

Н. И. ВОРОБЬЕВ, В. В. ПЕЧКОВСКИЙ, Л. В. КОБЕЦ, Р. Я. МЕЛЬНИКОВА

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ $\text{VOCl}_2 \cdot 5\text{NH}_3$ С ПОМОЩЬЮ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

Ранее было установлено [1], что при взаимодействии VOCl_3 с аммиаком при комнатной температуре образуется пентаммиакат ванадила ($\text{VOCl}_2 \cdot 5\text{NH}_3$) в смеси с хлористым аммонием.

При исследовании термической устойчивости синтезированных соединений с помощью химического анализа было обнаружено выделение в газовую фазу аммиака, VOCl_3 , NH_4Cl и хлористого водорода.

Для подтверждения данных химического анализа, а также установления температурного интервала выделения того или иного газообразного продукта в данной работе был использован метод ИК-спектроскопии.

Ниже приведены результаты исследования ИК-спектров газообразных продуктов, образующихся при термоллизе смеси $\text{VOCl}_2 \cdot 5\text{NH}_3$ и NH_4Cl . Для этого использовали проточную высокотемпературную газовую кювету следующей конструкции (рис. 1).

К цилиндру 1 длиной 50 мм и диаметром 40 мм, изготовленному из молибденового стекла, припаивали два патрубка 2, 3. Патрубок 2 служил подогреваемой камерой, в которую помещали лодочку с веществом 4. Необходимую температуру в камере поддерживали путем нагрева съемной печи 8 и контролировали термпарой 2. Патрубок 3 снабжался трехходовым краном для подачи аргона и вакуумирования системы. Окна кюветы 5 (из NaCl или KBr) изолировали кольцевыми прокладками из асбеста и фторопласта и крепили к кювете с помощью металлического держателя 6, снабженного прижимными гайками.

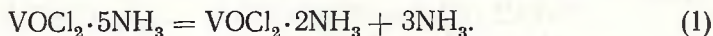
Собранную таким образом кювету помещали в разъемную печь 7, двигали на камеру 2 печь 8 и устанавливали кювету на металлической подставке.

Порядок работы с кюветой был следующим: после того как лодочку с веществом загружали в камеру 2, из системы откачивали воздух, а затем подавали ток аргона. По достижении в подогреваемой камере и кювете необходимой температуры подачу аргона прекращали, отвод для его выхода закрывали и продолжали нагревание образца в изотермических условиях. Через 15—20 мин, когда в кювете накапливалось достаточное количество газа, производили запись его спектра на ИКС-14 А в области $700\text{--}4000\text{ см}^{-1}$.

После записи спектра систему тщательно продували аргоном, затем медленно повышали температуру \sim на 50° и снова выдерживали образец в изотермических условиях с последующей записью спектра газообразных продуктов. Таким образом были записаны спектры продуктов, полученных при 50, 100, 150, 200, 250, 300 и 400°C .

В ИК-спектрах продуктов, полученных в результате нагревания исходной смеси при 50, 100, 150 и 200°C , обнаружены полосы, характер-

ные для тонкой вращательной структуры аммиака (рис. 2, а). Данные химических анализов показывают, что при 200° удаляется $\sim 18\%$ аммиака, что соответствует потере 3 моль NH_3 . Процесс разложения пентаммиаката ванадила при 200° можно представить следующим уравнением:



При 250° спектр поглощения имеет наиболее интенсивную полосу при 1035 см^{-1} . Сравнение полученного спектра со спектром чистого VOCl_3 [2, 3] показывает, что они идентичны. Полоса при 1035 см^{-1} соответ-

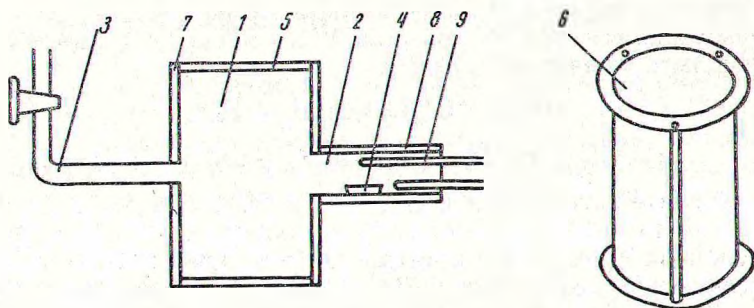


Рис. 1. Схема высокотемпературной кюветы

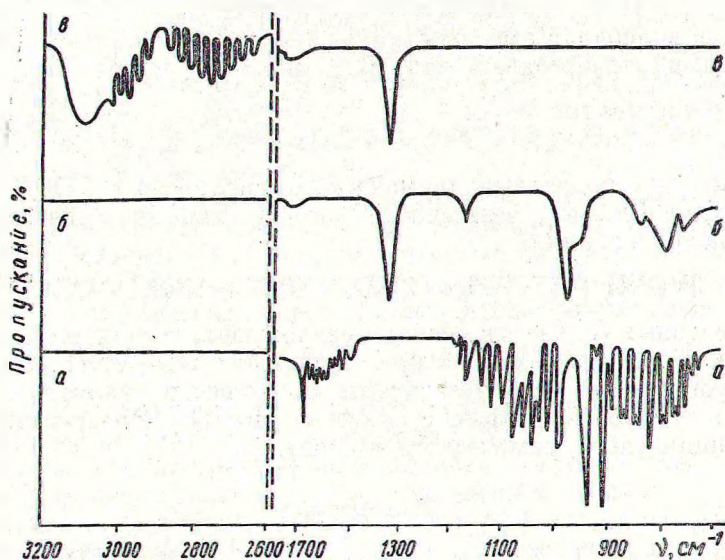


Рис. 2. ИК-спектры поглощения продуктов термического разложения $\text{VOCl}_2 \cdot 5\text{NH}_3$ при различных температурах: а — $50\text{--}200^\circ\text{C}$, б — 250°C , в — 300°C

ствует валентному колебанию двойной связи ванадий — кислород (рис. 2, б).

Кроме того, в спектре VOCl_3 обнаружена довольно интенсивная полоса при 1400 см^{-1} , которая вызвана деформационными колебаниями группы NH_4^+ в хлористом аммонии [4]. Наличие этой полосы в спектре показывает, что при 250° начинается возгонка хлористого аммония, который осаждается на окнах кюветы.

Полученные данные показывают, что процесс термического разложения аммина ванадила при температурах выше 200° протекает очень

Результаты анализа искусственной смеси и катализата опыта

Хроматографируемая смесь	Компоненты	Взято, % вес.	Найдено, % вес.					средняя ошибка		α
			1	2	3	среднее значение	абсолютная	относительная		
Искусственная смесь	Циклогексанон	48,4	48,7	50,5	49,2	49,5	+1,1	$\pm 2,3$	0,98	
	Циклогексанол	26,8	32,4	31,0	32,6	32,0	+5,2	$\pm 19,4$	0,84	
	Анилин	16,4	10,5	12,1	11,2	11,3	-5,1	$\pm 31,1$	1,45	
	Нитробензол	8,4	8,4	6,3	6,9	7,2	-1,2	$\pm 14,3$	1,17	
Катализат	Циклогексанон	—	41,7	41,1	40,5	41,1	—	—	—	
	Циклогексанол	—	35,2	34,9	34,4	34,8	—	—	—	
	Анилин	—	8,9	9,0	9,3	9,1	—	—	—	
	Нитробензол	—	4,1	4,7	5,3	4,7	—	—	—	
	Вода	—	10,1	10,3	10,5	10,3	—	—	—	

методом показали хорошую сходимость (ошибка определения не превышала 0,7%).

На рис. 2 приведены хроматограммы искусственной смеси и катализата опыта.

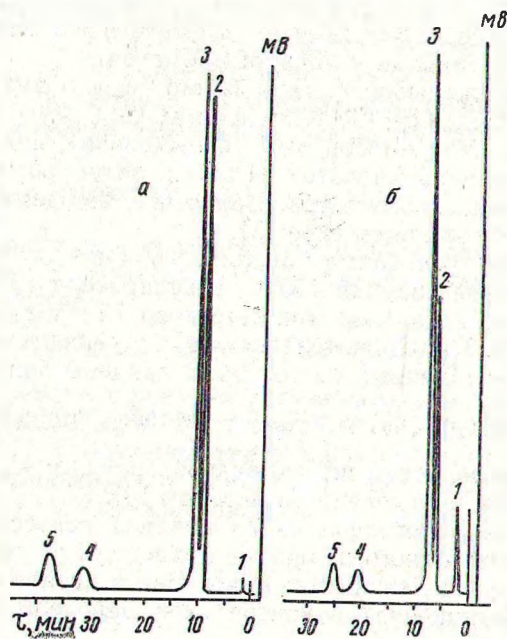


Рис. 2. Хроматограммы смесей циклогексанона, циклогексанола, анилина и нитробензола: а — искусственная смесь, б — катализат опыта: 1 — вода, 2 — циклогексанон, 3 — циклогексанол, 4 — анилин, 5 — нитробензол

Литература

1. Ravindram M., Kuloor N. R. Chem. Age India, 17, № 2, 108—109, 1966.
2. Масленников А. С. ЖПХ, 32, в. 4, 93, 1959.
3. Hanes A. D. Sándulesku Revista de chimie, 10, 614, 1961.
4. Семячко Р. Я., Бельская Р. И., Никуленко Е. Ф., Емельянов Н. П. Весті АН БССР, сер. хім. навук, № 2, 1965.
5. Егнзаров Ю. Г., Бельская Р. И., Емельянов Н. П., Никуленко Е. Ф., Табориская Е. А. ДАН БССР, 13, № 2, 140, 1969.

Институт физико-органической химии
АН БССР

Поступило в редакцию
7.VII 1970