

ПРОСТЫЕ И КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

УДК 546.881

Н. И. ВОРОБЬЕВ, В. В. ПЕТКОВСКИЙ, Л. В. БОБЕЦ

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ VOCl С АММИАКОМ

Исследовано взаимодействие VOCl с аммиаком в интервале 20–700° С. Показано, что при взаимодействии VOCl с жидким аммиаком образуется оксоамид ванадия(III). Исследованы ИК спектры поглощения, термическая устойчивость и магнитная восприимчивость VONH_2 . При 160° С VONH_2 разлагается на V_2O_3 и $\text{V}(\text{NH}_2)_3$. В результате взаимодействия VOCl с аммиаком при 400° С образуется смесь V_2O_3 и VN , а при 700° С — VN .

В [1, 2] показано, что при взаимодействии VOCl_3 с газообразным аммиаком в интервале 20–200° С образуются аммиакаты либо хлорамидопроизводные четырех- и трехвалентных оксо соединений ванадия. При более высоких температурах весь ванадий полностью восстанавливается до V^{3+} с образованием смеси трехоксида и нитрида ванадия (400–500° С) или чистого нитрида ванадия (700° С). Для понимания процессов, протекающих при взаимодействии VOCl_3 с аммиаком при повышенных температурах, представляло интерес исследовать взаимодействие низшего оксохлорида ванадия (VOCl) с аммиаком в интервале 20–700° С.

VOCl получали, согласно [3], восстановлением VOCl_3 водородом при 580–600° С. Синтезированный VOCl представлял собой кристаллическое вещество коричневого цвета.

Найдено, %: V — 49,8; Cl — 34,4.
Для VOCl вычислено, %: V — 49,7; Cl — 34,6.

Исследование взаимодействия с газообразным аммиаком проводили в статических и динамических условиях. В первом случае навеску VOCl помещали в реактор, соединенный с V-образным ртутным манометром, вакуумировали систему до 10^{-2} мм рт. ст., а затем в реактор подавали аммиак до атмосферного давления. В результате взаимодействия VOCl с аммиаком давление в системе уменьшалось. Зная величину навески VOCl , объем реактора и изменение давления, рассчитывали количество поглощенного NH_3 в молях на 1 моль VOCl .

Данные о скорости поглощения аммиака оксохлоридом ванадия приведены в табл. 1. Полученные данные показывают, что вначале взаимодействие происходит достаточно быстро (за 6 ч 1 моль VOCl поглощает 0,5 моля аммиака), затем процесс замедляется и заканчивается примерно через месяц. К этому времени к 1 молю оксохлорида присоединяется 2 моля аммиака, что соответствует теоретически рассчитанному по уравнению:



Б-ча БИЛ 117 В. И. Марин
г. Минск, Савардова, 13

Таблица 1

Зависимость количества поглощенного аммиака оксохлоридом ванадия от времени

Время, ч	0,5	1	2	6	24
VOCl : NH ₃ , моль : моль	1 : 0,267	1 : 0,302	1 : 0,435	1 : 0,520	1 : 0,630

Продолжение

Время, ч	96	240	600	720	840
VOCl : NH ₃ , моль : моль	1 : 1,020	1 : 1,238	1 : 1,702	1 : 1,804	1 : 1,926

Таблица 2

Состав продуктов взаимодействия VOCl с аммиаком при различных температурах

Температура, °C	Время взаимодействия, ч	Состав продуктов до промывки жидким NH ₃ , %			V : Cl : N	Состав после промывки жидким NH ₃ , %			V : Cl : N
		V	Cl	N		V	Cl	N	
20	1	46,4	29,7	6,9	1 : 0,92 : 0,54	48,2	24,4	9,2	1 : 0,73 : 0,69
	2	45,8	28,0	8,5	1 : 0,88 : 0,68	50,5	22,5	8,9	1 : 0,64 : 0,64
	6	44,4	24,5	13,0	1 : 0,79 : 1,06	50,5	21,6	10,7	1 : 0,61 : 0,77
	24	44,2	24,2	13,3	1 : 0,70 : 1,09	51,0	20,0	9,9	1 : 0,56 : 0,71
100	1	49,6	27,1	5,5	1 : 0,76 : 0,40	51,7	24,9	4,9	1 : 0,70 : 0,35
	6	48,8	26,0	6,2	1 : 0,77 : 0,46	49,7	24,0	6,9	1 : 0,69 : 0,51
	24	48,0	25,8	7,3	1 : 0,76 : 0,54	52,0	22,6	7,3	1 : 0,62 : 0,51
200	1	43,8	22,0	18,2	1 : 0,72 : 1,51	51,7	11,5	14,0	1 : 0,32 : 0,39
	3	43,2	19,2	19,6	1 : 0,62 : 1,60	61,1	0,2	16,8	1 : 0,01 : 1,04
	6	52,9	9,7	17,4	1 : 0,26 : 1,18	61,4	—	17,1	1 : 0 : 1,02
	24	60,7	3,2	16,4	1 : 0,08 : 0,98	61,3	—	17,0	1 : 0 : 1,01
300	1	61,9	—	16,2	1 : 0 : 0,96	—	—	—	—
400	3	66,0	—	11,0	1 : 0 : 0,61	—	—	—	—
500	3	75,5	—	23,3	1 : 0 : 1,12	—	—	—	—
700	3	78,3	—	21,9	1 : 0 : 1,01	—	—	—	—

Более подробное исследование этого процесса с анализом получаемых продуктов проводили в динамических условиях при непрерывном пропуске избытка аммиака над навеской VOCl при различных температурах. Установлено, что в результате реакции образуется хлористый аммоний, который был обнаружен химическим и рентгенофазовым анализом в твердых продуктах и на стенках реактора. Этот факт свидетельствует об аммонолизе VOCl по уравнению (1). Для определения степени аммонолиза VOCl образовавшийся хлористый аммоний удаляли многократной промывкой образцов жидким аммиаком. О степени аммонолиза судили по соотношению V:Cl:N (табл. 2). С увеличением продолжительности опыта степень аммонолиза VOCl увеличивается. Однако при низких температурах этот процесс протекает очень медленно. Степень аммонолиза VOCl при 20 и 100° C за 24 ч не превышает 50%. Фактическая степень аммонолиза может быть значительно меньше, так как процесс аммонолиза может

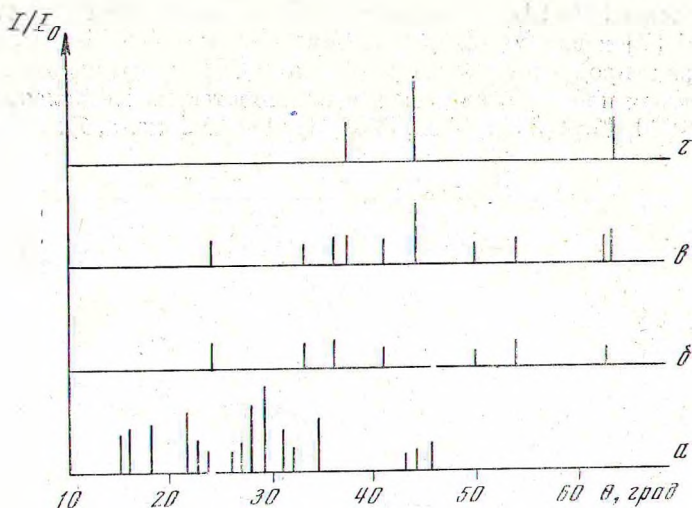


Рис. 1. Рентгенограммы продуктов взаимодействия VOCl с аммиаком при различных температурах:

а — VONH_2 ; б — 200; в — 400; г — 700° С

протекать и во время промывки образцов жидким аммиаком. Это подтверждается тем, что после многократных промывок и длительного выдерживания VOCl под жидким аммиаком (около двух недель) был получен продукт черного цвета, в котором полностью отсутствовал хлор, а содержание ванадия и азота соответствовало теоретически рассчитанному для VONH_2 .

Найдено, %: V — 61,0; N — 17,4.
Для VONH_2 вычислено, %: V — 61,4; N — 16,9.

Весь ванадий в полученном соединении находился в трехвалентном состоянии. Индивидуальность этого вещества была подтверждена данными рентгенофазового анализа (рис. 1, а).

При 100° С аммонолиз VOCl происходит также весьма медленно, а состав получаемых продуктов аналогичен образцам, синтезированным при 20° С. В результате взаимодействия VOCl с аммиаком при 200° С уже за 3 ч был получен продукт, из которого основная масса хлора возгонялась в виде NH_4Cl . После промывки этого образца жидким аммиаком содержание ванадия и азота составляло 61,1 и 16,8%, что соответствовало амиду оксованадия. Однако на рентгенограмме этого образца вместо пиков VONH_2 обнаружены только пики, характерные для V_2O_3 (рис. 1, б).

При 300° С за 1 ч из VOCl и аммиака был получен продукт, аналогичный по химическому составу синтезированному при 200° С, а при 400° С, в соответствии с данными рентгеновского анализа, основными фазами в образце являются трехокись и нитрид ванадия (рис. 1, в). При 700° С продуктом взаимодействия является нитрид ванадия состава VN .

Для подтверждения высказанных предположений о химизме взаимодействия VOCl с аммиаком и с целью идентификации синтезированных соединений исследованы их ИК спектры поглощения, магнитная восприимчивость и термическая устойчивость.

В ИК спектре исходного VOCl (рис. 2, а) обнаружены всего две полосы с максимумами при 420 и 520 см^{-1} . Одна из этих полос, а именно широкая интенсивная полоса при 520 см^{-1} , согласно литературным данным, вероятнее всего, относится к мостиковым валентным колебаниям связей металл — кислород, которые обнаружены в ряде комплексов в области 500—600 см^{-1} [4—6]. Полоса при 420 см^{-1} , очевидно, относится к валентным

колебаниям связей V—Cl, так как аналогичные полосы найдены для VOCl_3 при 408 см^{-1} [7] и для VOCl_2 при 420 см^{-1} .

В спектрах продуктов взаимодействия VOCl с аммиаком интенсивность указанных полос уменьшается и появляются новые полосы при 960 , 1260 , 1400 , 1630 , 1750 , 3050 , 3150 , 3200 , 3250 см^{-1} (рис. 2, б).

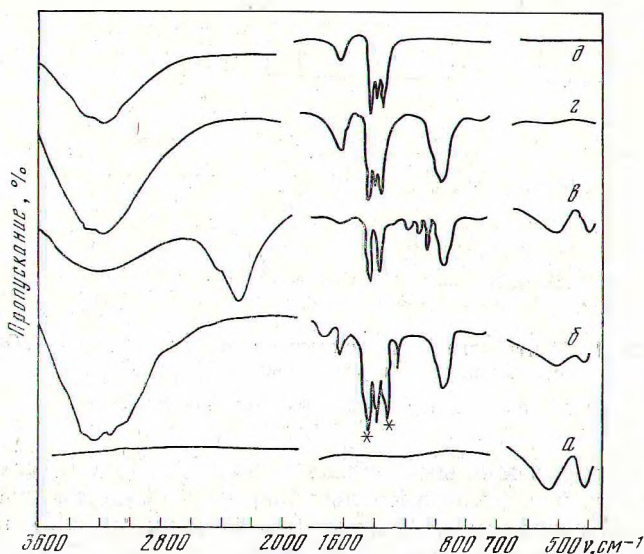


Рис. 2. ИК спектры поглощения продуктов взаимодействия VOCl с аммиаком:

а — VOCl ; б — $\text{VOCl} + \text{NH}_3 - 20^\circ \text{C}$; в — $\text{VOCl} + \text{ND}_3 - 20^\circ \text{C}$;
г — VONH_2 ; д — $\text{VOCl} + \text{NH}_3 - 200^\circ \text{C}$; звездочкой отмечены полосы поглощения вазелинового масла

На основании литературных данных полосу при 1260 см^{-1} можно отнести к симметричным деформационным колебаниям координированных молекул аммиака [8, 9], полосы при 1630 , 3200 и 3250 см^{-1} к деформационным симметричным и асимметричным валентным колебаниям группы NH_2 [10–14], а полосы при 1400 , 1750 , 3100 и 3150 см^{-1} — к деформационным и валентным колебаниям группы NH_4^+ [15]. Это подтверждается тем, что при дейтерировании все указанные полосы смещаются в низкочастотную область спектра (рис. 2, в). Полоса при 960 см^{-1} не испытывает изотопного сдвига, следовательно, она не связана с колебаниями азотсодержащих групп.

В спектре оксоамида ванадия, не содержащего иона Cl (рис. 2, г), исчезают полосы при 420 и 520 см^{-1} , а также полосы, соответствующие колебаниям координированных молекул аммиака и группы NH_4^+ (за исключением полосы при 1400 см^{-1}). В спектре этого соединения имеются полосы при 1630 , 3200 и 3250 см^{-1} , относящиеся к деформационным, симметричным и асимметричным валентным колебаниям группы NH_2^- , и появляется новая полоса при 720 см^{-1} , которая в соответствии с данными [16–18] может быть отнесена к валентным колебаниям связи V—N.

Анализируя ИК спектры, можно сделать вывод, что взаимодействие VOCl с аммиаком осуществляется в две стадии: вначале образуется комплекс $\text{VOCl} \cdot n\text{NH}_3$, который затем подвергается аммонолизу с образованием VONH_2 и NH_4Cl . Образование промежуточного аммиаката подтверждается данными химического анализа (табл. 2), так как в образцах, отмытых от хлористого аммония, количество азота превосходит количество хлора,

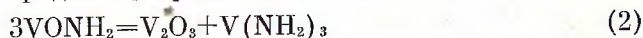
подвергавшегося аммонолизу. Аналогичные промежуточные продукты были получены также при взаимодействии с аммиаком оксохлоридов железа и алюминия [19].

Особый интерес представляет отнесение полос при 1400 и 960 см^{-1} . Согласно литературным данным, полоса при 1400 см^{-1} относится к деформационным колебаниям групп NH_4^+ . В случае полного удаления NH_4Cl она должна исчезнуть. Однако в чистом VONH_2 , не содержащем примеси иона хлора, данная полоса сохраняется, причем ее интенсивность не уменьшается; в то же время другие полосы, относящиеся к колебаниям группы аммония (1750, 3050 и 3150 см^{-1}), исчезают. Аналогичные результаты получены в работе [20] при исследовании аммонолиза VCl_3 , но отнесение полосы при 1400 см^{-1} не сделано. Возможно, данная полоса относится не только к колебаниям группы NH_4^+ , но соответствует деформационным колебаниям группы NH_2^- .

Полоса при 960 см^{-1} находится в области валентных колебаний двойной связи металл — кислород [21, 22]. Указанная полоса появляется только в процессе аммонолиза VOCl . То, что она не смещается при дейтерировании, позволяет отнести ее к колебаниям связи ванадий — кислород. Следовательно, в результате аммонолиза VOCl происходит повышение частоты валентных колебаний связи ванадий — кислород, что связано с увеличением кратности связи. Вероятно, в оксоамиде присутствуют цепочки $\dots\text{VOVO}\dots$ со связями ванадий — кислород типа $\text{V} \leftarrow \text{O} \rightarrow \text{V}$ или $\text{V} \leftarrow \text{O} - \text{V}$.

Сделанное предположение подтверждается исследованием магнитной восприимчивости VOCl и VONH_2 . Полученное нами значение χ_M' для VOCl составляет $2078 \cdot 10^{-6}$, а $\mu_{\text{эфф}} = 2,22$ М. Б. При понижении температуры $\mu_{\text{эфф}}$ VOCl монотонно убывает. Заниженное значение $\mu_{\text{эфф}}$ по сравнению с $\mu_{\text{теор}}$ (2,83 М.Б.) может быть вызвано сильными обменными взаимодействиями между ионами ванадия посредством связей с кислородом или хлором. Магнитная восприимчивость VONH_2 составляла $3353 \cdot 10^{-6}$, а $\mu_{\text{эфф}} = 2,79$ М.Б. При понижении температуры значение $\mu_{\text{эфф}}$ также убывает. Магнитные восприимчивости VOCl и VONH_2 не подчиняются закону Кюри—Вейсса. $\mu_{\text{эфф}}$ VONH_2 больше по сравнению с $\mu_{\text{эфф}}$ VOCl . Это, очевидно, связано, как показали данные ИК спектроскопии, с повышением кратности связи ванадий — кислород в VONH_2 . При этом происходит уменьшение числа парамагнитных ионов ванадия, между которыми осуществляются обменные взаимодействия [23].

В ИК спектре продукта, синтезированного при 200° С, присутствуют все полосы, обнаруженные в VONH_2 , за исключением полосы при 960 см^{-1} (рис. 2, а). Выше было показано, что химический состав соединения аналогичен VONH_2 , однако, согласно рентгеновскому анализу, в нем содержится трехокись ванадия. На основании полученных данных можно предположить, что оксоамид ванадия при температуре ~200° С разлагается по аналогии с оксохлоридами [24] по схеме:



Для подтверждения высказанного предположения использовали метод дифференциального термического анализа VONH_2 и продукта, синтезированного при 200° С, с одновременным анализом отходящих газов на аммиак. На дифференциальной кривой нагревания VONH_2 обнаружены два эндотермических эффекта при 160 и 260° С (рис. 3, а), а на соответствую-

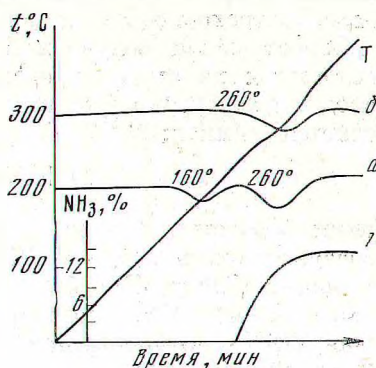
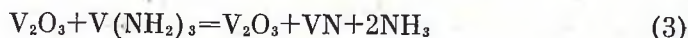


Рис. 3. Термограммы продуктов взаимодействия VOCl с аммиаком: а — VONH_2 ; б — $\text{V}_2\text{O}_3 + \text{V}(\text{NH}_2)_3$. г — кривая выделения аммиака

ющей кривой продукта, синтезированного при 200° С, только один эффект при 260° С (рис. 3, б). Эффект при 160° С не сопровождался изменением массы образца и выделением аммиака. Количество выделившегося NH₃ при нагревании каждого продукта ~13%. Конечными продуктами термического разложения, по данным рентгенофазового и химического анализов, были трехокись и нитрид ванадия VN.

Сопоставление полученных данных показывает, что VONH₂ при 160° С разлагается на амид и трехокись ванадия по схеме (2). При 260° С происходит разложение триамида ванадия до нитрида, в результате чего выделяется аммиак:



Таким образом, в процессе взаимодействия VOCl с аммиаком при 200° С образуется смесь V₂O₃ и V(NH₂)₃ с содержанием ванадия и азота, соответствующим VONH₂. При более высоких температурах V(NH₂)₃ разлагается с образованием VN. Благодаря этому конечными продуктами взаимодействия VOCl с аммиаком при 400° С являются V₂O₃ и VN. При температурах выше 600° С V₂O₃ реагирует с аммиаком с образованием VN, поэтому при высоких температурах продуктами взаимодействия VOCl являются нитриды ванадия.

Литература

1. Н. И. Воробьев, Л. В. Кобец, С. С. Гусев, Ю. А. Райков. Ж. неорган. химии, 15, 2168 (1970).
2. Н. И. Воробьев, В. В. Почковский, Л. В. Кобец. Ж. неорган. химии, 16, 886 (1971).
3. H. Oppermann. Z. anorgan. allgem. Chem., 351, 127 (1967).
4. W. P. Griffith. J. Chem. Soc. (A), 2, 211 (1969).
5. R. Vonnaire. Compt. rend., Acad. Sci. (B), 266, 1415 (1968).
6. R. Colton, R. Forthing. Aust. J. Chem., 21, 589 (1968).
7. F. A. Miller, L. R. Cousins. J. Chem. Phys., 26, 329 (1957).
8. G. M. Borrow, R. H. Krueger, F. Basolo, J. Inorg. Nucl. Chem., 355, 209 (1967).
9. Я. Харитонов, В. П. Орловский, И. В. Тананаев. Ж. неорган. химии, 8, 1093 (1963).
10. R. Breg, J. Rouxel. Compt. rend., Acad. Sci. (C), 270, 491 (1970).
11. B. R. Cain, J. M. Freeman, F. Henshall. Canad. J. Chem., 47, 2947 (1969).
12. A. Miller, R. Kebabcioglu, B. Krebs, P. Boucher, J. Portier, P. Hagenmuller. Z. anorgan. Chem., 368, 31 (1969).
13. P. Bouclier, J. Portier, P. Hagenmuller. Compt. rend., Acad. Sci. (C), 268, 720 (1969).
14. H. Jacobs, K. Juza. Z. anorgan. Chem., 370, 248 (1968).
15. W. F. Sherman, P. P. Smulowitsch. J. Chem. Phys., 52, 5187 (1970).
16. A. Benabdoun, F. Remy, J. Bernard. Compt. rend., Acad. Sci. (C), 266, 1580 (1968).
17. D. C. Bradley, M. H. Gitlitz. J. Chem. Soc. (A), 6, 980 (1969).
18. D. C. Bradley, M. H. Githitz. Nature, 218, 353, 5139 (1968).
19. P. Hagenmuller, J. Portier, B. Barbe, P. Bouclier. Z. anorgan. Chem., 355, 209 (1967).
20. Hiroaki Tagawa, Kikuo Ishii. Kogyo Kagaku Zasshi, 70, 617 (1967).
21. J. Selbin, L. H. Holmes, McClynn. Chem. Ind., 3, 746 (1961).
22. K. L. Baber, D. A. Edwards, G. W. A. Fowles, K. G. Williams. J. Inorg. Nucl. Chem., 29, 1881 (1967).
23. Б. Т. Калинин, В. В. Зеленцов, О. Н. Кузьмичева, Т. Т. Аминов. Ж. неорган. химии, 15, 661 (1970).
24. H. Schäfer, F. Wartenpfehl, E. Weise. Z. anorgan. allgen. Chem., 295, 2681 (1958).

Белорусский технологический институт им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию
12 июля 1971 г.