

УДК 546.881+542.91

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

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ОКСИТРИХЛОРИДА ВАНАДИЯ
С АММИАКОМ В ИНТЕРВАЛЕ 100—900°С

Исследовано взаимодействие окситрихлорида ванадия с аммиаком при различных температурах. Показано, что взаимодействие этих веществ при 100°С приводит к получению триаммиаката ванадилхлорида в смеси с хлористым аммонием. В интервале 200—300°С этот процесс сопровождается аммонолизом ванадилхлорида и восстановлением ванадия до степени окисления, равной 3. При 400—500°С конечными продуктами реакции являются трехокись и нитрид ванадия. Дальнейшее повышение температуры приводит к образованию нитридов ванадия различного состава.

Ранее нами было установлено, что при низких температурах ($\sim 0^\circ\text{C}$) взаимодействие окситрихлорида ванадия с аммиаком приводит к образованию пентааммиаката ванадилхлорида по уравнению:



При температуре красного каления образуются нитриды ванадия [1, 2]. Других данных о взаимодействии VOCl_3 с аммиаком в литературе не обнаружено.

Целью настоящей работы является исследование взаимодействия окситрихлорида ванадия с аммиаком в интервале температур 100—900°С. Исследование проводили по следующей методике: пары окситрихлорида ванадия из испарителя в смеси с осушенным азотом подавали в реактор, нагретый до заданной температуры. Противотоком парам VOCl_3 в реактор подавали осушенный аммиак. Для осушки азота использовали концентрированную серную кислоту, хлористый кальций и металлический натрий. Аммиак сушили с помощью твердой щелочи и металлического натрия.

Расход VOCl_3 и аммиака, а также температуру в зоне реакции поддерживали постоянными.

Продукты, полученные в результате взаимодействия VOCl_3 с аммиаком, растворяются в растворах щелочей и кислот, но не растворяются в воде и обычных органических растворителях: спиртах, ацетоне, бензоле, хлороформе, эфире. При хранении на воздухе они быстро гидролизуются, поэтому все операции с ними проводили в сухой инертной атмосфере бокса.

Полученные продукты анализировали на содержание основных компонентов; ванадий определяли титрованием солью Мора, хлор — аргентометрически, азот — методом Кьельдаля; степень окисления ванадия определяли титрованием KMnO_4 и рассчитывали на содержание V^{4+} . Если количество V^{4+} превышало общее содержание ванадия, это свидетельствовало о дальнейшем восстановлении ванадия до степени окисления, равной 3.

Для установления фазового состава получаемых продуктов использовали метод ИК-спектроскопии и рентгенофазовый анализ.

Химический анализ продукта, синтезированного при 100°С (табл. 1), показал, что ванадий в нем полностью находится в четырехвалентном со-

стоянии. В результате реакции 1 г-моля VOCl_3 связывает приблизительно 4 г-моля аммиака (соотношение $\text{V} : \text{Cl} : \text{N} \sim 1 : 3 : 4$).

В ИК-спектре полученного соединения обнаружены полосы с максимумами при 710, 985, 1265, 1405, 1600, 1750, 2815, 3050, 3150, 3350 см^{-1} (рис. 1, 1).

При сравнении наблюдаемых ИК-спектров со спектрами различных аммиакатов полосы при 710, 1265 и 1600 см^{-1} были отнесены к колебаниям координированных молекул аммиака [3—5].

Узкая интенсивная полоса при 985 см^{-1} характеризует колебания двойной связи ванадий — кислород [6].

Полосы при 1405 и 1750 см^{-1} соответствуют деформационным колебаниям группы NH_4^+ [7], а широкая сложная полоса с максимумами при 2815, 3050, 3150, 3350 см^{-1} относится к валентным колебаниям связей NH - и молекул координированного аммиака. На рентгенограмме продукта обнаружены пики, относящиеся к хлористому аммонiu, в то время как основное вещество рентгеноаморфно.

Для очистки от хлористого аммония проводили многократную промывку исходного продукта жидким аммиаком, который затем удаляли продувкой аргоном. После промывки содержание хлора в продукте уменьшилось, а содержание азота — возросло. Соотношение $\text{V} : \text{Cl} : \text{N}$ стало равным 1 : 2 : 5. Интенсивность полос при 1405 и 1750 см^{-1} в ИК-спектре промытого продукта сильно уменьшилось (рис. 1, 2). Эти данные показывают, что при промывке жидким аммиаком, наряду с удалением хлористого аммония, происходит присоединение двух молей аммиака с образованием пентаммиаката ванадилхлорида.

На основании полученных данных можно сделать вывод, что в результате взаимодействия VOCl_3 с аммиаком при 100° С образуется комплексный триаммиакат ванадилхлорида в смеси с хлористым аммонием. Процесс можно представить следующим суммарным уравнением:



Химический состав продукта, синтезированного при 200° С (табл. 1), показал, что в результате реакции часть ванадия восстанавливается до трехвалентного состояния, а 1 г-моля VOCl_3 связывает лишь 3 г-моля NH_3 ($\text{V} : \text{Cl} : \text{N} = 1 : 3 : 3$).

В ИК-спектре полученного соединения (рис. 1, 3) сохраняются полосы, относящиеся к валентным колебаниям связи $\text{V}=\text{O}$, деформационным колебаниям группы NH_4^+ и валентным колебаниям связей NH -. Полосы, соответствующие деформационным колебаниям координированных молекул аммиака, исчезают, за исключением полосы при 1630 см^{-1} . Работами ряда исследователей [8, 9] показано, что в этой области проявляются сим-

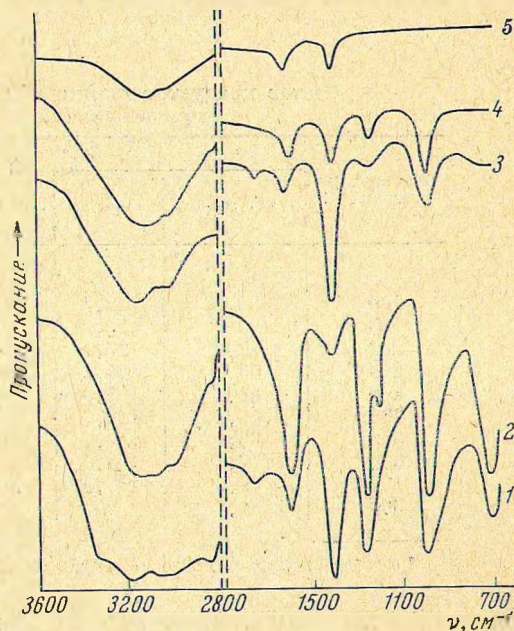


Рис. 1. ИК-спектры поглощения продуктов взаимодействия с аммиаком. Температура синтеза, °С:

1, 2 — 100; 3, 4 — 200; 5 — 300; 2, 4 — промытые жидким аммиаком продукты

метричные деформационные колебания группы NH_2^- . На рентгенограмме продукта обнаружены пики, соответствующие NH_4Cl . После многократной промывки исходной смеси жидким аммиаком соотношение $\text{V} : \text{Cl} : \text{N}$ в продукте становится равным $1 : 0,98 : 2,94$. В ИК-спектре продукта, промытого аммиаком, появляются полосы, соответствующие деформационным колебаниям координированных молекул аммиака, а интенсивность полос, соответствующих колебаниям групп NH_4^+ , значительно уменьшается (рис. 1, 4). Эти данные показывают, что в процессе отмытки на 1 моль VOCl_3 уда-

Таблица 1

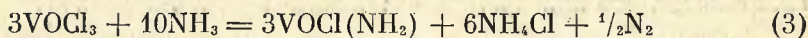
Состав продуктов взаимодействия VOCl_3 с аммиаком при различных температурах

Температура синтеза, °C	Состав, %				V : Cl : N
	V _{общ}	V ⁴⁺	Cl	N	
100	21,3	22,4	45,9	21,6	1 : 3,08 : 3,70
100 *	22,8	23,0	31,1	31,2	1 : 1,98 : 4,99
200	22,9	27,1	46,3	18,8	1 : 2,92 : 2,99
200 *	33,2	34,2	22,7	26,8	1 : 0,98 : 2,94
300	64,1	111,0	8,2	10,4	1 : 0,184 : 0,59
400	66,3	128,0	0	6,8	1 : 0 : 0,374
500	68,4	130,0	0	6,9	1 : 0 : 0,368
600	77,6	148,0	0	18,2	1 : 0 : 0,855
700	79,3	159,0	0	20,6	1 : 0 : 0,945
900	88,1	—	0	10,9	1 : 0 : 0,45

* Состав продуктов после промывки жидким аммиаком.

ляется 2 моля NH_4Cl . Одновременно происходит присоединение к отмытому продукту двух молекул аммиака. Все это позволило приписать продукту, полученному после отмытки NH_4Cl , формулу $\text{VOCl}(\text{NH}_2) \cdot 2\text{NH}_3$.

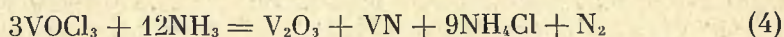
На основании полученных данных можно утверждать, что взаимодействие VOCl_3 с аммиаком при 200°C приводит к образованию продукта, отличающегося от аммиаката. Одновременно с восстановлением ванадия происходит замещение атомов хлора на амидогруппы с получением хлорамидопроизводных ванадила. Процесс можно описать следующим уравнением:



В результате взаимодействия VOCl_3 с аммиаком при 300°C происходит почти полное восстановление ванадия до трехвалентного состояния; содержание ванадия в продукте реакции резко возрастает, а хлора и азота уменьшается за счет возгонки образующегося хлористого аммония. В ИК-спектре (рис. 1, 5) этого продукта интенсивность полосы при 1630 см^{-1} возрастает, что свидетельствует о более полном аммонолизе. Полосы поглощения, соответствующей колебанию двойной связи ванадий — кислород, в спектре не обнаружено. На рентгенограмме продукта появляются пики, которые относятся к трехокиси ванадия (рис. 2, а). На основании полученных данных приписать какую-либо формулу полученному продукту не представляется возможным. Вероятнее всего, в данном случае образуется смесь соединений различного состава.

По химическому составу продукты, полученные при 400 и 500°C , практически не отличаются друг от друга, хлор в них отсутствует, а соотношение $\text{V} : \text{N}$ равно $1 : 0,37$. На рентгенограммах обоих образцов (рис. 2, б) имеются четкие пики, принадлежащие трехокиси ванадия и нитриду ванадия (VN). Учитывая это, а также тот факт, что химический состав полу-

чистых продуктов близок к составу эквимолекулярной смеси V_2O_3 и VN , взаимодействие $VOCl_3$ с аммиаком при 400 и 500° С можно описать суммарным уравнением:



При 700°С состав конечного продукта соответствует нитриду ванадия VN , а дальнейшее повышение температуры до 900° С приводит к увеличению содержания ванадия и уменьшению содержания азота в продуктах

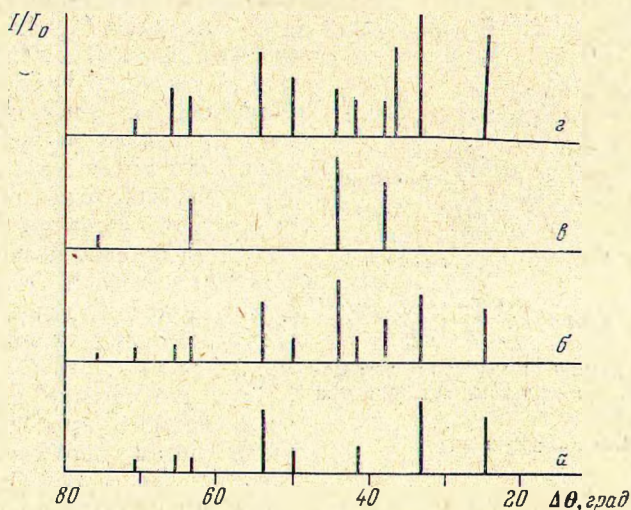


Рис. 2. Рентгенограммы продуктов взаимодействия $VOCl_3$ с аммиаком. Температура синтеза, °С:
а — 300; б — 400; в — 700; г — 900

синтеза. Рентгенограмма продукта, синтезированного при 700° С (рис. 2, в), совпадает с рентгенограммой чистого нитрида ванадия VN [10]. Образование нитрида ванадия можно представить уравнением:



Рентгенограмма продукта, синтезированного при 900° С, наряду с пиками, характерными для нитрида ванадия с 5% азота [11], содержит пики, относящиеся к другому веществу (рис. 2, г). Из этих данных видно, что вза-

Таблица 2

Результаты термоллиза продуктов, полученных взаимодействием $VOCl_3$ с аммиаком при различных температурах

Температура синтеза, °С	Убыль массы, %	Потери ванадия, %	Количество выделявшегося аммиака при нагреваний, %	Состав, %		V : N
				V	N	
100	70,3	26,3	10,1	70,1	6,3	1 : 0,325
200	63,0	—	3,5	70,6	7,1	1 : 0,367
300	37,6	—	0,6	75,5	8,2	1 : 0,397

Примечание. Температура прогрева 400° С, время — 3 ч.

и действие VOCl_3 с аммиаком при температурах выше 700°C приводит к образованию смеси нитридов ванадия различного состава.

Для изучения свойств продуктов взаимодействия VOCl_3 с аммиаком были сняты их термограммы в атмосфере аргона. Во время термографирования образцов проводили анализ газовой фазы на содержание аммиака, VOCl_3 и HCl .

На термограмме продукта, синтезированного при 100°C , зафиксировано четыре эндотермические эффекта: при 200 , 280 , 320 и 380°C

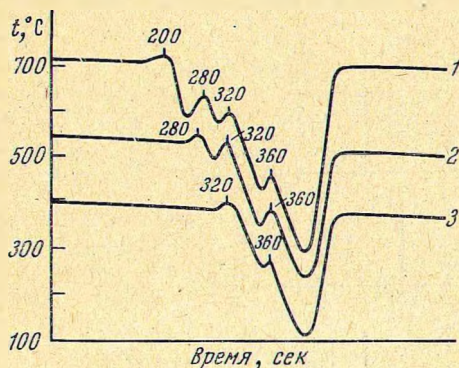


Рис. 3. Термограммы продуктов взаимодействия VOCl_3 с аммиаком. Температура синтеза, $^\circ\text{C}$:

1 — 100; 2 — 200; 3 — 300

(рис. 3, 1). Первый эффект сопровождался выделением в газовую фазу аммиака (1—1,5 моля), второй — возгонкой хлористого аммония, а третий и четвертый — выделением паров VOCl_3 и HCl . Конечным продуктом разложения, по результатам химического (табл. 2) и рентгенофазового анализов, является смесь трехоксида и нитрида ванадия. Эти данные показывают, что эффект при 200°C вызван отщеплением аммиака, а эффект при 280°C соответствует возгонке хлористого аммония.

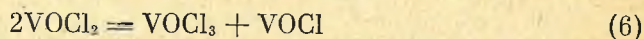
На термограмме вещества, синтезированного при 200°C , обнаружено три эндотермических эффекта при 280 , 320 и 380°C . Эффект при 200°C отсутствует, так как данный

продукт не содержит молекул координированного аммиака. На кривой нагревания продукта, полученного при 300°C , зарегистрировано два эффекта при 320 и 380°C . Эффект, вызванный возгонкой NH_4Cl , исчезает, так как в процессе взаимодействия VOCl_3 с аммиаком при данной температуре происходит удаление хлористого аммония. На термограммах продуктов, синтезированных при более высоких температурах, эффектов не обнаружено.

Данные дифференциально-термического анализа показывают, что все продукты, полученные из VOCl_3 и аммиака в интервале 100 — 300°C , имеют эндотермические эффекты при 320 и 380°C .

Во всех случаях конечными продуктами разложения (по данным рентгенофазового анализа) является смесь трехоксида и нитрида ванадия.

На этом основании эффекты при 320 и 380°C были отнесены к термическому разложению ванадилхлорида и хлорамидопроизводных ванадила. В результате разложения ванадилхлорида в газовую фазу выделяется VOCl_3 по реакции [12]:



По мере повышения температуры синтеза количество выделившегося VOCl_3 уменьшается. Это объясняется тем, что при 200 и 300°C в значительной мере протекает аммонолиз VOCl_2 и восстановление ванадия до трехвалентного состояния. Содержание VOCl_2 в продуктах, полученных при 200 и 300°C , резко уменьшается. Химизм термического разложения хлорамидопроизводных ванадила до трехоксида и нитрида ванадия очень сложен и нуждается в дальнейшем исследовании.

Литература

1. H. E. Roscoe. Ann. Pharm. Puppl., 6, 114 (1868); 7, 191 (1870).
2. K. Unrlaub. Pogg. Ann., 103, 134 (1958).
3. G. F. Svatos, D. M. Sweeny, San-Ichiro Marushima Columbia Curran, J. V. Ouagliano. J. Amer. Chem. Soc., 79, 3313 (1957).

4. E. P. Bertin, Ichiro Nakagawa, San-Ichiro Marushima, F. J. Janne, J. V. Ouagliano. *J. Amer. Chem. Soc.*, **80**, 525 (1958).
5. Ю. Я. Харитонов, В. П. Орловский, И. В. Тананаев. *Ж. неорган. химии*, **8**, 1093 (1963).
6. J. Selbin, Z. H. Holmes, S. P. Mc Glynn. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **25**, 1359 (1963).
7. I. Fujita, K. Nakamoto, M. Kobayaski. *J. Amer. Chem. Soc.*, **78**, 3295 (1956).
8. F. Hagenmuller, J. Portier, B. Barbe, P. Bougliev. *Z. anorgan. allgem. Chem.*, **355**, 209 (1967).
9. Ю. Я. Харитонов, Ю. А. Буслаев, А. А. Кузнецова, Ю. Т. Подзолко, Л. В. Трофимова. *Ж. неорган. материалы*, **2**, 321 (1966).
10. K. Becker, F. Ebert. *Z. Phys.*, **31**, 269 (1925).
11. W. Rostoker, A. S. Jamamoto. *Trans. Amer. Soc. Metals*, **46**, 1136 (1954).
12. H. Opperman. *Z. anorgan. allgem. Chem.*, **351**, 127 (1967).

Белорусский технологический
институт им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию
20 декабря 1969 г.