

Л. В. КОБЕЦ, Л. П. ДМИТРИЕВА, Н. И. ВОРОБЬЕВ, В. В. ПЕЧКОВСКИЙ

**МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ПРОДУКТОВ
ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ $VOCl_3$ С АММИАКОМ**

(Представлено академиком АН БССР Н. С. Козловым)

Изучение магнитных свойств пентаммиаката ванадилхлорида, который синтезировали путем взаимодействия $VOCl_3$ с аммиаком при комнатной температуре (1), показало, что магнитный момент этого соединения равен 1,62 М.В., что близко к значению только спинового момента одного неспаренного электрона V^{4+} . В процессе взаимодействия $VOCl_3$ с аммиаком при температурах 200, 300, 400 °С наблюдалось дальнейшее восстановление ванадия до степени окисления три и образование амидо- и имидопроизводных ванадия. Состав продуктов взаимодействия $VOCl_3$ с аммиаком, полученных в интервале температур 100—400 °С, представлен в табл. 1.

Согласно результатам химического анализа и данных ИК-спектроскопии продуктам, полученным при 100 и 200 °С, был приписан состав $VOCl_2 \cdot 3NH_3$ и $VO(NH_2)Cl$ соответственно. Все соединения содержали примесь хлористого аммония. При промывке продуктов жидким аммиаком с целью удаления хлористого аммония наблюдалось присоединение двух молей аммиака к исходным продуктам.

Приписать какую-либо формулу соединению, синтезированному при 300°, затруднительно, так как по данным рентгенофазового анализа в его состав входят V_2O_3 и NH_4Cl , а также, вероятно, амидо- и имидопроизводные, в которых ванадий имеет различные степени окисления. Продукт, полученный взаимодействием $VOCl_3$ с аммиаком при 400°, представляет собой смесь трехокси и нитрида ванадия.

Таблица 1

Состав продуктов взаимодействия $VOCl_3$ с аммиаком при различных температурах

№ опыта	Температура синтеза, °С	Состав, %				V:Cl:N	Формула соединения
		V _{общ}	V ⁴⁺	Cl	N		
1	20	18,2	18,4	38,8	29,3	1:3,03:5,87	$VOCl_2 \cdot 5NH_3 + NH_4Cl$
1*	20	22,6	23,0	31,1	31,2	1:1,98:4,98	$VOCl_2 \cdot 5NH_3$
2	100	21,3	22,4	45,9	21,6	1:3,08:3,70	$VOCl_2 \cdot 3NH_3 + NH_4Cl$
2*	100	22,8	23,0	31,1	31,2	* 1:1,98:4,99	$VOCl_2 \cdot 5NH_3$
3	200	22,9	27,1	46,3	18,8	1:2,92:2,99	$VO(NH_2)Cl + 2NH_4Cl$
3*	200	33,2	34,2	22,7	26,8	1:0,98:2,94	$VO(NH_2)Cl \cdot 2NH_3$
4	300	64,1	111,0	8,2	10,4	1:0,184:0,59	$V_4O_4ClN_3H_3$
5	400	66,3	128,0	0	6,8	1:0:0,374	$V_2O_3 + VN$

* Состав продуктов после промывки жидким аммиаком.

Магнитная восприимчивость продуктов взаимодействия VOCl_3 с аммиаком

Температура, °К	$\text{VO}(\text{NH}_2)\text{Cl}+2\text{NH}_4\text{Cl}$			$\text{V}_4\text{O}_4\text{ClN}_3\text{H}_3$			$\text{V}_2\text{O}_3+\text{VN}$		
	$\chi_g \cdot 10^{-6}$	$\chi_M' \cdot 10^{-6}$	$\mu_{\text{эфф}}(\text{М.В.})$	$\chi_g \cdot 10^{-6}$	$\chi_M' \cdot 10^{-6}$	$\mu_{\text{эфф}}(\text{М.В.})$	$\chi_g \cdot 10^{-6}$	$\chi_M' \cdot 10^6$	$\mu_{\text{эфф}}(\text{М.В.})$
295	5,85	1476	1,88	4,95	1834	2,08	10,42	2311	2,35
263	6,07	1496	1,77	—	—	—	10,72	2368	2,24
253	6,23	1526	1,76	5,15	1904	1,91	10,92	2407	2,21
243	6,46	1586	1,77	5,24	1955	1,96	10,82	2388	2,16
233	—	—	—	5,40	2009	1,95	10,92	2407	2,15
223	6,76	1648	1,76	5,60	2079	1,91	11,17	2464	2,11
213	—	—	—	5,73	2129	1,91	11,47	2526	2,08
203	7,12	1728	1,68	5,83	2154	1,87	11,71	2586	2,06
193	7,38	1786	1,67	5,94	2194	1,87	11,87	2608	2,02
183	7,60	1836	1,65	—	—	—	12,20	2684	1,99
178	7,72	1861	1,63	—	—	—	—	—	—
173	—	—	—	—	—	—	12,33	2721	1,95

Примечание. $\chi_{\text{диа}} \text{VO}(\text{NH}_2)\text{Cl}+2\text{NH}_4\text{Cl} = -126 \cdot 10^{-6}$; $\chi_{\text{диа}} \text{V}_4\text{O}_4\text{ClN}_3\text{H}_3 = -154 \cdot 10^{-6}$; $\chi_{\text{диа}} \text{V}_2\text{O}_3+\text{VN} = -66 \cdot 10^{-6}$ (2).

Так как при взаимодействии VOCl_3 с аммиаком в интервале температур 100–400 °С химическим анализом обнаружено восстановление ванадия до V^{3+} , то представляло интерес подтвердить эти результаты измерением магнитной восприимчивости исходных образцов, а также исследованием их спектров ЭПР.

Измерение магнитной восприимчивости и спектров ЭПР исследуемых соединений проводили по методикам, использованным ранее для измерения магнитных свойств пентаммиаката ванадилхлорида.

Результаты измерения магнитной восприимчивости приведены в табл. 2. Из данных табл. 2 видно, что магнитные свойства продуктов, полученных взаимодействием VOCl_3 с аммиаком при температурах 200, 300 и 400 °С, значительно отличаются от свойств пентаммиаката ванадилхлорида. Магнитная восприимчивость не подчиняется закону Кюри — Вейсса.

Рассчитанные значения $\mu_{\text{эфф}}$ больше теоретических значений только спиновой величины момента одного неспаренного электрона. Для продуктов, синтезированных при 200, 300 и 400 °С, $\mu_{\text{эфф}}$ соответственно равны 1,88; 2,08 и 2,35 М.В. В такой же зависимости находится изменение парамагнетизма с температурой. Если у продукта, полученного при 200°, $\mu_{\text{эфф}}$ незначительно уменьшается с понижением температуры, то у смеси V_2O_3 и VN , синтезированной при 400°, $\mu_{\text{эфф}}$ уменьшается довольно сильно.

Наблюдаемое увеличение $\mu_{\text{эфф}}$ при переходе от продукта, синтезированного при комнатной температуре, к продуктам, полученным при 200, 300 и 400 °С, достаточно однозначно указывает на вклад в $\mu_{\text{эфф}}$ парамагнетизма двух неспаренных электронов, вызванных присутствием V^{3+} , что соответствует результатам химических анализов. $\mu_{\text{эфф}}$ смеси V_2O_3 и VN составляет 2,35 М.В. ($\mu_{\text{теор}} = 2,83$ М.В.). Заниженное значение $\mu_{\text{эфф}}$ для V^{3+} обнаружено в V_2O_3 (3, 4) и ряде соединений трехвалентного ванадия (5, 6).

Измерение ЭПР поглощения синтезированных препаратов показало, что продукт, полученный при 100°, имеет спектр идентичный пентаммиакату ванадилхлорида (рис. 1, а, б); параметры спектров: $g = 1,995 \pm 0,003$, $\Delta H \sim 200$ э. При повышении температуры синтеза (200, 300 °С) спектр ЭПР заметно изменяется, принимая вид, изображенный на рис. 1, в, д. Сигналы ЭПР имеют $g = 1,976$ и $1,970 \pm 0,003$ и $\Delta H \sim 40$ и 20 э соответственно.

При обработке продукта, синтезированного при 200° жидким аммиаком, линия спектра уширяется, приближаясь по ширине к спектру $\text{VOCl}_2 \cdot 5\text{NH}_3$ (рис. 1, δ'), g -фактор не изменяется. Это подтверждает данные ИК-спектроскопии и химического анализа о том, что в процессе промывки аммиак координационно связывается с ванадием. Спектр продукта, синтезированного при 400°, снять не удалось вследствие сильного поглощения СВЧ-мощности. Это показывает, что в составе препарата действительно содержится нитрид ванадия, который обладает высокой электропроводностью (7).

Спектры ЭПР, измеренные при 77°К, были аналогичны спектрам, полученным при комнатной температуре.

Отличие спектров ЭПР продуктов, синтезированных при повышенных температурах, от спектров $\text{VOCl}_2 \cdot 5\text{NH}_3$ свидетельствует об изменении структуры этих соединений. Действительно, полученные при 200 и 300°С препараты представляют собой хлорамидо- и имидопроизводные ванадия, совершенно отличные от аммиакатов.

Данные по измерению магнитной восприимчивости дополнительно пока-

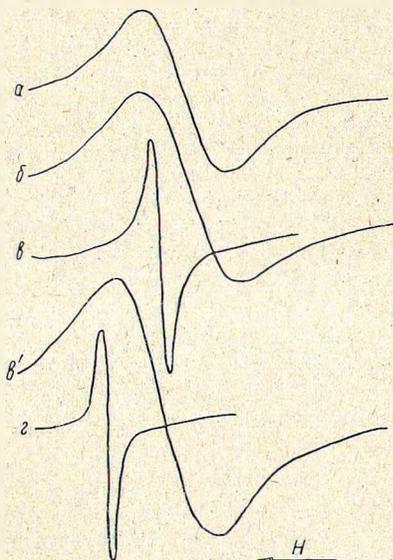


Рис. 1. Спектры ЭПР продуктов взаимодействия VOCl_3 с аммиаком при различных температурах синтеза: a — 20°С; b — 100; v — 200; v' — образец, промытый жидким аммиаком; z — 300°С

зывают, что в процессе высокотемпературного взаимодействия VOCl_3 с аммиаком происходит частичное восстановление ванадия до V^{3+} . В отличие от пентаммиаката ванадилхлорида эти вещества обнаруживают аномалию в магнитных свойствах.

Белорусский технологический институт
им. С. М. Кирова,
Институт физико-органической химии
АН БССР

Поступило 8.1 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. И. Воробьев, Л. В. Кобец, С. С. Гусев, Ю. А. Райков, ЖНХ, 15, 8, 2168, 1970. ² П. Селвуд, Магнетохимия, ИЛ, 1958. ³ D. J. Arnold, R. W. Mires, J. Chem. Phys., 48, 5, 2231, 1968. ⁴ H. Schäfer, F. Wartenpfehl, Less-Common metals, 3, 1, 29, 1961. ⁵ K. L. Carlin, E. G. Terezakis, J. Chem. Phys., 47, 12, 4901, 1967. ⁶ A. Sieger, J. Van den Handel Physica, 4, 871, 1937. ⁷ H. Hahn, Z. anorg. Chem., 258, 1—2, 58, 1949.