

УДК 546.881 543.226

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

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ ПРОДУКТОВ  
ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ  $\text{VOCl}_3$  С АММИАКОМ

Проведено исследование термической устойчивости пентаммиаката ванадилхлорида в инертной атмосфере. Показано, что при нагревании этого соединения до  $280^\circ\text{C}$  происходит обратимое удаление трех молей аммиака. Нагревание выше  $280^\circ\text{C}$  приводит к необратимому разложению  $\text{VOCl}_2 \cdot 5\text{NH}_3$ , в процессе которого происходит аммонолиз данного соединения. Конечными продуктами разложения являются  $\text{V}_2\text{O}_3$  и  $\text{VN}$ .

При исследовании взаимодействия окситрихлорида ванадия с аммиаком нами было показано, что конечным продуктом реакции является аммиакат ванадилхлорида в смеси с хлористым аммонием. Указанный процесс описывается следующим уравнением:



Очистку пентаммиаката ванадилхлорида от хлористого аммония проводили многократной промывкой смеси жидким аммиаком. В результате был получен продукт следующего состава:

Найдено, %: V — 22,6; Cl — 31,4; N — 31,2.  
Для  $\text{VOCl}_2 \cdot 5\text{NH}_3$  вычислено, %: V — 22,8; Cl — 31,9; N — 31,4.

Для изучения свойств пентаммиаката ванадилхлорида предпринято исследование термической устойчивости данного соединения как в смеси с хлористым аммонием, так и очищенного от него. Ввиду неустойчивости исходных продуктов во влажном воздухе все подготовительные операции проводили в сухой инертной атмосфере бокса.

В качестве основного метода исследования использовали дифференциальный термический анализ. Термограммы снимали на пирометре Курнакова ПК-59. Навески образцов для анализа составляли 0,8—1 г. Термографирование проводили в U-образных кварцевых сосудах с отводом вверх для отбора отходящих газов. Перед опытом реакционный сосуд с навеской исследуемого вещества тщательно продували аргоном, после чего включали печь. Отходящие газы, выделяющиеся при нагревании исходных веществ, пропускали через поглотители с целью определения содержания в них аммиака, окситрихлорида ванадия и хлористого водорода.

На рис. 1 представлены кривые нагревания смеси пентаммиаката ванадилхлорида с  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (а), чистого аммиаката (б), реактивного хлористого аммония марки «х.ч.» (в) и ванадилхлорида (г). На дифференциальной кривой (рис. 1, а) наблюдается шесть эндотермических эффектов при 110, 215, 250, 285, 325 и  $375^\circ\text{C}$ .

Кривые 3 на рис. 1 соответствуют выделению аммиака в процессе нагревания. Для расшифровки эффектов, зарегистрированных на термограммах, после каждого эффекта отбирали пробы и анализировали их, а также проводили опыты по длительному нагреванию исходных продуктов в изо-

термических условиях в атмосфере аргона. Выделяющийся при этом аммиак поглощали 0,1 N раствором серной кислоты,  $\text{VOCl}$  — четыреххлористым титаном, хлористый водород — раствором щелочи. В продуктах нагревания определяли содержание основных компонентов; ванадий — титрованием с солью Мора, хлор — аргентометрически, азот по методу Кьельдаля, окислительное состояние ванадия — титрованием  $\text{KMnO}_4$ .

Анализом газовой фазы в процессе термографирования установлено, что при нагревании продуктов до  $280^\circ\text{C}$  происходит выделение аммиака

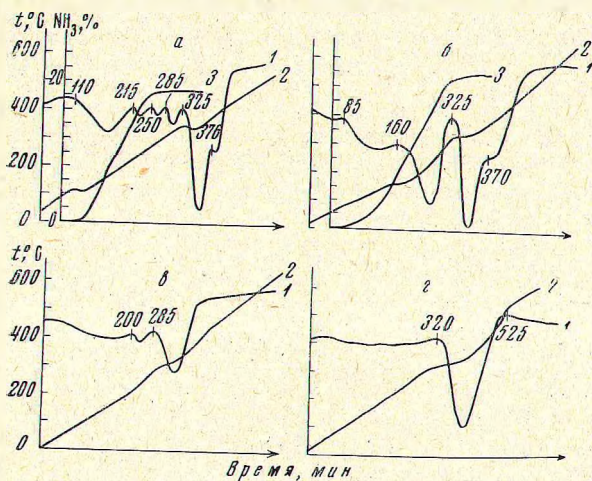


Рис. 1

Рис. 1. Термограммы:

$a$  —  $\text{VOCl}_2 \cdot 5\text{NH}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$ ;  $б$  —  $\text{VOCl}_2 \cdot 5\text{NH}_3$ ;  $в$  —  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ;  $г$  —  $\text{VOCl}_2$ ; 1 —  $\Delta t$ , град; 2 —  $t$ ,  $^\circ\text{C}$ ; 3 — кривая выделения аммиака

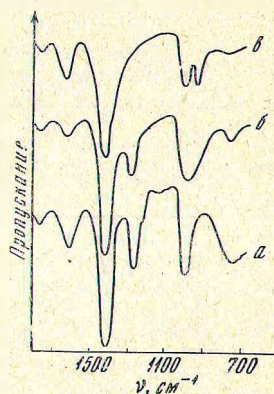


Рис. 2

Рис. 2. ИК-спектры поглощения:

$a$  — исходной смеси;  $б, в$  — продуктов, нагретых при 100 и  $200^\circ\text{C}$  в изотермических условиях

в количестве около 18% (от массы исходной навески) в случае продукта, содержащего примесь хлористого аммония, и ~21% при нагревании чистого вещества. Это количество соответствовало отщеплению трех молей аммиака.

Для выяснения обратимости этого процесса были проведены следующие опыты: в процессе термографирования при  $200^\circ\text{C}$  отбирали пробу вещества и затем насыщали ее аммиаком при комнатной температуре.

Полученный при этом продукт имел состав, ИК-спектр и термограмму, аналогичные пентаммиакаату ванадилхлорида. На основании приведенных данных можно сделать вывод, что при нагревании  $\text{VOCl}_2 \cdot 5\text{NH}_3$  до  $280^\circ\text{C}$  (в условиях термографирования) происходит обратимое удаление трех молей аммиака с образованием продукта состава  $\text{VOCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ .

Чтобы определить, какие эффекты вызваны отщеплением этого количества аммиака, были сняты термограммы реактивного хлористого аммония и очищенного аммиаката ванадилхлорида в условиях, аналогичных вышеописанным.

На дифференциальной кривой нагревания хлористого аммония эффекты при 200 и  $280^\circ\text{C}$  вызваны полиморфным превращением и возгонкой  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . При сравнении термограммы (рис. 1, в) с дифференциальной кривой нагревания исходного продукта, эффекты при 215 и  $285^\circ\text{C}$  были отнесены к полиморфному превращению и возгонке хлорида аммония. Полученные данные позволяют сделать вывод, что эффекты при 110 и  $250^\circ\text{C}$  на кривой нагревания (рис. 1, а) соответствуют отщеплению двух и одного моля аммиака с образованием три- и диаммиакатов ванадилхлорида. В отличие от термограммы (рис. 1, а) на кривой нагревания чистого продукта отсутству-

ют эффекты, вызванные примесью  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Выделение аммиака при нагревании этого продукта облегчается и происходит при более низких температурах, в сравнении с веществом, содержащим хлористый аммоний. На дифференциальной кривой (рис. 1, б) отщеплению трех молей аммиака соответствуют эндотермические эффекты при 80 и 160° С. Смещение этих эффектов в низкотемпературную область, вероятно, объясняется тем, что наличие примеси хлористого аммония затрудняет выделение аммиака.

Выше 300° С характер эффектов на термограммах (а и б) практически одинаков как для соединения, содержащего примесь  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , так и для чистого аммиаката ванадилхлорида. На этом основании можно утверждать, что эффекты при 320 и 370° С вызваны термическим разложением  $\text{VOCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ , которое протекает очень сложно.

Химический состав продуктов, полученных при изотермическом нагревании пентаммиаката ванадилхлорида в инертной атмосфере

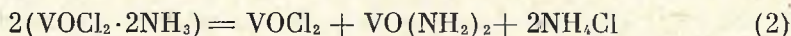
Температура, °С	Соединение	Убыль массы после нагревания, %	Кал-во выдел. $\text{NH}_3$ , %	Состав, %				V : Cl : N
				V общ	V <sup>4+</sup>	Cl	N	
200	$\text{VOCl}_2 \cdot 5\text{NH}_3$	28,9	22,4	36,3	35,7	36,8	11,1	1 : 1,470 : 1,120
250		60,5	24,5	56,3	59,7	12,7	6,9	1 : 0,341 : 0,495
300		61,5	24,9	64,5	68,2	3,8	5,5	1 : 0,013 : 0,332
400		61,8	25,2	67,0	117	—	5,4	1 : 0 : 0,294
100	$\text{VOCl}_2 \cdot 5\text{NH}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$	10,5	11,4	19,9	20,3	40,6	21,5	1 : 2,94 : 3,90
150		23,6	15,6	24,1	25,0	44,0	20,2	1 : 2,64 : 3,07
200		32,2	16,3	33,6	33,3	39,7	18,5	1 : 1,66 : 1,98
250		70,2	16,8	52,6	53,8	15,4	14,9	1 : 0,42 : 1,03
300		70,8	17,0	58,3	60,9	3,1	10,3	1 : 0,07 : 0,64
400		71,2	17,5	66,5	114	—	5,7	1 : 0 : 0,31

Поэтому особое внимание было уделено расшифровке эффектов, наблюдаемых при 320 и 370° С. С этой целью были использованы данные опытов по изотермическому нагреванию пентаммиаката ванадилхлорида в инертной атмосфере. Как видно из таблицы, в изотермических условиях уже при 150° С происходит удаление трех молей аммиака, в то время как в условиях термографирования этот процесс заканчивается при ~ 280° С.

Для выяснения природы продуктов, образующихся в процессе нагревания, снимали их ИК-спектры\* и в некоторых случаях проводили рентгенофазовый анализ. В ИК-спектре продукта, выдержанного при 100° С, сохраняются полосы при 750, 1265 и 1650  $\text{см}^{-1}$ , относящиеся к деформационным колебаниям координированных молекул аммиака [1, 2], а в случае вещества, прогретого при 200° С, эти полосы исчезают (рис. 2); соотношение V : Cl : N становится равным 1 : 1,66 : 1,98.

Эти данные показывают, что в изотермических условиях при 200° С начинается необратимое разложение  $\text{VOCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ , по-видимому, сопровождающееся частичным аммонолизом продукта с образованием хлорамидопроизводных ванадила,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и некоторого количества свободного ванадилхлорида.

Этот процесс может протекать по следующей схеме:



Вещество после нагревания при 200° С приобретало зеленую окраску, характерную для ванадилхлорида, а в ИК-спектре этого продукта наблюдалось раздвоение частоты колебания двойной связи ванадий — кислород на две компоненты, одинаковые по интенсивности, при 975 и 925  $\text{см}^{-1}$ , а также увеличение интенсивности полосы при 1605  $\text{см}^{-1}$ . Раздвоение час-

\* ИК-спектры сняты Р. Я. Мельниковой.

тоты колебаний связи  $V=O$ , вероятно, можно объяснить появлением в продуктах нагревания хлорамидопроизводных ванадила и ванадилхлорида, в которых состояние группы  $V=O$  неодинаково.

Нами был синтезирован чистый  $VOCl_2$  по методике [3], который имел следующий состав:

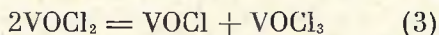
Найдено, %: V — 36,7; Cl — 51,7.  
Для  $VOCl_2$  вычислено, %: V — 36,9; Cl — 51,5.

Колебания двойной связи ванадий — кислород в этом соединении наблюдались при  $915\text{ см}^{-1}$ .

Увеличение интенсивности полосы при  $1605\text{ см}^{-1}$ , очевидно, вызвано появлением в процессе нагревания амидогрупп, которые, на основании литературных данных [3], имеют полосу поглощения с частотой при  $1600\text{ см}^{-1}$ .

На образование  $VOCl_2$  указывало и появление паров окситрихлорида ванадия при нагревании вещества в изотермических условиях при  $250^\circ\text{C}$ .

Опперман [4] показал, что ванадилхлорид диспропорционирует по следующей схеме:



На кривой нагревания в инертной атмосфере (рис. 1, *з*) разложению  $VOCl_2$  соответствовал эндотермический эффект при  $320^\circ\text{C}$ . При нагревании в изотермических условиях разложение  $VOCl_2$  начинается при более низких температурах.

Выделяющиеся пары окситрихлорида ванадия поглощали четыреххлористым титаном и снимали ИК-спектр, который был аналогичен спектру  $VOCl_3$ , приведенному в работах [5, 6].

Из данных таблицы видно, что при нагревании продуктов при  $250^\circ\text{C}$  начинается процесс восстановления ванадия до трехвалентного состояния (содержание  $V^{4+}$  превышает общее содержание ванадия).

Убыль массы после нагревания при  $250^\circ\text{C}$  возрастает до 60,5% для чистого  $VOCl_2 \cdot 5NH_3$  и до 70,2% для продукта, содержащего примесь  $NH_4Cl$ . Нагревание выше  $300^\circ\text{C}$ , вероятно, приводит к разложению амидопроизводных ванадила, а также сопровождается полным восстановлением ванадия до трехвалентного состояния. В процессе нагревания наблюдалось выделение хлористого водорода, вещество приобретало черный цвет, а содержание хлора в нем уменьшалось до 4%. Продукты, нагретые при  $250^\circ\text{C}$ , не имеют полос поглощения в ИК-спектрах, в области  $400\text{—}4000\text{ см}^{-1}$ .

Химический анализ вещества, выдержанного при  $400^\circ\text{C}$ , показал, что в его составе содержится 67% ванадия и около 5,5% азота, весь ванадий полностью восстанавливается до трехвалентного состояния, а отношение  $V:N$  составляет 1:0,3.

Это позволило предположить, что в результате нагревания образуется смесь трехоксида и нитрида ванадия, для которой вычисленное соотношение  $V:N$  равно 1:0,33.

Чтобы подтвердить это предположение, был проведен рентгенофазовый анализ полученных продуктов. На рентгенограмме (рис. 3, *а*) обнаружена трехокись ванадия и пики, относящиеся к другому веществу.

Представляло интерес сравнить рентгенограммы продукта и нитрида ванадия, который был получен взаимодействием газообразных  $VOCl_3$  и аммиака при  $700^\circ\text{C}$ .

Найдено, %: V — 78,3; N — 21,7.  
Для  $VN$  вычислено, %: V — 78,5; N — 21,5.

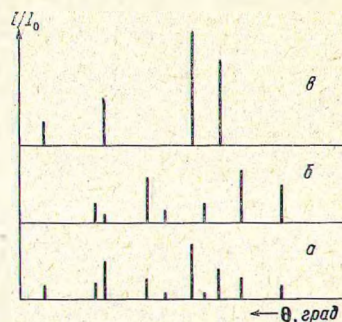


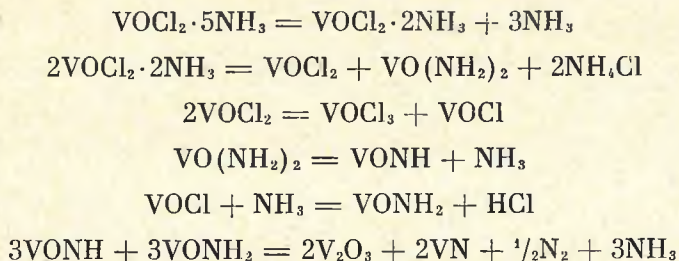
Рис. 3. Результаты рентгенофазового анализа:

*а* — конечный продукт нагревания; *б* —  $V_2O_5$ ; *в* —  $VN$

Как видно из (рис. 3, в), пики, соответствующие нитриду ванадия, совпадают с пиками, обнаруженными на рентгенограмме продукта термического разложения аммиаката ванадилхлорида. Таким образом, полученные данные показывают, что при нагревании  $\text{VOCl}_2 \cdot 5\text{NH}_3$  в инертной атмосфере образуется смесь трехокси и нитрида ванадия.

Исходя из приведенных результатов, а также термографического исследования  $\text{VOCl}_2$ , эндотермические эффекты при  $320^\circ\text{C}$  на кривых нагревания исходных продуктов были отнесены к термическому разложению ванадилхлорида, а эффекты при  $370^\circ\text{C}$ , очевидно, вызваны термолизом амидопроизводных ванадила, приводящим к образованию трехокси и нитрида ванадила.

Итак, процесс термического разложения пентаммиаката ванадилхлорида может быть схематично представлен следующими уравнениями реакций:



Однако приведенные уравнения реакций не отражают полностью превращений, происходящих при термическом разложении  $\text{VOCl}_2 \cdot 5\text{NH}_3$ . При нагревании этого соединения указанные реакции накладываются друг на друга и могут протекать параллельные процессы, усложняющие общую картину разложения.

#### Литература

1. G. F. Svatos, D. M. Sweeny, San-Ichiro Maruchima, C. Curran, J. V. Quagliano. *J. Amer. Chem. Soc.*, **79**, 3313 (1957).
2. Ю. Я. Харитонов, В. П. Орловский, И. В. Тананаев. *Ж. неорганической химии*, **8**, 1093 (1963).
3. P. Hagenmuller, J. Portier, B. Barbe, P. Bouglher. *Z. anorgan. allgem. Chem.*, **355**, 209 (1967).
4. H. Oppermann. *Z. anorgan. allgem. Chem.*, **351**, 127 (1967).
5. F. A. Miller, Z. R. Cousins. *J. Chem. Phys.*, **26**, 329 (1957).
6. L. D. Frederickson, Jr. D. M. Hausen. *Analyt. Chem.*, **35**, 818 (1963).

Белорусский технологический институт им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию  
11 июля 1969 г.