

УДК 546.881.3'131+546.881.2'131:541.14

В. В. ПЕЧКОВСКИЙ, Н. И. ВОРОБЬЕВ

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИЙ ХЛОРИДОВ ВАНАДИЯ С ВОДОРОДОМ, КИСЛОРОДОМ И ВОДЯНЫМ ПАРОМ

В настоящее время известно два типа соединений ванадия с хлором — хлориды и оксихлориды. Основные физические свойства этих соединений представлены в табл. 1, составленной по литературным данным.

Из всех соединений ванадия с хлором наибольший практический интерес представляют ди- и трихлориды, так как они служат исходным сырьем для получения металлического ванадия [1—4]. Это вызывает необходимость детального изучения поведения VCl_2 и VCl_3 при нагревании в различных условиях, тем более, что литературные данные по этому вопросу зачастую противоречивы, а некоторые данные вообще отсутствуют. Так, до настоящего времени точно не определена температура

Таблица 1

Основные физические свойства хлоридов и оксихлоридов ванадия

Соединение	Удельный вес, г/см ³	Температура плавления, °С	Температура кипения, °С
VCl_2	3,23	1375	—
VCl_3	3,00	Диспропорционирует выше 500° С на VCl_2 и VCl_4	—
VCl_4	1,832	-28 ± 2	152
$VOCl$	3,44	Разл. 800°	—
$VOCl_2$	—	Диспропорционирует выше 300° С на $VOCl$ и $VOCl_3$	—
$VOCl_3$	1,854	-78,9	127

плавления VCl_2 [5—8], не установлена температура начала диспропорционирования VCl_3 [6, 8—10]. Не изучено обезвоживание гексагидрата треххлористого ванадия при нагревании в инертной атмосфере. В то же время известно, что обезвоживание $VCl_3 \cdot 6H_2O$ при нагревании в токе хлористого водорода происходит при температуре 160° С и сопровождается гидролизом. Одним из продуктов гидролиза является $VOCl_2$ [8].

Известно, что треххлористый ванадий способен восстанавливаться водородом до VCl_2 при температуре выше 500° С [11]. Восстановление VCl_2 до металла происходит при температуре выше 800° С [1]. Точные значения температур не приводятся. Отсутствует единая точка зрения на химизм окисления VCl_3 кислородом. По данным Функа и Вейсса [5], при окислении VCl_3 образуется чистый окситрихлорид ванадия $VOCl_3$. Сайферг [8] считает, что окисление VCl_3 происходит ступенчато с образованием в качестве промежуточных продуктов низших окислов и оксихлоридов ванадия. Конечным продуктом окисления является V_2O_5 . Совершенно недостаточно изучено окисление VCl_2 кислородом.

Наконец, в литературе отсутствуют данные по взаимодействию VCl_3 и VCl_2 с водяными парами при высокой температуре.

Цель настоящей работы — изучение поведения низших хлоридов ванадия при нагревании в инертной, окислительной, восстановительной атмосферах и в среде перегретого водяного пара. В качестве методов исследова-

ния использована термография с привлечением химического и рентгеновского фазового анализов продуктов реакций. Для определения окситрихлорида ванадия использовали метод инфракрасной спектроскопии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные препараты. Гексагидрат треххлористого ванадия $VCl_3 \cdot 6H_2O$ получали растворением трехоксида ванадия в концентрированной соляной кислоте с последующим выделением $VCl_3 \cdot 6H_2O$ из раствора по Сайферту [8].

Найдено, %: V — 19,4; Cl — 40,35.
Для $VCl_3 \cdot 6H_2O$ вычислено, %: V — 19,2; Cl — 40,12.

Безводный треххлористый ванадий получали разложением тетрахлорида ванадия по описанному методу [8].

Найдено, %: V — 32,3; Cl — 67,6.
Для VCl_3 вычислено, %: V — 32,4; Cl — 67,6.

Безводный дихлорид ванадий получали диспропорционированием VCl_3 в токе аргона при температуре выше $650^\circ C$ [8].

Найдено, %: V — 41,7; Cl — 58,3.
Для VCl_2 вычислено, %: V — 41,8; Cl — 58,2.

Термографические исследования проводили на пирометре Курнакова ПК-58. Скорость нагрева образцов составляла 8—10 град/мин. Навеска препарата в каждом опыте составляла 0,5—1 г. Реакционный сосуд представлял собой U-образную кварцевую трубку с отводом для отбора отходящих газов. Отходящие газы подвергали химическому анализу, для чего пропускали их через поглотители. В качестве поглотителей использовали для HCl — дистиллированную воду, для хлора — 0,1 N раствор йодистого калия, для окситрихлорида ванадия — четыреххлористый титан.

При исследованиях применяли водород, кислород, аргон из баллонов и парогазовую смесь, получаемую насыщением аргона водяным паром путем пропускания его через парообразователь при температуре 90—92° C. Парогазовую смесь подводят к реакционному сосуду по обогреваемой стеклянной трубке.

Твердые продукты реакций подвергали химическому анализу по известным методам [12]. В необходимых случаях применяли рентгеновский фазовый анализ и метод инфракрасной спектроскопии.

РЕЗУЛЬТАТЫ ОПЫТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Обезвоживание гексагидрата хлорида ванадия

На рис. 1 представлена термограмма, полученная при нагревании гексагидрата хлорида ванадия в инертной атмосфере. На дифференциальной кривой зарегистрировано четыре эндотермических эффекта при 95, 130, 160 и 330° C. Для расшифровки процессов, происходящих при нагревании $VCl_3 \cdot 6H_2O$ в инертной атмосфере после каждого эффекта отбирали пробы и подвергали их химическому анализу. Результаты анализов представлены в табл. 2.

После первого эффекта никаких внешних изменений с продуктом не произошло. Потеря веса составила 0,7%. Соотношение V : Cl в водной вытяжке составляет 1 : 3. Это дает основания утверждать, что первый эффект вызван удалением гигроскопической влаги из $VCl_3 \cdot 6H_2O$.

После второго эффекта продукт представляет собой расплавленную массу коричневого цвета, которая полностью растворяется в воде. Потеря веса составила 18,5%, что соответствует удалению трех молекул кристаллизационной воды. В конце эффекта в отходящих газах появляется хлористый водород, что свидетельствует о начале гидролиза продукта. Это подтверждается также тем, что соотношение V : Cl в водном растворе составляет 1 : 2,9.

Таким образом, второй эффект вызван частичным обезвоживанием $VCl_3 \cdot 6H_2O$, которое сопровождается незначительным гидролизом продукта.

Третий эффект при 160°C сопровождался интенсивным выделением хлористого водорода в газовую фазу, причем количество выделившегося HCl составляло около 50% от теоретически возможного, рассчитанного из условия полного гидролиза VCl_3 . Следовательно, третий эффект обусловлен

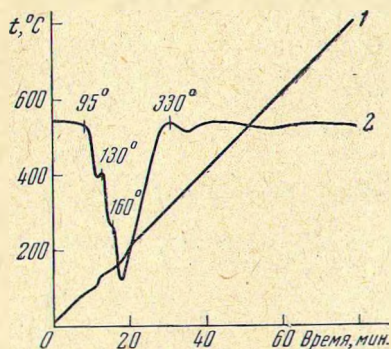


Рис. 1

Рис. 1. Кривые нагревания $\text{VCl}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в инертной атмосфере.

1 — простая запись температуры; 2 — дифференциальная запись температуры

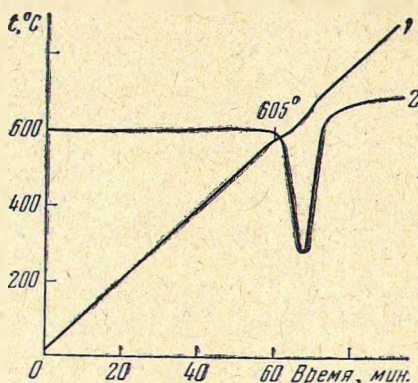


Рис. 2

Рис. 2. Кривые нагревания VCl_3 в инертной атмосфере

(усл. обозначения см. рис. 1)

окончательным обезвоживанием $\text{VCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, которое сопровождается интенсивным гидролизом продукта.

Данные табл. 2 показывают, что при гидролизе VCl_3 образуется несколько продуктов — часть из них представляет собой водорастворимые соединения, вторая — кислоторастворимые. К первым из них можно отнести неразложившийся треххлористый ванадий и оксидхлорид ванадия VOCl_2 ,

Таблица 2

Результаты анализа продуктов нагревания $\text{VCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в инертной атмосфере (в условиях термографирования)

Температура отбора пробы, $^{\circ}\text{C}$	Потеря веса, %	Соотношение $\text{V} : \text{Cl}$	
		в водной вытяжке	в кислотной вытяжке
105—110	0,7	1 : 3	—
140	18,5	1 : 2,9	—
300	59,2	1 : 2,2	1 : 0,15
700	71,2	—	—

возможность образования которого при обезвоживании $\text{VCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ показана Сайфертом [8].

Ко вторым относятся окислы ванадия и оксидхлорид состава VOCl , который, по данным Шефера и Вартенпфуля, в воде не растворяется [13]. Исходя из этого, анализ продуктов нагревания проводили следующим образом. Пробу вначале растворяли в воде. Нерастворившуюся часть отфильтровывали и растворяли в разбавленной азотной кислоте, после чего в водной и кислотной вытяжках определяли соотношение $\text{V} : \text{Cl}$, выраженное в граммэквивалентах. Водная вытяжка из продуктов гидролиза окрашена в голубой цвет, присущий четырехвалентному ванадию, а соотношение $\text{V} : \text{Cl}$ составляет 1 : 2,2. Эти факты показывают, что в продуктах гидролиза присутствует оксидхлорид ванадия VOCl_2 и некоторое количество неразложившегося треххлористого ванадия.

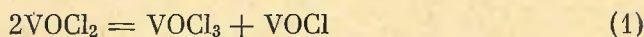
Наличие хлор-иона в кислотной вытяжке показывает, что в продуктах гидролиза присутствует оксихлорид ванадия состава VOCl , а так как соотношение $\text{V} : \text{Cl}$ составляет здесь $1 : 0,15$, то в продуктах гидролиза присутствуют также и окислы ванадия.

Таким образом, при обезвоживании $\text{VCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ большая часть его гидролизуется. Продуктами гидролиза являются окислы и оксихлориды ванадия VOCl и VOCl_2 .

Четвертый эффект при 330°C на термограмме рис. 1 сопровождался выделением паров хлоридов ванадия. Для их идентификации выделяющиеся пары поглощали четыреххлористым титаном и анализировали методом инфракрасной спектроскопии на ИКС-12. На спектрограмме получены две полосы поглощения в области 1035 и 2061 см^{-1} .

По данным Деларовой и др., эти полосы присущи окситрихлориду ванадия VOCl_3 [14].

Известно [8], что оксидхлорид ванадия при температуре выше 300°C диспропорционирует по следующему уравнению



Это служит доказательством, что эффект при 330°C вызван диспропорционированием VOCl_2 на VOCl_3 и VOCl .

Как уже указывалось, в продуктах гидролиза присутствует некоторое количество перазложившегося VCl_3 , однако на термограмме отсутствует эффект, соответствующий диспропорционированию последнего. Это можно объяснить тем, что количество оставшегося VCl_3 очень мало, поэтому тепловой эффект диспропорционирования лежит за пределами чувствительности пирометра.

Поведение VCl_3 и VCl_2 при нагревании в инертной атмосфере

На рис. 2 представлена термограмма, полученная при нагревании безводного VCl_3 в токе аргона. На дифференциальной кривой зафиксирован один эндотермический эффект при температуре 605°C . Эффект сопровождался выделением паров четыреххлористого ванадия. Продуктом реакции являются твердые пластинки яблочно-зеленого цвета, представляющие собой дихлорид ванадия. Потеря веса образца составила $61,2\%$, что соответствует теоретически рассчитанной по уравнению



Таким образом, по результатам термографического анализа диспропорционирование VCl_3 происходит при температуре 605°C . Продуктом реакции является дихлорид ванадия, который до 1000°C не возгоняется и не плавится, на что указывает отсутствие эффектов на термограмме рис. 2.

Восстановление VCl_3 и VCl_2 водородом

На рис. 3 представлены кривые нагревания безводного треххлористого ванадия в токе водорода. На термограмме зарегистрирован один эндотермический эффект при температуре 480°C . Одновременно с началом эффекта в отходящих газах появлялся хлористый водород, что свидетельствовало о начале восстановления VCl_3 . Количество хлористого водорода, выделившегося к концу эффекта составило 33% от теоретически возможного при условии восстановления VCl_3 до металла. Этот факт показывает, что эффект при 480°C соответствует восстановлению VCl_3 водородом по реакции



Продуктом реакции является дихлорид ванадия. По данным Тайзека и Ингланда, последний восстанавливается водородом до металла при температурах выше 800°C [4]. Это подтверждается также и нашими данными, если проанализировать ход кривой, характеризующей выделение хлори-

стого водорода при нагревании VCl_3 в токе водорода (рис. 3). После того как треххлористый ванадий полностью восстановился до дихлорида, выделение HCl в газовую фазу практически прекращается и возобновляется с заметной скоростью лишь при температуре выше $800^\circ C$, что свидетельствует о начале восстановления VCl_2 до металла. Поскольку скорость вос-

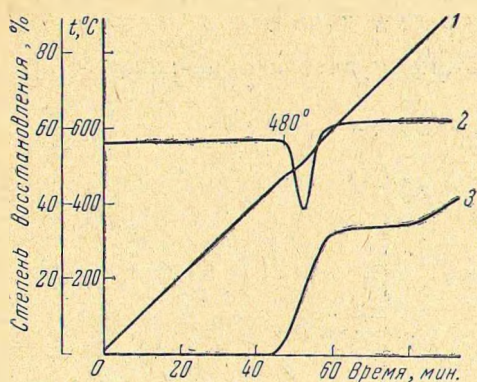


Рис. 3

Рис. 3. Кривые нагревания VCl_3 в токе водорода.

1 — простая запись температуры; 2 — дифференциальная запись температуры; 3 — кривая выделения хлористого водорода

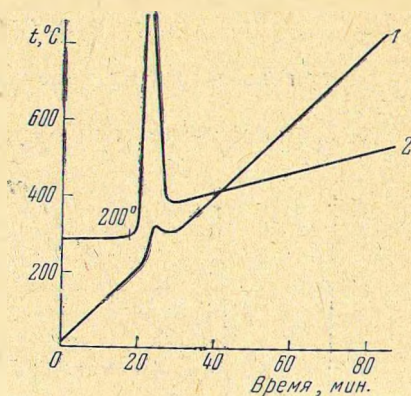


Рис. 4

Рис. 4. Кривые нагревания VCl_3 в токе кислорода

(усл. обозначения см. рис. 1)

становления VCl_2 до $1000^\circ C$ очень мала [1], то в условиях термографирования было невозможно достигнуть 100%-ного восстановления VCl_2 до металла. Малая скорость восстановления является также причиной отсутствия эффекта, соответствующего восстановлению VCl_2 на термограмме рис. 3.

Окисление VCl_3 и VCl_2 кислородом

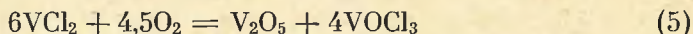
Взаимодействие треххлористого ванадия с кислородом, по данным термографического анализа, начинается при температуре $200^\circ C$ и сопровождается большим экзотермическим эффектом (рис. 4). Одновременно с эффектом выделяется большое количество паров хлоридов ванадия. Идентификация выделяющихся паров методом инфракрасной спектроскопии показала, что они представляют собой окситрихлорид ванадия $VOCl_3$. Потеря веса образца после окисления достигала 96,5%. После опыта обнаружено незначительное количество пятиоксида ванадия, которое составило 6,2% от теоретического, рассчитанного из условия полного окисления VCl_3 до V_2O_5 . Полученные данные показывают, что окисление треххлористого ванадия кислородом происходит в основном путем непосредственного присоединения кислорода с образованием $VOCl_3$ по реакции



И лишь незначительная часть треххлористого ванадия окисляется до пятиоксида ванадия по уравнениям, предложенным Сайфертом [8].

Дихлорид ванадия окисляется кислородом при температуре $275^\circ C$ с большим экзотермическим эффектом (рис. 5). Как и в предыдущем опыте, эффект сопровождался выделением паров окситрихлорида ванадия. Кроме того, на термограмме зарегистрирован эндотермический эффект при температуре $660^\circ C$, соответствующий плавлению пятиоксида ванадия. Рентгеновским анализом также установлено, что твердым продуктом реакции

является пятиокись ванадия. Таким образом, при окислении VCl_2 кислородом образуются два продукта — $VOCl_3$ и V_2O_5 . Кроме того, выделяется незначительное количество свободного хлора. Потеря веса образца составляла 69—73%. Исходя из сказанного, взаимодействие VCl_2 с кислородом протекает по следующему суммарному уравнению



Потеря веса, рассчитанная по этому уравнению, должна составить 75,2%.

Химизм окисления можно представить двумя путями.

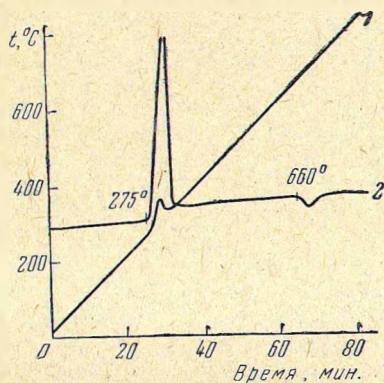


Рис. 5. Кривые нагревания VCl_2 в токе кислорода
(усл. обозначения см. рис. 1)

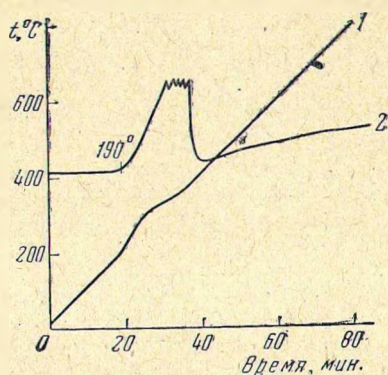
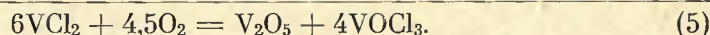
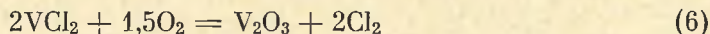
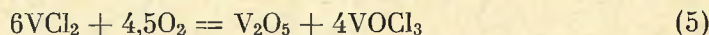
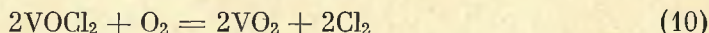
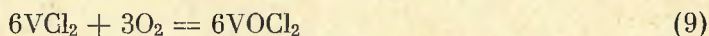


Рис. 6. Кривые нагревания VCl_2 в токе хлора
(усл. обозначения см. рис. 1)

а) Первым этапом является окисление дихлорида ванадия с образованием окислов ванадия и свободного хлора. Выделившийся хлор вступает во взаимодействие с непрореагировавшим VCl_2 с образованием VCl_3 , а последний окисляется кислородом до $VOCl_3$, как было показано выше, при температуре $200^\circ C$. Таким образом, происходят следующие реакции:



б) Первым этапом является окисление дихлорида ванадия до $VOCl_2$ путем непосредственного присоединения кислорода. Образовавшийся $VOCl_2$ вступает во взаимодействие с кислородом с образованием окислов ванадия и свободного хлора, а выделившийся хлор хлорирует непрореагировавший $VOCl_2$ до $VOCl_3$. Таким образом, происходят следующие реакции:



Суммарное уравнение реакций как в том, так и в другом случае одно и то же.

По первому варианту промежуточными продуктами окисления VCl_2 являются трехокись ванадия и трихлорид, а по второму — оксидхлорид и двуокись ванадия V_2O_4 . Для их обнаружения были отобраны пробы при температурах 300—350° С и подвергнуты рентгенофазовому анализу. По результатам анализа продукт содержал V_2O_3 , V_2O_4 и некоторое количество V_2O_5 . Наличие трехокси ванадия показывает, что процесс полностью или частично осуществляется по первому варианту. Для подтверждения этого была изучена возможность осуществления реакции (7) — хлорирование VCl_2 газообразным хлором. Оказалось, что хлорирование VCl_2 начинается при температуре 190° С (рис. 6). Реакция протекает в две стадии — вначале образуется VCl_3 , а затем последний хлорируется до VCl_4 . Таким образом, в условиях опыта по окислению VCl_2 реакции (6) и (7) вполне осуществимы, а несколько выше было показано, что треххлористый ванадий реагирует с кислородом с образованием $VOCl_3$ при температуре 200° С. Эти факты подтверждают возможность осуществления процесса окисления по первому варианту. Наличие двуокиси ванадия в продуктах окисления может служить некоторым основанием для утверждения о том, что окисление VCl_2 осуществляется также и по второму варианту. Однако последняя могла образоваться не только при окислении $VOCl_2$ по реакции (10), но и при окислении V_2O_3 , являющейся промежуточным продуктом первого варианта.

Поведение VCl_3 и VCl_2 при нагревании в среде перегретого водяного пара

Методика эксперимента заключалась в следующем. В герметичную U-образную кварцевую пробирку загружали 0,5—1 г безводных хлоридов ванадия, тщательно продували ее аргоном и затем проводили термографирование. Во избежание поглощения паров воды хлоридами ванадия при низких температурах парогазовую смесь начинали пропускать лишь при температуре выше 160° С. Отходящие газы анализировали на хлористый водород путем непрерывного титрования HCl 0,1 N раствором щелочи в поглотителе.

На рис. 7 представлены кривые нагревания безводного треххлористого ванадия в токе водяных паров. Данные рис. 7 показывают, что взаимодействие треххлористого ванадия с парами воды происходит при температуре около 250° С. Количество выделившегося хлористого водорода соответ-

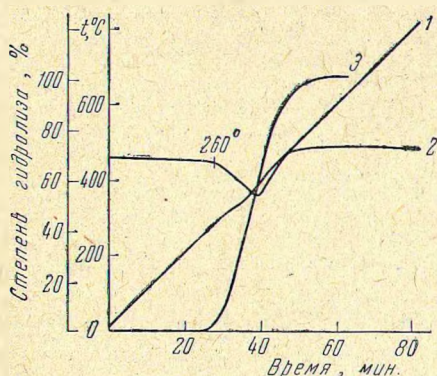


Рис. 7. Кривые нагревания VCl_3 в токе водяного пара (усл. обозначения см. рис. 3)

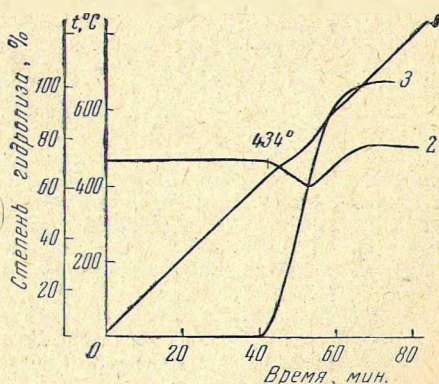


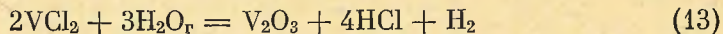
Рис. 8. Кривые нагревания VCl_2 в токе водяного пара (усл. обозначения см. рис. 3)

ствует теоретически рассчитанному из условия полного гидролиза. По результатам рентгеновского анализа твердый продукт состоит в основном из трехокси ванадия и незначительных примесей четырех- и пятиокси ванадия.

Наличие высших окислов ванадия показывает, что одновременно с гидролизом в некоторой степени происходит окисление хлорида ванадия до $VOCl_2$, что подробнее описано выше.

Дихлорид ванадия вступает во взаимодействие с парами воды при температуре 430° С (рис. 8). Гидролиз VCl_2 протекает нацело, о чем свидетельствует кривая динамики выделения хлористого водорода. Твердый продукт реакции представляет собой, по результатам рентгеновского анализа, трехокись ванадия.

Следовательно, взаимодействие VCl_2 с водяными парами происходит по уравнению



ВЫВОДЫ

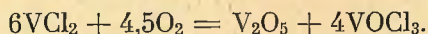
1. Обезвоживание гексагидрата хлорида ванадия сопровождается гидролизом VCl_3 . Продуктами гидролиза являются $VOCl_2$, $VOCl$ и окислы ванадия. Оксидхлорид ванадия при температуре 330° С диспропорционирует на $VOCl_3$ и $VOCl$.

2. Диспропорционирование безводного треххлористого ванадия на VCl_2 и VCl_4 происходит, по результатам термографического анализа, при температуре 605° С.

3. Треххлористый ванадий восстанавливается водородом до VCl_2 при температуре 480° С. Восстановление дихлорида ванадия происходит при температурах выше 800° С.

4. Треххлористый ванадий окисляется кислородом при температуре 200° С до окситрихлорида ванадия.

Окисление дихлорида ванадия происходит при температуре 275° С по следующему суммарному уравнению



Изучен химизм окисления дихлорида ванадия кислородом.

5. Взаимодействие безводных три- и дихлорида ванадия с водяными парами происходит соответственно при 250 и 430° С. Продуктами реакций являются окислы ванадия и хлористый водород.

Литература

1. К. Тайзек, П. Г. Ипглонд. В сб. «Извлечение и очистка редких металлов», Атомиздат, М., 1960.
2. F. E. Block, M. I. Ferrante. *J. Electrochem. Soc.*, 108, (5) (1961).
3. G. Jantsch, F. Zemek. *Monatsh.* 84, 6 (1953).
4. И. И. Корнилов, П. М. Матвеева. Тр. ин-та металлургии им. А. А. Байкова, вып. 8, 1961.
5. H. Funk, W. Weiss. *Z. anorg. Chem.*, 295, 327 (1958).
6. A. V. McIntosh. *Industr. Chemist.* May—June, 195 (1956).
7. М. А. Оранская, И. Л. Перфилова. *Ж. неорган. химии*, 6, 257 (1961).
8. H. I. Seifert. *Über Vanadinchloride.* Dissertation, Frankfurt/M., 1958.
9. O. Ruff, L. Friedrich. *Z. anorg. Chem.*, 89, 279 (1914).
10. М. А. Оранская, Ю. С. Лебедев, И. Л. Перфилова. *Ж. неорган. химии*, 6, 259 (1961).
11. У. Ростокер. *Металлургия ванадия.* И. Л., М., 1959.
12. В. Ф. Гиллебранд, Г. Э. Лендель, Г. А. Брайт, Д. И. Гоффман. *Практическое руководство по неорганическому анализу.* Госхимиздат, М., 1957.
13. H. Schäfer, F. Wartenpfuhl. *J. Less Common Metals.*, 3, 260 (1961).
14. Н. И. Деларова, Т. А. Заварицкая, И. А. Зевакин, Д. И. Цеховольская. *Изв. АН СССР, Отд. техн. н., Металлургия и топливо*, № 4, 33 (1960).

Пермский политехнический институт

Поступила в редакцию
25 февраля 1964 г.