадия магнитным катионом является V^{+4} , имеющий электронную конфигурацию $3d^1$. Наличие этого катиона обуславливает парамагнитные свойства, а также возможные ферромагнитные или антиферромагнитные переходы. Изучение таких переходов, особенно в низкоразмерных системах, представляет интерес для фундаментальных исследований в области природы обменных взаимодействий.

Фосфор является аналогом ванадия по V группе периодической системы, поэтому довольно часто тетраэдрические фосфатные группировки замещают ванадатные, не вызывая значительных изменений в структуре. Возможность такого замещения позволяет синтезировать ряд новых соединений и глубже изучить природу обменного взаимодействия, заменяя группы VO_4 на тетраэдры PO_4 .

Целью настоящей работы является синтез соединений в системе $M_2^I M^{II} VO(PO_4)_2$ (M^I – катион щелочного, а M^{II} – щелочноземельного металлов) и их рентгенографическое исследование.

2. Литературный обзор

2.1 Кристаллохимия оксидных соединений ванадия

Для изучения строения оксидных соединений ванадия удобно применить представление о полиэдрической структуре. Согласно такому представлению рассматриваются координационные полиэдры атомов ванадия VO_n , которые могут быть изолированы друг от друга или формировать определённые группы. Такие группы обычно объединяются в бесконечные цепи, слои или трёхмерный каркас; катионы металла располагаются в пустотах образующейся решётки. Данный подход удобен и для рассмотрения оксидных соединений фосфора – аналога ванадия по V группе периодической системы.

Координационные числа ванадия разнообразны; в соединениях с кислородом они принимают значения от 4 до 6, то есть возможны различные геометрические формы координационных полиэдров. Такими формами могут быть тетраэдр (координационное число (КЧ) = 4), квадратная пирамида и тригональная бипирамида (КЧ = 5), правильный или искажённый октаэдр (КЧ = 6) [1]. Зависимость формы полиэдра от степени окисления показана на рис. 2.1 – хорошо видно, что связи V-O в полиэдрах имеют различную длину; это позволяет выделить несколько типов связей.

2.1.1. Типы связей в координационных полиэдрах VO_n .

Связи в полиэдрах VO_n обычно разделяют на три группы – ванадильные, экваториальные и так называемые транс-связи [2]. Ванадильные связи коротки (1,55 – 1,75 Å) и являются кратными, поскольку в них присутствует π -составляющая, образующаяся при смещении электронной плотности от π -орбитали атома кислорода к π -орбитали ванадия. Помимо малой длины, кратность ванадильной связи подтверждается наличием полос поглощения в инфракрасном спектре соответствующих соединений для области $985 \pm 50 \text{ см}^{-1}$ [3]. Две ванадильные связи в полиэдре всегда находятся в цис-положении, что связано с большей площадью перекрытия электронных облаков для данной пространственной конфигурации [4].

Экваториальные связи располагаются в цис-положении по отношению к ванадильным. Они длиннее (1,8-2,1 Å) и не являются кратными; возникают при перекрытии $sp\sigma$ -гибридных орбиталей атома кислорода и $4s-3d_{z^2}, 4p_x, 4p_y, 3d_{x^2-y^2}$ орбиталей ванадия. Транс-связи располагаются в транс-положении по отношению к ванадильным, о чём и говорит их название. Это самые длинные связи в полиэдре (2,0-2,6 Å); они образуются благодаря перекрытию одной из орбиталей кислорода и 4d орбитали атома ванадия. Типы связей часто используют для систематизации координационных полиэд-

ров: конфигурация обозначается как $(m + n + p)$, где m – число ванадильных, n – экваториальных, p – транс-связей [2, 5].

2.1.2. Строение координационных полиэдров.

Тетраэдр VO_4 в оксидных соединениях обычно является более или менее правильным, а длины связей V-O составляют от 1.6 до 1.8 Å в зависимости от положения тетраэдра в решётке. Такой тип окружения характерен для V^{+5} и встречается в структурах большинства мета-, орто-, пиро- и поливанадатов. В смешанных фосфор-ванадиевых оксидах тетраэдр $V^{+5}O_4$ обычно искажается, приобретая конфигурацию $(2 + 2)$ [2, 5].

Квадратная пирамида. Здесь 4 связи с атомами кислорода, находящимися в плоскости основания, являются экваториальными (их длина – от 1,75 до 2,12 Å), а пятая – с аксиальным атомом кислорода – ванадильной (1,48 - 1,66 Å), что соответствует конфигурации $(1 + 4)$. В фосфатных соединениях иногда встречается конфигурация $(2 + 3)$ для полиэдра пятивалентного ванадия – это искажённая квадратная пирамида $(1 + 4)$, в которой одна из экваториальных связей заменена ванадильной. Разброс в длинах связей обусловлен не только положением полиэдра в решётке, но и различием в степени окисления центрального атома - связи в $V^{+4}O_5$ в среднем на 0,1 Å длиннее соответствующих связей в $V^{+5}O_5$ из-за уменьшения ионного радиуса V с увеличением степени окисления [2, 5].

Тригональная бипирамида. Связи здесь также неравноценны: три или четыре являются экваториальными (1,8-2,12 Å), а две или одна – ванадильными (1,48-1,75 Å), что отвечает конфигурациям $(2 + 3)$ и $(1 + 4)$ соответственно [2]. Короткие связи всегда находятся в цис-положении, причём наличие одной ванадильной связи характерно для структур органических соединений, а двух – для неорганических [1]. Тем не менее, в смешанных фосфор-ванадиевых оксидах встречаются тригональные бипирамиды $V^{+4}O_5$ с одной короткой связью [5].

Искажённый октаэдр может находиться в двух конфигурациях – $(1 + 4 + 1)$ и $(2 + 2 + 2)$. Первый тип образуется при добавлении атома кислорода к квадратной пирамиде $(1 + 4)$ напротив ванадильной связи. При этом положение атома ванадия практически не изменяется, а связь с шестым, добавленным атомом кислорода оказывается транс-связью (2,0-2,6 Å). Длины ванадильных и экваториальных связей составляют 1,48-1,74 Å и 1,86-2,16 Å соответственно [2]. Подобное искажение правильного октаэдра называется квадратно-пирамидальным [1] и обычно встречается в соединениях V^{+4} .

Октаэдр конфигурации $(2 + 2 + 2)$ образуется при добавлении атома кислорода к тригональной бипирамиде $(2 + 3)$ в экваториальной плоскости. В этом случае возника-

ют две экваториальные связи с аксиальными атомами кислорода (1,85-2,15 Å), две транс-связи в плоскости основания (2,15-2,6 Å), а ванадийские связи (1,56-1,75 Å) остаются без изменений. Такое искажение называют тригонально-бипирамидальным. Похожий тип координационного окружения может быть получен добавлением 2 атомов кислорода к искажённому тетраэдру (2 + 2), то есть путём тетраэдрического искажения правильного октаэдра. Полиэдры данной конфигурации встречаются в соединениях V^{+5} [1, 2].

Правильный октаэдр является типичным координационным полиэдром для кислородных соединений переходных металлов в низших степенях окисления. В данном случае он формирует структуры оксидных соединений ванадия в степени окисления, не превышающей +3. Все связи V-O в таком октаэдре равноценны, а их длина составляет от 1,88 до 2,18 Å [1].

Такие же полиэдры могут быть выделены в структурах соединений, содержащих ванадий в промежуточных степенях окисления. Например, формально рассчитанная степень окисления V в α - NaV_2O_5 равна +4,5; в структуре этого соединения могут быть выделены цепи квадратных пирамид VO_5 [1]. Здесь, однако, нельзя отделить пирамиды, содержащие атомы V^{+5} , поскольку полиэдры не упорядочены по степеням окисления. Чаще встречается другая ситуация: например, в структуре $Sr_2V_3O_9$ есть как октаэдры VO_6 , так и тетраэдры VO_4 ; в этом случае определение атомов V^{+5} (в тетраэдрах) и V^{+4} (в октаэдрах) однозначно [6]. Таким образом, выделение координационных полиэдров универсально для всех оксидных соединений ванадия.

2.1.3. Группа V_3O_9 в оксидных соединениях ванадия

Отдельные полиэдры могут формировать цепи, слои или трёхмерные решётки. Возможны несколько типов соединений - через общие углы, рёбра или грани; при этом образуются самые разные группы полиэдров, подробный обзор которых дан в [1]. Мы же остановимся на частном случае группы $[V_3O_9]^{-4}$, формирующей соединения, рассматриваемые в данной работе.

В кристаллах соединений, содержащих эту группу, на один полиэдр V^{+4} (квадратную пирамиду или искажённый октаэдр) приходится два тетраэдра $V^{+5}O_4$, что позволяет записать общую формулу группы как $[VO(VO_4)_2]^{-4}$. Образующиеся структуры обычно являются низкоразмерными и состоят из цепей полиэдров V^{+4} , связанных через тетраэдры $V^{+5}O_4$.

В системе $M_2V_3O_9$ синтезированы три соединения – M = Sr, Pb, Ba. Структура $Sr_2V_3O_9$ сформирована слоями, которые, в свою очередь, состоят из цепей искажённых

октаэдров $V^{+4}O_6$, связанных через общие аксиальные вершины. Атомы V^{+5} имеют тетраэдрическое кислородное окружение и занимают две различные кристаллографические позиции. Тетраэдры атомов $V(2)$ связывают октаэдры в цепи, а полиэдры $V(1)O_4$ – цепи в слои, как показано на рис. 2.2 [6]. Структура $Pb_2V_3O_9$ похожа на описанную выше, однако в ней существует триклинное искажение, обусловленное появлением двух различных кристаллографических позиций для катиона V^{+4} в искажённом октаэдре [7].

Структура $Ba_2V_3O_9$ существенно отличается от структуры $Sr_2V_3O_9$ – здесь имеются изолированные цепи, состоящие из искажённых октаэдров $V^{+4}O_6$, связанных через общие рёбра [8]. Тетраэдры $V^{+5}O_4$ связаны с октаэдрами через вершины и либо дополнительно соединяют октаэдры в цепи, либо «обрамляют» их, как это показано на рис. 2.3. Данные структуры являются низкоразмерными, поскольку отдельные слои (цепи в случае $Ba_2V_3O_9$) связаны только через катионы металлов, не участвующие в магнитном взаимодействии.

2.2. Кристаллохимия смешанных фосфор-ванадиевых оксидов

Уже отмечалось сходство между фосфором и ванадием – элементами V группы периодической системы. В кристаллохимическом плане это сходство выражается в близости координационных полиэдров $V^{+5}O_4$ и $P^{+5}O_4$ как базовых структурных элементов ванадатов и фосфатов соответственно. Такая близость обуславливает идентичность структур большинства фосфатов и соответствующих им ванадатов; например, ванадилфосфатов и ванадилванадатов.

Существует единственный координационный полиэдр P^{+5} в оксидных соединениях – тетраэдр PO_4 . Он, как и VO_4 , обычно является правильным или слабо искажённым; длины связей P-O изменяются в пределах 1,45-1,67 Å, а углы O-P-O – от 96^0 до 127^0 [9]. Таким образом, связи в этом тетраэдре несколько короче связей V-O в VO_4 из-за увеличения ионного радиуса вниз по группе, а углы при центральном атоме соответствуют слабому искажению, то есть сходства в структурах, включающих данные полиэдры, действительно возможны.

$Rb_2VO(P_2O_7)$ изоструктурен $Rb_2VO(V_2O_7)$; здесь пирофосфатная группа P_2O_7 , построенная из двух тетраэдров PO_4 , соединённых через общую вершину, находится на месте V_2O_7 , соединяя квадратные пирамиды $V^{+4}O_5$. Оба соединения имеют слоистую структуру [1, 10].

Похожая ситуация часто наблюдается и в случае ортофосфатов. Например, $Sr_2VO(PO_4)_2$ изоструктурен $Sr_2VO(VO_4)_2$, тетраэдры PO_4 занимают места тетраэдров VO_4 [11]. Тем не менее, замена ванадатной группы фосфатной иногда приводит к зна-

чительным изменениям в структуре. Характерным примером является $\text{Ba}_2\text{VO}(\text{PO}_4)_2$; кристаллы этого соединения построены из изолированных цепей квадратных пирамид V^{+4}O_5 , соединённых через два тетраэдра PO_4 (Рис. 2.4) [12]. Такая структура существенно отличается от структуры $\text{Ba}_2\text{VO}(\text{VO}_4)_2$ (см. 2.1.3). Рис. 1.4.

Для системы $\text{M}_2\text{VO}(\text{PO}_4)_2$ получен также ряд ванадилфосфатов, не имеющих ванадатных аналогов; это $\text{BaCaVO}(\text{PO}_4)_2$, а также смешанные оксиды, содержащие катионы щелочноземельного и переходного металлов, например $\text{SrZnVO}(\text{PO}_4)_2$ или $\text{BaZnVO}(\text{PO}_4)_2$. Большая часть этих оксидов имеет слоистую структуру; так, в $\text{BaCaVO}(\text{PO}_4)_2$ искажённые октаэдры V^{+4}O_6 (конфигурация (1 + 4 + 1)) связаны через общие рёбра. Образующиеся цепи соединяются тетраэдрами PO_4 , формируя слои [13]. Сравнение параметров решётки для некоторых ванадилфосфатов и ванадилванадатов приведено в таблице 1.

Таким образом, сходство в строении ванадилфосфатов и соответствующих им ванадилванадатов наблюдается достаточно часто. Структура соединений, содержащих группы V_3O_9 ($\text{VO}(\text{VO}_4)_2$) или VP_2O_9 ($\text{VO}(\text{PO}_4)_2$), обычно низкоразмерна.

Состав	Сингония	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$\alpha, ^\circ$	$\beta, ^\circ$	$\gamma, ^\circ$	Ref.
$\text{Sr}_2\text{VO}(\text{VO}_4)_2$	Монокл.	6,93	16,25	7,26		115,82		[6]
$\text{Sr}_2\text{VO}(\text{PO}_4)_2$	Монокл.	6,74	15,87	7,03		115,41		[11]
$\text{Pb}_2\text{V}_3\text{O}_9$	Трикл.	5,60	16,39	6,97	91,41	119,34	90,49	[7]
$\text{Rb}_2\text{VO}(\text{V}_2\text{O}_7)$	Тетраг.	8,92		5,55				[1]
$\text{Rb}_2\text{VO}(\text{P}_2\text{O}_7)$	Ромб.	7,10	9,17	12,80				[10]
$\text{Ba}_2\text{VO}(\text{VO}_4)_2$	Монокл.	9,30	5,97	8,12		113,96		[8]
$\text{Ba}_2\text{VO}(\text{PO}_4)_2$	Монокл.	9,47	5,44	16,97		101,65		[12]
$\text{SrZnVO}(\text{PO}_4)_2$	Ромб.	9,07	9,01	17,51				PDF-2
$\text{BaCaVO}(\text{PO}_4)_2$	Монокл.	7,30	7,05	14,46		101,43		[14]
$\text{BaZnVO}(\text{PO}_4)_2$	Ромб.	8,81	5,97	9,29				PDF-2

Таблица 2.1. Параметры решётки некоторых ванадилфосфатов и ванадилванадатов

2.3. Система $\text{M}_2^{\text{I}}\text{M}^{\text{II}}\text{VO}(\text{VO}_4)_2$

В данной системе до настоящего времени получены только два соединения, для которых $\text{M}^{\text{I}} = \text{Na}$, $\text{M}^{\text{II}} = \text{Ca}$, Sr . Первое – $\text{Na}_2\text{CaVO}(\text{VO}_4)_2$ – не было выделено в чистом

виде, поэтому его структура не определена [14].

Второе соединение содержит группу $[V_3O_9]^{-4}$, но в отличие от $Sr_2V_3O_9$ его структура является одномерной. Она сформирована цепями квадратных пирамид $V^{+4}O_5$, связанных через два тетраэдра VO_4 . Пирамиды имеют конфигурацию (1 + 4), положения аксиальных атомов кислорода (то есть направления ванадильных связей) одинаковы по цепи, но чередуются в соседних цепях. Как видно из рис. 2.5, пирамиды не имеют общих атомов кислорода [14].

Атомы металлов расположены между цепями: катионы Sr у оснований квадратных пирамид, а катионы Na – у их вершин. Различие в заряде катионов, а также в их размерах влечёт за собой искажение тетраэдров VO_4 и образование упорядоченной структуры, в которой изолированные цепи образуют слои [14].

Магнитные свойства $Na_2SrVO(VO_4)_2$ довольно необычны; при низких температурах проявляется слабый антиферромагнетизм, хотя непосредственная связь $V^{+4}-O-V^{+4}$ отсутствует. Это позволяет сделать вывод о возможности участия катионов V^{+5} в обменном взаимодействии [14].

2.4. Методы синтеза

Безводные ванадилфосфаты и ванадилванадаты получают по стандартной керамической методике; V^{+4} окисляется на воздухе, особенно при повышенной температуре, поэтому синтез проводят в динамическом вакууме или запаянной вакуумированной кварцевой ампуле. Температуры и продолжительности отжига варьируются в пределах $650-900^{\circ}C$ и 24-96 часов соответственно [5-8, 10-12].

В качестве реагентов используются пированадаты или пирофосфаты соответствующих металлов и VO_2 (или стехиометрическая смесь V_2O_3 и V_2O_5). Использование оксидов металлов (CaO, SrO, BaO) нецелесообразно, поскольку в их присутствии происходит преимущественное диспропорционирование VO_2 на V_2O_5 и V_2O_3 [5].

Пированадаты получают прокаливанием смеси карбоната необходимого металла и V_2O_5 на воздухе при $700-750^{\circ}C$, а пирофосфаты – отжигом карбоната металла с дигидрофосфатом аммония – $NH_4H_2PO_4$ – при тех же условиях [14]. В качестве фосфорсодержащего реагента можно также использовать P_2O_5 , что, однако, неудобно ввиду его высокой гигроскопичности.

2.5. Постановка задачи

Для соединений, содержащих группы $[VO(VO_4)_2]^{-4}$ и $[VO(PO_4)_2]^{-4}$, характерна низкоразмерная структура, причём соответствующие ванадилфосфаты и ванадилвана-

даты часто изоструктурны. Например, смешанный оксид $\text{Na}_2\text{SrVO}(\text{VO}_4)_2$ имеет одномерную цепочечную структуру. В связи с этим представляет интерес попытка синтеза новых соединений в системе $\text{M}_2^{\text{I}}\text{M}^{\text{II}}\text{VO}(\text{PO}_4)_2$ ($\text{M}^{\text{I}} = \text{Na}, \text{K}$, а $\text{M}^{\text{II}} = \text{Ca}, \text{Sr}$), которая позволит выявить влияние размера катионов на устойчивость данного структурного типа, а также влияние фосфатной группы PO_4 на магнитные свойства.

3. Экспериментальная часть

3.1. Методы исследования

Съёмку поликристаллических образцов для рентгенофазового анализа проводили при комнатной температуре в трёхкадровой фокусирующей камере-монокроматоре высокого разрешения FR-552 ($\text{CuK}\alpha_1$ -излучение). В качестве монокроматора использовали монокристалл кварца, изогнутый по Иогансону. К образцам добавляли германий ($a = 5,65074 \text{ \AA}$), линии которого применяли в качестве внутреннего стандарта при промере рентгенограмм. Смесь образца и порошка германия перетирали в агатовой ступке и наносили на подложку из кальки с помощью вазелинового масла, осушенного над гидроксидом калия.

Для промера рентгенограмм использовали компаратор ИЗА-2; промер производился с точностью $\pm 0,002$ мм, интенсивности линий оценивались визуально по столбальной шкале. Фазовый анализ проводили с использованием базы PDF-2; для расчёта рентгенограмм применяли оригинальный комплекс программ "Powder-2", а для индексирования – программу TREOR90 [15].

Съёмку поликристаллических образцов также проводили на дифрактометре STADI-P фирмы "Stoe", оснащённом гониометром "на прохождение" ($\text{CuK}\alpha_1$ -излучение, координатный детектор).

Для дифференциально-термического анализа использовали дериватограф STA449C "Saturn" фирмы NETZSCH. Измерения температурной зависимости магнитной восприимчивости полученных образцов проводили на магнитометре Quantum Design MPMS SQUID в интервале температур от 2 до 400 К в полях 0,01 Тл, 1 Тл и 5 Тл.

3.2. Исходные вещества и методы приготовления образцов

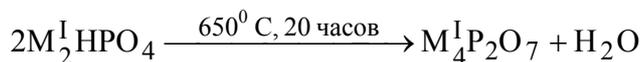
В качестве исходных веществ для синтезов использовали $\text{M}_4^I\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{M}_2^{\text{II}}\text{P}_2\text{O}_7$ и VO_2 ($\text{M}^I = \text{Na, K}$; $\text{M}^{\text{II}} = \text{Ca, Sr}$). Все они были получены на предварительных этапах работы из M_2^IHPO_4 , $\text{M}^{\text{II}}\text{CO}_3$, V_2O_5 и $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (чистота всех указанных веществ - ОСЧ). Перед приготовлением навесок карбонаты просушивали при 200°C в течение 24 часов. Чистоту полученных реагентов контролировали с помощью рентгенофазового анализа.

Все синтезы (кроме получения V_2O_3) проводили по стандартной керамической методике. Реагенты брали в стехиометрических соотношениях, необходимые количества отмеряли на аналитических весах с точностью $\pm 0,0002$ г при общей массе навески

0,5-1,5 г. Полученные смеси перетирали в агатовой ступке под слоем ацетона в течение 15-20 минут до полного высыхания ацетона. Навески помещали в корундовые тигли и отжигали в печах "Nabertherm", оснащённых автоматическими терморегуляторами.

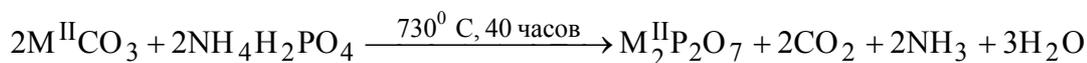
3.2.1. Синтез пирофосфатов $M_4^I P_2 O_7$ и $M_2^{II} P_2 O_7$.

Пирофосфаты щелочных металлов ($M_4^I P_2 O_7$) были получены прокаливанием соответствующих гидрофосфатов $M_2^I HPO_4$ в динамическом вакууме (10^{-2} мм рт. ст.):



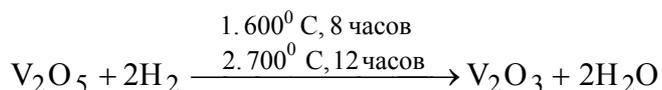
Отжиг проводили до достижения постоянного давления в системе.

Пирофосфаты щелочноземельных металлов ($M_2^{II} P_2 O_7$) получали на воздухе по твердофазной реакции между $M^{II} CO_3$ и $NH_4 H_2 PO_4$:

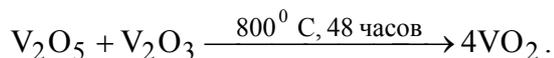


3.2.2. Получение VO_2 .

VO_2 получали из $V_2 O_5$ путём двухстадийного синтеза. На первой стадии оксид пятивалентного ванадия прокаливали в токе водорода:



Такая схема отжига необходима для наиболее полного восстановления $V_2 O_5$ без плавления реагента ($T_{пл.} = 674^\circ C$ [16]). Полученный оксид ванадия (III) смешивали с $V_2 O_5$ в эквимольных соотношениях, приготовленные навески прессовали в таблетки. Синтез VO_2 осуществляли в запаянной вакуумированной (10^{-2} мм рт. ст.) кварцевой ампуле по реакции:



3.3. Синтез и исследование соединений в системе $M_2^I M^{II} VO(PO_4)_2$ ($M^I = Na, K; M^{II} = Ca, Sr$)

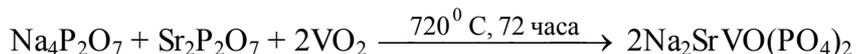
Указанные ванадилфосфаты получали отжигом стехиометрических смесей $M_4^I P_2 O_7$, $M_2^{II} P_2 O_7$ и VO_2 . Из-за высокой гигроскопичности $Na_4 P_2 O_7$ и $K_4 P_2 O_7$ все операции проводили в сухой камере MB 120 B-G производства фирмы "M-Braun". Необходимые количества реагентов отмеряли на весах "AccuLab" с точностью $\pm 0,001$ г, навески перетирали в агатовой ступке и помещали в корундовые тигли.

Тигли закладывали в кварцевые ампулы, которые затем вакуумировали (10^{-2} мм

рт. ст.) и запаивали. Отжиг проводили в печах "Nabertherm", оснащённых автоматическими терморегуляторами. В некоторых случаях образцы отжигали в динамическом вакууме (10^{-6} атм) без использования ампул. При этом применяли печи "Heraeus ROF4/50", также оснащённые автоматическими терморегуляторами.

3.3.1. Синтез и исследование сложного оксида $\text{Na}_2\text{SrVO}(\text{PO}_4)_2$

Однофазный образец $\text{Na}_2\text{SrVO}(\text{PO}_4)_2$ зелёного цвета был получен по реакции:

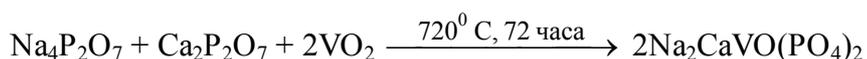


Рентгенограмма нового соединения приведена на рис. 3.1а. Она была проиндексирована в ромбической сингонии (приложение, табл. 7.1) с параметрами элементарной ячейки: $a = 10,6415(13) \text{ \AA}$, $b = 13,2418(20) \text{ \AA}$, $c = 10,2499(12) \text{ \AA}$.

После дополнительного отжига смеси в динамическом вакууме (730°C , 74 часа) была получена новая фаза коричневого цвета и предположительно того же состава. Для данного соединения рентгенограмма (рис. 3.1б) была проиндексирована в гексагональной сингонии с параметрами решётки: $a = 10,5566(4) \text{ \AA}$, $c = 19,7215(8) \text{ \AA}$. Результаты индексирования приведены в табл. 7.2 приложения. По-видимому, полученные фазы представляют собой различные полиморфные модификации $\text{Na}_2\text{SrVO}(\text{PO}_4)_2$ с температурой фазового перехода между 720 и 730°C .

3.3.2. Синтез и исследование $\text{Na}_2\text{CaVO}(\text{PO}_4)_2$

Порошок $\text{Na}_2\text{CaVO}(\text{PO}_4)_2$ зелёного цвета был получен отжигом в динамическом вакууме по реакции:



Рентгенограмма смешанного ванадилфосфата натрия и кальция (рис. 3.1в) была проиндексирована в ромбической сингонии по аналогии с рентгенограммой $\text{Na}_2\text{SrVO}(\text{PO}_4)_2$, параметры решётки составили: $a = 10,5280(6) \text{ \AA}$, $b = 13,1233(8) \text{ \AA}$, $c = 10,0574(6) \text{ \AA}$. Результаты индексирования приведены в приложении, табл. 7.3.

Повторный отжиг в динамическом вакууме (730°C , 74 часа) не вызвал изменений в фазовом составе. Однако после плавления образца $\text{Na}_2\text{CaVO}(\text{PO}_4)_2$ ($T_{\text{пл.}} = 800,5^\circ \text{C}$) и его дальнейшей кристаллизации при проведении дифференциально-термического анализа были получены два типа монокристаллов – зелёные и коричневые. Коричневые кристаллы имели вид гексагональных пластинок. На основании этого результата можно предположить, что существует полиморфный переход в $\text{Na}_2\text{CaVO}(\text{PO}_4)_2$, аналогичный такому же переходу для $\text{Na}_2\text{SrVO}(\text{PO}_4)_2$. Малое количество полученных монокристаллов не позволило провести фазовый анализ, поэтому для подтверждения данной гипотезы необходимо получение большего числа монокристаллов или проведение струк-

турного эксперимента.

3.3.3. Синтез и исследование $K_2SrVO(PO_4)_2$.

В результате отжига (720^0 С, 72 часа) образца, содержащего в качестве M^I – калий, а M^{II} – стронций, была получена смесь $KSrPO_4$ (основная фаза), $K_2VO(P_2O_7)$ и VO_2 . После повторного отжига (730^0 С, 74 часа) её состав изменился: $KSrPO_4$ и неизвестная фаза находились здесь в приблизительно равных долях; результаты фазового анализа показаны на рис. 3.2. Полученная рентгенограмма была проиндицирована (для новой фазы) в гексагональной сингонии (приложение, табл. 7.4) с параметрами элементарной ячейки: $a = \text{Å}$, $c = \text{Å}$.

3.3.4. Магнитные свойства полученных соединений.

Для $Na_2SrVO(PO_4)_2$ (I – ромбическая модификация, II – гексагональная), $Na_2CaVO(PO_4)_2$ (III) и $K_2SrVO(PO_4)_2$ (IV) были измерены зависимости магнитной восприимчивости от температуры; полученные кривые представлены на рис. 3.3. В случае $K_2SrVO(PO_4)_2$ измерения проводили для смеси с $KSrPO_4$, который диамагнитен и не оказывал влияния на результат. Во всех случаях заметных отклонений от закона Кюри-Вейсса не наблюдается, рассчитанный эффективный магнитный момент равен (?) для I, II, III и IV соответственно. Полученные данные свидетельствуют о парамагнитных свойствах указанных ванадилфосфатов, обусловленных наличием катиона V^{+4} . Ферромагнитные или антиферромагнитные переходы не наблюдаются.

4. Обсуждение результатов

Как уже отмечалось в литературном обзоре, фосфор и ванадий, являясь элементами V группы периодической системы, имеют ряд общих кристаллохимических свойств. Так, ванадилфосфаты и ванадилванадаты часто изоструктурны (см. 2.2). Соединения, полученные в данной работе, являются ещё одним примером структурного сходства.

Параметры элементарных ячеек новых ванадилфосфатов, полученных в ходе работы, и соответствующих им ванадатов, описанных в [15], приведены в таблице 4.1. Замена ванадатной группы на фосфатную в структурах $\text{Na}_2\text{M}^{\text{II}}\text{V}_3\text{O}_9$ приводит к повышению симметрии: моноклинная сингония переходит в ромбическую или гексагональную. Параметры решётки ромбических модификаций могут быть получены из параметров

$\text{Na}_2\text{M}^{\text{II}}\text{V}_3\text{O}_9$, при помощи матрицы перехода: $\begin{pmatrix} 2 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$. Это может указывать на то,

что новые ванадилфосфаты изоструктурны ванадатам, полученным ранее.

Состав	Сингония	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$\beta, ^\circ$	$V, \text{Å}^3$
$\text{Na}_2\text{SrVO}(\text{VO}_4)_2$	Монокл.	5.416(1)	15.040(3)	10.051(2)	97.03(3)	812,6
$\text{Na}_2\text{SrVO}(\text{PO}_4)_2$	Ромб.	10,6415(13)	13,2418(20)	10,2499(12)		1444,35
	Гексагон.	10,5566(4)		19,7215(8)		5710,12
$\text{Na}_2\text{CaVO}(\text{VO}_4)_2$	Монокл.	5.3818(15)	14.628(9)	9.842(3)	96.25(3)	770,28
$\text{Na}_2\text{CaVO}(\text{PO}_4)_2$	Ромб.	10,5280(6)	13,1233(8)	10,0574(6)		1389,58
$\text{K}_2\text{SrVO}(\text{PO}_4)_2$	Гексагон.					

Таблица 4.1. Параметры элементарных ячеек для соединений $\text{M}_2^{\text{I}}\text{M}^{\text{II}}\text{VO}(\text{BO}_4)_2$ ($\text{M}^{\text{I}} = \text{Na}, \text{K}; \text{M}^{\text{II}} = \text{Ca}, \text{Sr}; \text{B} = \text{V}, \text{P}$)

Параметры решётки для $\text{Na}_2\text{SrVO}(\text{VO}_4)_2$ и $\text{Na}_2\text{CaVO}(\text{VO}_4)_2$ близки, причём в случае кальция они несколько меньше из-за уменьшения размера атома щелочноземельного металла. Та же закономерность наблюдается в соответствующих фосфатах.

Тем не менее, существуют и некоторые различия. Так, для $\text{Na}_2\text{SrVO}(\text{PO}_4)_2$ получены две полиморфные модификации. Есть основания предполагать существование аналогичного перехода в $\text{Na}_2\text{CaVO}(\text{PO}_4)_2$, но полиморфизм ванадилванадатов не обнаружен. Выяснение причин такого поведения, однако, невозможно без знания кристаллических структур указанных соединений.

Для состава $\text{Na}_2\text{CaVO}(\text{PO}_4)_2$ получена только ромбическая модификация, для

$\text{Na}_2\text{SrVO}(\text{VO}_4)_2$ – как ромбическая, так и гексагональная, однако для $\text{K}_2\text{SrVO}(\text{PO}_4)_2$ получена только гексагональная модификация. Это, вероятно, говорит о повышении устойчивости гексагональной сингонии с увеличением размеров катионов металлов. Такой эффект может быть объяснён тем, что гексагональной сингонии соответствует гексагональная плотнейшая упаковка, которая более выгодна для крупных атомов схожих размеров (K, Sr) нежели кубическая.

Ещё одно различие связано с магнитными свойствами полученных веществ: для $\text{Na}_2\text{SrVO}(\text{VO}_4)_2$ обнаружен слабый антиферромагнетизм при низких температурах, однако все полученные ванадилфосфаты проявляют исключительно парамагнитные свойства. Это, по-видимому, связано с тем, что тетраэдры P^{+5}O_4 в данном случае не участвуют в обменном взаимодействии в отличие от тетраэдров V^{+5}O_4 в структуре $\text{Na}_2\text{SrVO}(\text{VO}_4)_2$.

5. Выводы

1. Получены новые сложные оксиды ванадия $\text{Na}_2\text{SrVO}(\text{PO}_4)_2$, $\text{Na}_2\text{CaVO}(\text{PO}_4)_2$ и $\text{K}_2\text{SrVO}(\text{PO}_4)_2$; их рентгенографическое исследование показало повышение симметрии по сравнению с полученными ранее $\text{Na}_2\text{SrVO}(\text{VO}_4)_2$ и $\text{Na}_2\text{CaVO}(\text{VO}_4)_2$.
2. Получены две полиморфные модификации соединения $\text{Na}_2\text{SrVO}(\text{VO}_4)_2$ – ромбическая и гексагональная; сделано предположение о возможности аналогичного перехода для $\text{Na}_2\text{CaVO}(\text{VO}_4)_2$.
3. Исследованы магнитные свойства полученных оксидов; показано наличие парамагнетизма, связанного с присутствием иона V^{+4} , и отсутствие ферромагнитных или антиферромагнитных переходов. На основании полученных данных можно предположить, что в данном случае группа PO_4 не участвует в обменном взаимодействии в отличие от группы VO_4 в $\text{Na}_2\text{SrV}_3\text{O}_9$.

6. Литература

1. Zavalij P., Whittingham M. S., *Acta Cryst.* **B55**, 627 (1999).
2. Schindler M., Hawthorne F. C., Baur W. H., *Chem. Mater.* **12**, 1248 (2000).
3. Selbin J., *Chem. Rev.* **65**, 153 (1965).
4. Cotton F., Wilkinson G., *Advanced inorganic chemistry*, fifth edition – Wiley corp.: New York (1988).
5. Boudin S., Guesdon A., Leclaire A., Borel M.-M. *Int. Journ. of Inorg. Mater.* **2**, 561 (2000).
6. Feldmann J., Mueller-Buschbaum Hk., *Z. Naturforsch, B: Chem Sci.* **51**, 929 (1996).
7. Mentre O., Dhaussy A.-C., Abraham F., Stainfink H., *J. Solid State Chem.*, **140**, 417 (1998).
8. Feldmann J., Mueller-Buschbaum Hk., *Z. Naturforsch, B: Chem. Sci.* **51**, 489-492 (1996).
9. Уэллс А., *Структурная неорганическая химия*. М.: "Мир" (1988).
10. Lii KH., Wang SL., *J. Solid State Chem.* **82**, 239 (1989).
11. Wadewitz C., Mueller-Buschbaum Hk., *Z. Naturforsch, B: Chem Sci.* **51**, 929 (1996).
12. Wadewitz C., Mueller-Buschbaum Hk., *Z. Naturforsch, B: Chem Sci.* **51**, 1290 (1996).
13. Meyer S., Mueller-Buschbaum Hk., *Z. Naturforsch, B: Chem Sci.* **52**, 549 (1997).
14. Shpanchenko R. V., Chernaya V. V., Antipov E. V., Hadermann J., Kaul E., Gebel C., *J. Solid State Chem.*, in press (2002).
15. TREOR90
16. Брауэр Г., *Руководство по неорганическому синтезу в 6 томах*. Т. 5, М.: "Мир" (1985).

Рисунки:

2.1 Зависимость формы координационного полиэдра атома ванадия от степени окисления [1].

2.2 Кристаллическая структура $\text{Sr}_2\text{V}_3\text{O}_9$ [6].

2.3 Кристаллическая структура $\text{Ba}_2\text{V}_3\text{O}_9$ [8].

2.4 Кристаллическая структура $\text{Ba}_2\text{VO}(\text{PO}_4)_2$ [12].

2.5 Кристаллическая структура $\text{Na}_2\text{SrV}_3\text{O}_9$ [15].

3.1 Рентгенограммы полученных соединений: а, б - $\text{Na}_2\text{SrVO}(\text{PO}_4)_2$, в - $\text{Na}_2\text{CaVO}(\text{PO}_4)_2$, г - $\text{K}_2\text{SrVO}(\text{PO}_4)_2$.

3.2 Зависимость $\chi(\Gamma)$ для для полученных соединений.

Приложение: Табл 1, 2 – Результаты индицирования рентгенограмм $\text{Na}_2\text{SrVO}(\text{PO}_4)_2$.

Табл. 3 - Результаты индицирования рентгенограммы $\text{Na}_2\text{CaVO}(\text{PO}_4)_2$.

Табл. 4 - Результаты индицирования рентгенограммы $\text{K}_2\text{SrVO}(\text{PO}_4)_2$.