

УДК 546.881

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

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ VOCl_2 С АММИАКОМ

Исследовано взаимодействие VOCl_2 с аммиаком в интервале температур 20—700°С. Показано, что при комнатной температуре образуется пентаммиакат ванадилхлорида. При 200°С и выше взаимодействие оксхлоридов ванадия различных степеней окисления VOCl , VOCl_2 и VOCl_3 с аммиаком приводит к образованию одинаковых продуктов.

При исследовании процесса аммонолиза VOCl_3 было показано, что в области низких температур (0—20°С) основным продуктом реакции является $\text{VOCl}_2 \cdot 5\text{NH}_3$ [1]. При температурах выше 200°С аммонолиз VOCl_3 сопровождается восстановлением ванадия до трехвалентного состояния с образованием смеси хлорамидо- и хлоримидопроизводных ванадия (III) и (IV). Выше 300°С образуется смесь трехокиси и нитрида ванадия, а при температуре 700°С — практически чистый нитрид ванадия [2].

Для подтверждения химизма аммонолиза VOCl_3 представляло интерес изучить взаимодействие VOCl_2 с аммиаком в широком интервале температур, поскольку этот процесс до настоящего времени не изучен.

Безводный VOCl_2 получали взаимодействием VOCl и VOCl_3 в запаянной ампуле по методике [3]. Полученный продукт представлял собой иглообразные блестящие кристаллы светло-зеленого цвета, состав которых соответствовал формуле VOCl_2

Таблица 1

Динамика поглощения аммиака безводным VOCl_2

Время, ч	Мольное отношение $\text{VOCl}_2 : \text{NH}_3$	Время, ч	Мольное отношение $\text{VOCl}_2 : \text{NH}_3$
0,5	1 : 0,34	72	1 : 3,08
1,5	1 : 0,67	192	1 : 3,91
4	1 : 0,87	264	1 : 4,38
24	1 : 1,80	360	1 : 4,92

Найдено, %: V — 36,8; Cl — 51,7.

Для VOCl_2 вычислено, %: V — 36,9; Cl — 51,5.

Учитывая крайнюю гигроскопичность VOCl_2 , все операции с ним проводили в сухой атмосфере бокса.

Исследование взаимодействия VOCl_2 с газообразным аммиаком при комнатной температуре было выполнено в статических условиях в реакторе, снабженном U-образным ртутным манометром. Навеску VOCl_2 в чашечке помещали в реактор, вакуумировали систему до 10^{-2} мм рт. ст., а затем запускали осушенный над твердой щелочью и металлическим натрием аммиак до атмосферного давления. Так как в результате реакции давление аммиака уменьшалось, в систему периодически вводили новые порции NH_3 . Зная навеску образца, объем реактора и изменение давления в системе рассчитывали количество аммиака, поглощенного одним молем VOCl_2 . Данные о скорости взаимодействия VOCl_2 с аммиаком приведены в табл. 1. Полученные результаты показывают, что за сутки один моль VOCl_2 поглощает два моля аммиака. Примерно через две недели соотноше-

Состав продуктов взаимодействия VOCl_2 с аммиаком при различных температурах

Темпер. взаим., °С	Время взаим., ч	Состав до отмывки жидким аммиаком, %				Отношение V : Cl : N	Состав после отмывки жидким аммиаком				Отношение V : Cl : N
		V _{общ}	V ⁴⁺	Cl	N		V _{общ}	V ⁴⁺	Cl	N	
20	3	33,0	32,8	45,5	10,1	1 : 1,98 : 1,10	26,2	26,0	37,5	22,1	1 : 2,03 : 3,11
	24	27,2	27,4	38,9	21,4	1 : 2,05 : 2,88	22,7	22,9	31,7	29,7	1 : 2,01 : 4,81
150	6	19,4	23,5	31,6	19,4	1 : 1,68 : 2,25	46,8	54,8	9,26	25,8	1 : 0,28 : 2,01
200	3	43,0	70,4	30,4	14,3	1 : 4,01 : 4,205	48,0	72,0	7,8	22,0	1 : 0,23 : 1,67
250	3	62,5	123,0	—	16,4	1 : 0,02 : 0,97	—	—	—	—	—
300	2	62,8	127,0	—	15,8	1 : 0 : 0,91	—	—	—	—	—
400	3	68,8	138,0	—	9,8	1 : 0 : 0,52	—	—	—	—	—
500	2	73,5	147,8	—	19,1	1 : 0 : 0,95	—	—	—	—	—
700	2	77,0	153,6	—	22,5	1 : 0 : 1,07	—	—	—	—	—

ние $\text{VOCl}_2 : \text{NH}_3$ становится равным 1 : 5. При более длительном выдерживании VOCl_2 в атмосфере аммиака это соотношение не изменялось. В результате взаимодействия вес навески ванадилхлорида увеличился на 60,5%, что также соответствует присоединению пяти молей аммиака.

Для определения состава продуктов взаимодействия были проведены опыты по насыщению навесок VOCl_2 избытком аммиака в динамических условиях при различных температурах с последующим анализом образцов на содержание ванадия, хлора и азота по методикам, описанным в работах [1, 2]. Для установления состава образцов использовали методы ИК спектроскопии и рентгенофазового анализа. В результате насыщения

Таблица 3

Магнитная восприимчивость VOCl_2 при различных температурах ($\chi_{\text{диа}} = 71 \cdot 10^{-6}$)

T, °K	$\chi_{\text{диа}} \cdot 10^{-8}$	$\chi_{\text{мол}} \cdot 10^{-6}$	$\mu_{\text{эфф}}$, М.Б.
295	6,05	906	1,47
263	6,14	918	1,39
253	6,15	921	1,37
243	6,29	941	1,35
233	6,35	946	1,33
223	6,46	961	1,31
213	6,66	961	1,30
193	6,85	1016	1,25
183	6,90	1023	1,23

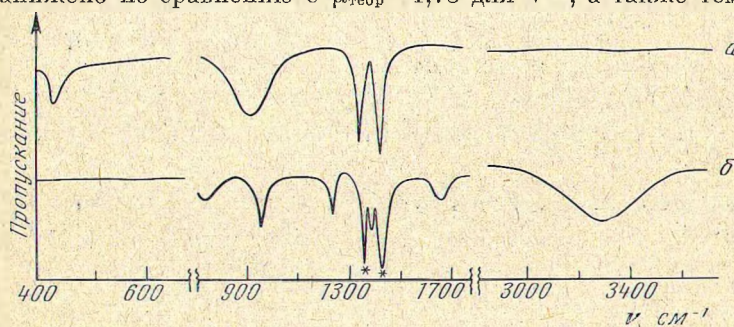
ванадилхлорида аммиаком при 20°С в течение 24 ч соотношение V : Cl : N составляло ~1 : 2 : 3, а после промывки образца жидким аммиаком ~1 : 2 : 5 (табл. 2). Полученные данные свидетельствуют о том, что хлористый аммоний в процессе взаимодействия VOCl_2 с аммиаком при 20°С не образуется, так как после промывки жидким аммиаком соотношение V : Cl в образце не изменялось. Это означает, что аммонолиз VOCl_2 при данных условиях не происходит. Следовательно, аммиак координационно связывается с VOCl_2 и конечным продуктом насыщения является пентаммиакат ванадилхлорида $\text{VOCl}_2 \cdot 5\text{NH}_3$. Весь ванадий в полученном соединении, по данным химического анализа, находится в четырехвалентном состоянии. На рентгенограмме этого вещества не обнаружено никаких пиков.

Данные табл. 2 показывают, что при 150°С начинается частичное восстановление ванадия до V^{3+} (содержание V^{4+} превосходит $\text{V}_{\text{общ}}$), сопровождающееся возникновением NH_4Cl . Соотношение V : Cl : N показывает, что содержание хлора в продуктах взаимодействия меньше, чем в исходном VOCl_2 . При 200°С количество хлора в образцах становится еще меньше, а ванадий почти полностью восстанавливается до трехвалентного состояния. Дальнейшее повышение температуры до 250 и 300°С приводит к удалению из VOCl_2 всего хлора в виде NH_4Cl , а в полученных продуктах содержание ванадия и азота составляет 62,5–62,8 и 16,4–15,8% соответственно. На рентгенограммах образцов обнаружены пики, относящиеся к V_2O_3 . Сравнение данных образцов с продуктом, полученным в результате

взаимодействия VOCl_2 с аммиаком при 200°C , показывает, что все эти вещества аналогичны и представляют собой смесь V_2O_3 и $\text{V}(\text{NH}_2)_3$. Взаимодействие VOCl_2 с аммиаком при 400°C , по данным рентгенофазового анализа, приводит к образованию продукта, в котором основными фазами являются трехокись и нитрид ванадия VN . При 700°C полученное вещество представляет собой нитрид ванадия с содержанием ванадия и азота 77,2 и 22,5% соответственно.

Продукты, образующиеся при взаимодействии VOCl_2 с аммиаком, были исследованы с помощью методов ИК спектроскопии, дифференциально-термического анализа, а также была измерена их магнитная восприимчивость.

В ИК спектре VOCl_2 присутствуют только две полосы при 420 и 910 см^{-1} (см. рисунок). Полоса при 420 см^{-1} , вероятно, относится к колебанию связи $\text{V}-\text{Cl}$ [4–6]. Довольно широкая очень интенсивная полоса с максимумом при 910 см^{-1} , по данным работ [7, 8], выходит за пределы частот валентных колебаний $\text{V}=\text{O}$, которые лежат в области $985 \pm 50\text{ см}^{-1}$. Известно [9, 10], что понижение частоты валентных колебаний связи металл — кислород связано с уменьшением кратности связи и образованием цепочек. Положение и ширина полосы, характеризующей валентные колебания связи ванадий — кислород в VOCl_2 , очевидно, соответствуют наличию в данном соединении цепочек $\cdots\text{VOVO}\cdots$ со связями ванадий — кислород типа $\text{V} \rightleftharpoons \text{O} = \text{V} | \text{O}$ или $\text{VO}-\text{V}$. Такое предположение подтверждается результатами измерения магнитной восприимчивости VOCl_2 при различных температурах (табл. 3). Значение $\mu_{\text{эфф}}$, равное 1,47 М.Б., значительно занижено по сравнению с $\mu_{\text{теор}} = 1,73$ для V^{4+} , а также температур-



ИК спектры поглощения:

β — $\text{VOCl}_2 \cdot 5\text{NH}_3$; α — VOCl_2 . Звездочкой отмечены полосы поглощения вазелинового масла

ная зависимость $\mu_{\text{эфф}}$ указывает на сильное обменное взаимодействие между ионами ванадия через ванадилные мостики. Магнитная восприимчивость $\text{VOCl}_2 \cdot 5\text{NH}_3$ в зависимости от времени измерялась ранее [11].

ИК спектр $\text{VOCl}_2 \cdot 5\text{NH}_3$, полученного из ванадилхлорида (рис. 1, б) аналогичен спектру такого же соединения, синтезированного из VOCl_2 , который обсуждался в работе [12]. В $\text{VOCl}_2 \cdot 5\text{NH}_3$ наблюдается смещение полосы, относящейся к валентным колебаниям связи ванадий — кислород в коротковолновую область спектра на 50 см^{-1} . Это может быть вызвано тем, что в присутствии аммиака происходит разрыв мостиковых связей $\cdots\text{VOVO}\cdots$ и образование кратных ковалентных связей $\text{V}=\text{O}$. Подобное явление обнаружено при взаимодействии NbOCl_3 с азотсодержащими лигандами [13].

Данные ИК спектров показывают, что изучение характера связи ванадий — кислород в VOCl_2 представляет значительный интерес и требует дополнительных исследований, так как в отличие от многочисленных работ, в которых обнаружено понижение частоты колебаний связи $\text{M}=\text{O}$ при комплексообразовании, в данном случае наблюдается ее смещение в сторону коротких длин волн.

Состав, термическая устойчивость и другие свойства продуктов взаимодействия VOCl_2 с аммиаком при повышенных температурах совершенно аналогичны образцам, полученным из VOCl_3 в тех же условиях и обсуждавшимся в работах [2, 11, 14].

Полученные данные показывают, что взаимодействие оксохлоридов ванадия различных степеней окисления — VOCl , VOCl_2 и VOCl_3 с аммиаком при повышенных температурах (200°C и выше) приводит к образованию одинаковых продуктов. При температурах около 200°C это трехокись и триамид ванадия, при 400°C — V_2O_3 и VN , а выше 600°C — нитрид ванадия состава VN .

Литература

1. Н. И. Воробьев, Л. В. Кобец, С. С. Гусев, Ю. А. Райков. *Ж. неорганической химии*, **15**, 2168 (1970).
2. Н. И. Воробьев, В. В. Печковский, Л. В. Кобец. *Ж. неорганической химии*, **16**, 886 (1971).
3. H. Oppermann. *Z. anorgan. allgem. Chem.*, **351**, 113 (1967).
4. A. W. Duckworth, G. W. Fowles, P. F. Greene. *J. Chem. Soc. (A)*, **10**, 1592 (1967).
5. G. W. A. Fowles, D. E. Lewis, R. A. Walton. *J. Chem. Soc. (A)*, **7**, 1468 (1968).
6. O. Piovesana, J. Selbin. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **31**, 433 (1969).
7. J. Selbin, L. H. Holmes, S. P. Glynn. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **25**, 1359 (1963).
8. Ю. Я. Харитонов, Ю. А. Буслаев. *Изв. АН СССР. Отд. хим. н.*, **3**, 393 (1962).
9. В. А. Коган, Л. Э. Ламперт, О. А. Осипов, Г. В. Немиров, А. Н. Ныркова, *Ж. физ. химии*, **43**, 45 (1969).
10. С. Djorjevic, S. Katavic. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **25**, 1099 (1963).
11. Л. В. Кобец, Л. П. Дмитриева, Н. И. Воробьев, В. В. Печковский. *Докл. АН БССР*, **15**, 713 (1971).
12. Л. В. Кобец, Н. И. Воробьев, В. В. Печковский, А. И. Комяк. *Ж. прикл. спектроскопии*, **15**, 682 (1971).
13. С. М. Синицына, В. И. Синягин, Б. А. Буслаев. *Ж. неорганической материи*, **5**, 521 (1969).
14. Н. И. Воробьев, В. В. Печковский, Л. В. Кобец. *Ж. неорганической химии*, **15**, 3002 (1970).

Белорусский технологический институт
им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию
12 июня 1971 г.