

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Синтез, структура и свойства $M_3VO_2(SO_4)_2$ ($M = Rb, Cs$) <i>В. Н. Красильников, А. П. Тютюнник, В. Г. Зубков, И. Ф. Бергер, Л. А. Перелева, И. В. Бакланова</i>	1411
Синтез и исследование гексафтороцирконатов магния составов $MgZrF_6 \cdot nH_2O$ ($n = 5, 2, 0$) <i>Н. А. Диденко, К. А. Гайворонская, Е. И. Войт, А. В. Герасименко, В. Я. Кавун</i>	1420
Двойные комплексные соли с катионом $[Ru(NH_3)_5Cl]^{2+}$ и $[OsCl_6]^{2-}$ в качестве аниона: синтез и свойства. Кристаллическая структура $[Ru(NH_3)_5Cl]_2[OsCl_6]Cl_2$ <i>И. В. Корольков, С. А. Мартынова, К. В. Юсенко, С. В. Коренев</i>	1429
Синтез и кристаллическая структура фосфата $Ba_{1.5}Fe_2(PO_4)_3$ <i>В. И. Петьков, И. А. Щелоков, М. Д. Суражская, К. К. Палкина, А. С. Канищева, А. В. Князев</i>	1434
Скас-монолит: II. Микроструктура и минералогический состав <i>А. Д. Червонный, Н. А. Червопная</i>	1438

КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Координационный полимер – тригидрат триаквабарий- μ -бис(цитрато)германий. Синтез, свойства, молекулярная и кристаллическая структура $\{[Ge(\mu-HCit)_2Ba(H_2O)_3] \cdot 3H_2O\}_n$ <i>А. Г. Песарогло, Е. Э. Марцинко, Л. Х. Миначева, И. И. Сейфуллина, В. С. Сергиенко</i>	1449
Комплексы уранила с метилэтилглиоксимом <i>А. Г. Бейрахов, И. М. Орлова, Е. Г. Ильин, Г. Г. Александров, А. С. Канищева, Ю. Н. Михайлов</i>	1456
Синтез и структура оксогидроксокарбоксилатов висмута(III) <i>Б. Б. Бохонов, Ю. М. Юхин</i>	1464
Синтез и строение координационных соединений меди(II) с тио- и 4-фенилтиоисемикарбазами 8-хинолиналидегида <i>М. Д. Ревенко, П. Н. Боурош, Е. Ф. Стратулат, М. Гданец, Я. Липковский, И. Д. Коржа, Ю. А. Симонов</i>	1470
Синтез и строение пиразолат-мостикового бензоата кобальта(II) $Co_2(\mu-dmpz)_2(Hdmpz)_2(OOCPh)_2$ <i>М. А. Яковлева, А. А. Андреева, С. Е. Нефедов</i>	1482
Synthesis and Spectral Studies of Macrocyclic Pb(II), Zn(II), Cd(II) AND La(III) Complexes by Template Reaction of 1,2-bis(2-Formylphenyl)Ethane with Metal Nitrate and Various Diamine <i>Salih Ilhan, Hamdi Temel, Salih Paşa, İbrahim Teğin</i>	1486
Синтез и строение комплексов кобальта $[Ph_3(n-Pr)P]_2^+[CoI_4]^{2-}$ и $[Ph_3(n-Am)P]_2^+[CoI_4]^{2-}$ <i>В. В. Шарутин, В. С. Сенчурин, О. К. Шарутина, О. А. Фастовец, А. П. Пакусина</i>	1494
Синтез и строение комплексов золота и меди: $[Ph_3PhCH_2P]^+[AuCl_4]^-$, $[NH(C_2H_4OH)_3]^+[AuCl_4]^- \cdot H_2O$ и $[Ph_3EtP]_2^+[Cu_2C_{16}]^{2-}$ <i>В. В. Шарутин, В. С. Сенчурин, О. К. Шарутина, А. П. Пакусина, О. А. Фастовец</i>	1499
Синтез ms - и β -замещенных порфиринов Ru^{2+} <i>Н. В. Чижова, Р. С. Кумеев, Н. Ж. Мамардашвили</i>	1506
Влияние условий синтеза на состав и строение координационных соединений меди(II) с бензимидазолом <i>Н. В. Пашевская, М. А. Назаренко, С. Н. Болотин, А. И. Офлиди, В. Т. Панюшкин</i>	1510

Оценка возможности образования Mo_2O_6 при высоких температурах в диапазоне давлений $1-1 \times 10^{-5}$ бар

Д. В. Костомаров, Х. С. Багдасаров, С. А. Кобзарева, Е. В. Антонов

1518

ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Термоаналитическое и масс-спектральное исследование соединений $\text{Ni}(\text{изо-Bu}_2\text{PS}_2)_2$, $\text{NiL}(\text{изо-Bu}_2\text{PS}_2)_2$ ($\text{L} = 2,2'\text{-Bipy, Phen}$). Давление насыщенного пара хелата $\text{Ni}(\text{изо-Bu}_2\text{PS}_2)_2$

*Т. Е. Кокина, П. П. Семянников, С. В. Трубин,
С. В. Сысоев, С. В. Ларионов*

1524

Гетерофазный синтез и стандартные энтальпии образования ацетилацетонатов металлов

Н. Н. Камкин, Н. Г. Ярышев, А. С. Алиханян

1529

О симметрии кристаллов $(\text{Na}_{0.5}\text{R}_{0.5})\text{MO}_4$ ($\text{R} = \text{Gd, La; M} = \text{W, Mo}$)

*Г. М. Кузьмичева, В. Б. Рыбаков, В. Л. Панютин,
Е. В. Жариков, К. А. Субботин*

1534

Рентгенографические характеристики новых манганитов $\text{DuM}_3^{\text{I}}\text{M}_3^{\text{II}}\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ ($\text{M}^{\text{I}} = \text{Li, Na, K; M}^{\text{II}} = \text{Mg, Ba}$)

*Б. К. Касенов, Е. С. Мустафин, М. А. Акубаева, С. Т. Едильбаева,
Ш. Б. Касенова, Ж. И. Сагинтаева, С. Ж. Давренбеков*

1540

A Rubidium Organic-Inorganic Hybrid Complex with Channels Hosting Decorated Poly-Anion Chains

M. L. Wei, P. F. Zhuang, R. P. Sun, Y. H. Yang

1544

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ

Изучение изоморфизма и фазовой диаграммы системы $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}-\text{Pb}_5(\text{VO}_4)_3\text{Cl}$

Н. Г. Черноруков, А. В. Князев, Е. Н. Буланов

1549

Фазовые равновесия в системе $\text{Cu}-\text{Bi}-\text{Se}$ и термодинамические свойства селеновисмутитов меди

Н. Б. Бабанлы, Ю. А. Юсиров, З. С. Алиев, М. Б. Бабанлы

1557

Синтез вольфрамата кобальта в расплавах системы $(\text{K}_2\text{WO}_4-\text{KCl})_{\text{ЭВТ}}-\text{CoSO}_4$ ($\text{K, Co}||\text{Cl, SO}_4, \text{WO}_4$)

Г. К. Шурдумов, Е. Х. Тлимахова, Б. К. Шурдумов

1568

ФИЗИКОХИМИЯ РАСТВОРОВ

Электропроводность систем ассоциированный электролит-вода

Ю. М. Артемкина, В. В. Щербаков

1573

Комплексообразование несимметричных 1,2-диацилгидразинов с ионами цветных металлов

Ю. Б. Ельчищева, Л. Г. Чеканова, А. В. Радушев, В. И. Карманов

1576

Кинетика образования комплексов меди с β -октафенилпорфирином в пиридине и уксусной кислоте

С. Г. Пуховская, В. А. Ефимович, А. С. Семейкин, О. А. Голубчиков

1580

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546.881'35'36'22-31

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА $M_3VO_2(SO_4)_2$ ($M = Rb, Cs$)

© 2010 г. В. Н. Красильников, А. П. Тютюнник, В. Г. Зубков, И. Ф. Бергер,
Л. А. Перелева, И. В. Бакланова

Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург

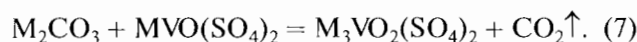
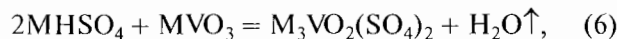
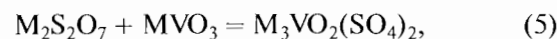
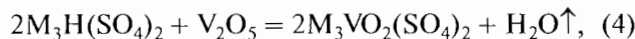
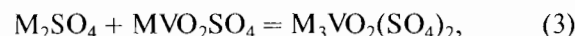
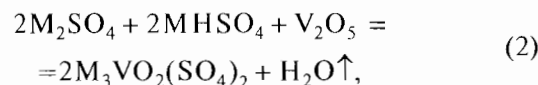
Поступила в редакцию 27.03.2009 г.

Твердофазным способом синтезированы комплексные соединения ванадия(V) общего состава $M_3VO_2(SO_4)_2$, где $M = Rb, Cs$. Индивидуальность синтезированных соединений установлена на основании данных рентгеновской и нейтронной дифракции, колебательной спектроскопии и микроскопического анализа. Рентгенограммы $M_3VO_2(SO_4)_2$ проиндексированы в моноклинной сингонии (пр. гр. $P2_1/c$, $Z = 4$) с параметрами элементарной ячейки: $a = 11.6487(2)$, $b = 8.4469(2)$, $c = 12.1110(2)$ Å, $\beta = 109.483(1)^\circ$, $V = 1123.43$ Å³ (Rb); $a = 12.0546(3)$, $b = 8.7706(2)$, $c = 12.6496(3)$ Å, $\beta = 109.843(2)^\circ$, $V = 1257.99$ Å³ (Cs) соответственно. Показано, что в кристаллической структуре $M_3VO_2(SO_4)_2$ можно выделить комплексные анионы $[VO_2(SO_4)_2]^{3-}$, внутри которых атом ванадия окружен пятью атомами кислорода: двумя, образующими короткие концевые связи V–O, и тремя атомами кислорода двух сульфатогрупп, одна из которых координирована атомом ванадия монодентатно, а другая бидентатно по хелатному типу.

Ванадиевые катализаторы конверсии диоксида серы в триоксид являются предметом широких исследований, что вызвано требованиями сернокислотного производства — одного из самых крупнотоннажных в современной химии. Широко применяемый в современном сернокислотном производстве ванадиевый катализатор готовят на основе солей калия, как более дешевых [1]. Вместе с тем известно, что замена калия на рубидий и цезий в катализаторах существенно повышает их каталитическую активность [2], а катализаторы на основе цезия при их относительной дороговизне используются при окислении контактных газов с низким содержанием диоксида серы [3, 4]. В последнее время все большее внимание уделяется исследованию систем, моделирующих активный компонент ванадиевых катализаторов, в качестве которых при определенном допущении можно рассматривать системы $M_2O-V_2O_5-SO_3$ (M — щелочной элемент), удовлетворяющие составу активного компонента в условиях высоких степеней конверсии диоксида серы [5]. Исследование фазовых отношений в модельных системах $M_2O-V_2O_5-SO_3$ ($M = K, Rb, Cs$) [6, 7] позволило выделить в них четыре основных типа соединений состава: $M_3VO_2(SO_4)_2$, MVO_2SO_4 , $M_4V_2O_3(SO_4)_4$ и $MVO(SO_4)_2$. На данный момент изучена кристаллическая структура MVO_2SO_4 [8–10], $Cs_4V_2O_3(SO_4)_4$ [11] и $KVO(SO_4)_2$ [12]. Настоящая работа была предпринята с целью синтеза и изучения структуры и свойств соединений $M_3VO_2(SO_4)_2$, где $M = Rb, Cs$, литературные сведения о которых весьма ограничены.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для получения $M_3VO_2(SO_4)_2$ были реализованы следующие твердофазные реакции:



Смеси выбранных в соответствии с реакциями (1)–(7) реагентов тщательно перетирали в агатовых ступках, помещали в платиновые тигли и отжигали при 200–330°C (Rb) и 200–310°C (Cs). Учитывая возможность воздействия влаги воздуха, промежуточное перетирание образцов проводили в нагретых до 40–50°C ступках, а синтезированные соединения хранили в герметичных емкостях. В качестве исходных реагентов использовали M_2CO_3 , M_2SO_4 , V_2O_5 (ос. ч.) и H_2SO_4 (ч. д. а.). Дисульфаты $M_2S_2O_7$ синтезировали термолизом $MHSO_4$ [13, 14], которые выделяли из растворов карбонатов щелочных элементов в серной кислоте; синтез $M_3H(SO_4)_2$ осуществляли кристаллизацией из охлажденных растворов M_2SO_4 в разбавленной H_2SO_4 [5]. Метаванабаты рубидия и цезия MVO_3 получали твердофазным отжигом стехиометрических смесей M_2CO_3 и V_2O_5 [15]. Для получения MVO_2SO_4 использовали