

ТЕТЕРЕВКОВ А. И., МЕЛЬНИКОВА Р. Я., ПЕЧКОВСКИЙ В. В.,  
МИХАЙЛОВСКАЯ Г. Е.

### ИК-СПЕКТРЫ НЕКОТОРЫХ ФОСФАТОВ ВАНАДИЯ

Фосфаты ванадия привлекают внимание исследователей в связи с возможностью использования их в качестве катализаторов, специальных стекол и резисторов. Между тем, многие фосфаты ванадия и их свойства изучены недостаточно, в частности в настоящее время описаны ИК-спектры только четырех фосфатов [1, 2].

В данной работе обсуждаются ИК-спектры поглощения  $\alpha$ - $\text{VOPO}_4$ ,  $\text{VPO}_4$ ,  $\text{V}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ ,  $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ . Эти соединения были получены прокаливанием смесей  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  и  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ . Индивидуальность их была установлена методами химического и рентгенофазового анализа. ИК-спектры поглощения записывали на спектрофотометре UR-20 (в диапазоне  $400-4000 \text{ см}^{-1}$ ), используя методику прессования таблеток с бромистым калием (концентрацию исследуемых веществ варьировали в пределах 1,5—3%). Точность определения волновых чисел составляла  $\pm 10 \text{ см}^{-1}$  в области LiF,  $\pm 5 \text{ см}^{-1}$  — в области NaCl и  $\pm 2 \text{ см}^{-1}$  — в области KBr. Частоты максимумов полос поглощения в спектрах фосфатов ванадия приведены в табл. 1.

Известно, что  $\alpha$ - $\text{VOPO}_4$  имеет тетрагональную кристаллическую решетку, в пределах которой длина связи V—O варьируется в значительных пределах: наиболее короткая связь V—O составляет 1,58, а самая длинная — 2,78 Å. Следует отметить, что ИК-спектр  $\alpha$ - $\text{VOPO}_4$  существенно отличается от спектров других тетрагональных фосфатов. Так, например, в спектре  $\text{VPO}_4$  отмечены лишь пять полос поглощения: 1100 пл., 1067 и 1024 ( $\nu_{\text{as}}\text{PO}$  типа F), 624 и  $525 \text{ см}^{-1}$  ( $\delta\text{OPO}$ ) [3]. Большое число полос в спектре ортофосфата ванадия(V) может быть следствием снижения симметрии иона  $\text{PO}_4^{3-}$ .

Наличие в ИК-спектре поглощения полосы при  $1015 \text{ см}^{-1}$ , отвечающей колебаниям связи  $\text{V}^{5+}-\text{O}$ , подтверждает образование ортофосфата ванадия(V).

Сопоставление ИК-спектров  $\alpha$ - $\text{VOPO}_4$  (табл. 1) и  $\text{SbOPO}_4$  [4] показывает их значительное сходство. По данным [4], в ИК-спектре  $\text{SbOPO}_4$  отмечены следующие максимумы поглощения:  $\nu\text{PO}_4^{3-}$  1170 с., 1065 с., 1005 с. и 970 с.;  $\delta\text{PO}_4^{3-}$  и  $\nu\text{SbO}$  650 ср., 590 ср., 580 ср., 500 ср., 475 ср. и 405 ср.  $\text{см}^{-1}$ . Не отнесенная авторами полоса поглощения  $870 \text{ см}^{-1}$ , вероятно, может быть приписана связи Sb—O.

Спектр безводного ортофосфата ванадия(III) близок к спектру рассмотренного ранее  $\alpha$ - $\text{VOPO}_4$  (табл. 1) и незначительно отличается от моноклинного  $\text{InPO}_4$  [3]. По данным рентгенофазового анализа, кристаллические структуры  $\alpha$ - $\text{VOPO}_4$  и  $\text{VPO}_4$  существенно отличаются. Можно полагать, что сходство их ИК-спектров обусловлено близкой точечной симметрией ионов  $\text{PO}_4^{3-}$ .

ИК-спектр пирофосфата ванадия(III) подобен спектру пирофосфата хрома [5] и отнесение максимумов поглощения может быть дано по ана-

Таблица 1

## Частоты максимумов полос поглощения в ИК-спектрах фосфатов ванадия

$\alpha$ -VOPO <sub>4</sub>	VPO <sub>4</sub>	(VO) <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	V <sub>4</sub> (P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>3</sub>
1130 с. $\nu_3$	1120 о. с. $\nu_3$	1270 с. ш. $\nu_s$ и $\nu_{as}$ PO <sub>3</sub>	1280 с. ш. $\nu_s$ и $\nu_{as}$ PO <sub>3</sub>
1090 с.	1080 о. с.	1225 с.	1210 о. с.
1060 пл. с.	1025 о. с.	1193 с.	1180 о. с.
1015 с. $\nu$ V—O	1000 о. с.	1175 пл.	
		1155 о. с.	
		1133 пл.	
985 о. с. $\nu_1$	955 о. с. $\nu_1$	1120 пл.	
955 с. с.		1090 пл.	1090 о. с.
		1065 с.	
690 ср. $\nu_2$ и $\nu_4$	678 $\nu$ V—O	1055 с.	
	565 с. $\nu_2$ и $\nu_4$	1020 с.	1020 пл. с.
570 с. $\nu$ V—O	540 с.	990 пл.	980 пл. с.
490 пл.	460 с.	945 о. с. $\nu$ V—O	
440 о. с.	430 с.	928 о. с.	920 с.
415 пл.	410 с.	830 пл.	
		800 ср. $\nu_s$ POP	780 о. сл. $\nu_{as}$ POP
		750 ср.	750 сл.
			735 о. сл.
		670 ср. $\delta$ PO <sub>3</sub>	655 ср. $\delta$ PO <sub>3</sub>
		640 с. $\nu$ V—O	
		625 пл.	625 ср. $\nu$ V—O
		560 с.	560 пл. ср.
		517 ср.	527 с.
			510 пл. ср.
		455 ср.	
		433 с. $\nu$ V—O	435 ср.
		407 сл.	415 пл.
			410 пл.

Таблица 2

## Расчет частот поглощения связей М—О в различных соединениях (по уравнению (1))

Катион	Ti <sup>4+</sup>	V <sup>4+</sup>	V <sup>5+</sup>	Zr <sup>4+</sup>	Nb <sup>5+</sup>	Mo <sup>6+</sup>	Sb <sup>5+</sup>	W <sup>6+</sup>	Mo <sup>5+</sup>
$r_k, \text{ \AA}$	0,64	0,61	0,40	0,82	0,66	0,65	0,62	0,65	0,67
$U_k, \text{ \AA}$	91,8	98,6	163,8	78,5	137,1	227,1	158,0	193,7	160,1
$m_k$	47,9	50,9	50,9	91,2	92,9	95,4	121,8	183,9	95,4
$\nu_{\text{расч.}}, \text{ см}^{-1}$	914	920	1032	814	888	935	898	894	896
$\nu_{\text{эмп.}}, \text{ см}^{-1}$	930	945	1015	840	844	890—940	870	920	900—1000
	[9]	[1, 2]		[10]	[11]	[12]	[4]	[13]	[14]

логии с данными [5]. Детальное отнесение полос поглощения затруднено отсутствием данных о кристаллической структуре V<sub>4</sub>(P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sub>3</sub>.

Наиболее сложный ИК-спектр поглощения принадлежит безводному пирофосфату ванадила (VO)<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (табл. 1). Большое число максимумов поглощения объясняется низкой симметрией иона P<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>4-</sup>, а также неэквивалентностью связей P—O и V—O. Частота 945 см<sup>-1</sup> отнесена к двойной связи V=O по аналогии с данными для безводного метафосфата ванадила VO(PO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> [1, 2].

Интерпретация спектров фосфатов ванадия затруднена вследствие не только увеличения числа полос за счет возможного снижения симметрии фосфатного аниона, но и наложения колебаний связей P—O и V—O, а также из-за отсутствия данных о структуре этих солей. Поэтому представляет интерес установление взаимосвязи частоты поглощения связей металл —

Расчет частот колебаний связей  $M^{3+}-O$  в ортофосфатах

Катион	Sc	V	Cr	Fe	Ce	Y	In	La	Gd
$m_K$	45,0	50,9	52,0	55,8	140,1	88,9	114,8	138,9	157,3
$U_K, эв$	44,2	50,6	54,3	54,9	38,7	39,1	52,7	36,2	37,0
$r_K$	0,83	0,67	0,64	0,67	1,02	0,97	0,92	1,04	0,94
$\frac{1}{r_K+r_O} \sqrt{\frac{m_K+m_O}{m_K \cdot m_O}}$	0,1333	0,1411	0,1430	0,1400	0,1110	0,1168	0,1173	0,1100	0,1165
$\nu_{расч}, см^{-1}$	660	705	719	702	534	538	546	528	538
Предполагаемая частота, $см^{-1}$	660 [16]	678 (табл. 1)		750 770 [17]	570 585 [18]	525 521 [19]	550 [3] [17]	563 [3] [17]	545 [20]

кислород с физическими свойствами соединения и выделение области проявления этих колебаний. В работе [6] предложено уравнение зависимости частоты колебаний  $\nu U-O$  от приведенной массы колеблющихся атомов и расстояния между атомами урана и кислорода. В [7] показано, что характеристическая частота в солях органических кислот зависит от радиуса катиона и потенциала ионизации.

Обработкой опытных данных нами получено уравнение

$$\nu_{M-O} = AU_K + \frac{B}{r_K+r_O} \sqrt{\frac{m_O+m_K}{m_O \cdot m_K}} + C \text{ (см}^{-1}\text{)} \quad (1)$$

где  $U_K$  — потенциал ионизации катиона, э.в.;  $r_K$  — кристаллографический радиус катиона, Å;  $m_K$  — масса катиона в кислородных единицах;  $r_O$  и  $m_O$  — радиус и масса иона кислорода [8];  $A, B, C$  — коэффициенты, равные для связей  $M-O$ :  $A=0,5$ ;  $B=4600$  и  $C=200$ .

Расчетные и опытные данные сравниваются в табл. 2, из которой видно, что предлагаемое уравнение позволяет оценить частоту связи  $\nu M-O$ . Отклонение расчетных и опытных данных, очевидно, обусловлено отклонением реальной длины связи от суммы кристаллографических радиусов, а так же особенностями структуры и симметрии веществ.

Значительную трудность представляет также определение частот связей  $M-O$ , так как полосы поглощения их располагаются в области поглощения деформационных колебаний  $PO_4$  или  $PO_6$  и накладываются на них. По данным для частот связей кубических пирофосфатов Si, Ti, Zr и Hf [15] нами было получено корреляционное уравнение, аналогичное уравнению (1), с коэффициентами  $A=0,5$ ,  $B=5500$  и  $C=-413$ , которое описывает экспериментальные данные [15] с погрешностью до  $23 \text{ см}^{-1}$  или 3,5%.

Расчет для пирофосфата ванадия  $V^{4+}$  по уравнению (1) дает частоту  $436 \text{ см}^{-1}$ . В спектре пирофосфата ванадила есть максимум поглощения  $433 \text{ см}^{-1}$  (табл. 1), который, вероятно, может быть отнесен к колебанию связи  $V^{4+}-O$ . Можно предполагать, что полоса поглощения при  $410 \text{ см}^{-1}$  пл. в ИК-спектре  $V_4(P_2O_7)_3$  относится к связи  $V^{3+}-O$ , так как  $V^{3+}$  имеет больший радиус и меньший потенциал ионизации, чем  $V^{4+}$ .

Было предположено, что полученная зависимость применима для ортофосфатов  $M^{3+}$ . Значение постоянной  $C=-95$  нашли по максимальной частоте колебаний связи  $Sc-O$  в  $ScPO_4$ , равной  $660 \text{ см}^{-1}$  [16]. Расчеты по формуле (1) сведены в табл. 3.

Из сопоставления опытных и расчетных данных вытекает, что предлагаемое уравнение (1) удовлетворительно описывает зависимость максимальной частоты колебаний связи  $M^{3+}-O$  от массы катиона, длины связи

и потенциала ионизации. Фактическая частота колебаний может быть существенно ниже расчетной вследствие увеличения длины связи.

В ортофосфате ванадия(V) наибольшая длина связи V—O составляет 2,54—2,78 Å [3]. Расчет по уравнению (1) дает частоту 557—606  $\text{см}^{-1}$ . В спектре  $\alpha\text{-VOPO}_4$  присутствует полоса поглощения 570  $\text{см}^{-1}$ , которую можно отнести к колебанию связи  $\text{V}^{5+}\text{—O}$ .

### ВЫВОДЫ

Рассмотрены ИК-спектры поглощения некоторых фосфатов ванадия.

Предложено эмпирическое корреляционное уравнение для определения частот поглощения связей металл — кислород в фосфатах многовалентных металлов.

### Литература

1. *Ladvig G. Z. Chem.*, В. 8, 307 (1968).
2. *Лавров А. В., Гусева Л. С., Федоров П. М.* Ж. неорган. материалы, т. 10, 2180 (1974).
3. *Киреева И. К., Репко В. П., Орловский В. П., Сафронов Г. М., Тананаев И. В.* Ж. неорган. материалы, т. 9, 2170 (1973).
4. *Невская Ю. А., Нурмакова А. К., Сумарокова Т. Н.* Изв. АН КазССР, Сер. хим., № 2, 20 (1968).
5. *Steger E., Käßner B.* Spectrochim. Acta, v. 24A, 447 (1968).
6. *Ken Ohwada.* Spectrochim. Acta, v. 24A, 595 (1968).
7. *Финкельштейн А. Ф.* Ж. прикл. спектр., т. 22, 1128 (1975).
8. Справочник химика, т. 1. М.—Л., Госхимиздат, 1962.
9. *Филагова С. А., Горощенко Я. Г., Антишко А. Н.* Ж. неорган. химии, т. 20, 2937 (1975).
10. *Сазаров В. В., Грошева Л. А., Зайцев Л. М.* Ж. неорган. химии, т. 21, 1752 (1976).
11. *Андреева М. И., Подозерская Е. А., Кузнецов В. Я., Попова Р. А.* Ж. неорган. химии, т. 18, 1215 (1973).
12. *Шапиро К. Я., Кулакова В. В., Волк-Карачевская И. В.* Научн. тр. Всесоюз. научно-исследовательского и проектного ин-та тугоплавких металлов и сплавов, № 15, 256 (1975).
13. *Пицюга В. Н.* Ж. неорган. химии, т. 18, 1166 (1973).
14. *Saha H. K., Mandal S. S., Chaudhuri T. R. J.* Inorg. Nucl. Chem., v. 37, 840 (1975).
15. *Steger E., Leukroih G. Z.* anorg. allg. Chem., В. 303, 169 (1960).
16. *Muck A., Petru F. Z.* anorg. allg. Chem., В. 383, 104 (1971).
17. *Tarte P., Raques-Ledent M. T.* Bull. Soc. Chim. France, 1750 (1968).
18. *Афанасьев Ю. А., Савенок Н. Б.* Ж. неорган. химии, т. 22, 75 (1977).
19. *Hezel A., Ross S. D.* Spectrochim. Acta, v. 22, 1949 (1966).
20. *Петров К. И., Тананаев И. В., Первых В. Г., Петушкова С. М.* Ж. неорган. химии, т. 12, 2645 (1967).

Белорусский технологический институт

Поступила  
9 марта 1978 г.