

Г. Н. ЛЕБЕДЕВ, Н. В. ГАЛИЦКИЙ

ИССЛЕДОВАНИЕ ХЛОРИДОВ И ОКСИХЛОРИДОВ ВАНАДИЯ

Окситрихлорид ванадия — одна из наиболее вредных примесей четыреххлористого титана при производстве металлического титана и пигментной двуокиси титана.

При хлорировании брикетированных титанистых шлаков в лабораторном и промышленном масштабе необходимо отметить следующие характерные особенности в поведении ванадия:

а) при хлорировании сырья одинакового состава содержание ванадия в техническом четыреххлористом титане колеблется от следов до 0,1 %;

б) степень хлорирования ванадия по остатку несколько меньше степени хлорирования титана, в то время как температура начала хлорирования окислов равна для TiO_2 — 850°C, V_2O_5 — 550°C, V_2O_3 — 200°C;

в) извлечение ванадия из брикетов в пульпу составляет 65—75 %;

г) содержание ванадия в первых порциях четыреххлористого титана меньше, чем в последующих.

Одной из важнейших проблем очистки четыреххлористого титана является определение истинных форм нахождения в нем примесей, однако до сих пор нет единого мнения о форме нахождения ванадия в четыреххлористом титане — $VOCl_3$ или VCl_4 .

Для выяснения этого вопроса Эрлих и Зиберт [1] хлорировали смесь двуокиси титана и углерода, имеющую повышенное содержание ванадия. Они пришли к выводу, что ванадий в четыреххлористом титане присутствует только в форме $VOCl_3$. Однако их данные нельзя считать убедительными, так как методика исследований вызывает сомнение. Прежде всего температура хлорирования составляла 500°C (хлорирование вели с небольшой добавкой MnO_2 в качестве катализатора), тогда, как обычно титанистые брикеты хлорируют при температуре 900—1000°C. Для удаления из четыреххлористого титана фосгена и хлора они применяли сухой воздух и дистилляцию, что могло привести к окислению четыреххлористого ванадия кислородом воздуха, если бы он и присутствовал в смеси.

Для выяснения указанных выше особенностей в поведении ванадия при хлорировании мы исследовали хлорирование чистых окислов ванадия, брикетов из V_2O_5 и углерода, титанистых брикетов, имеющих повышенное содержание ванадия, хлорирование двуокиси титана четыреххлористым ванадием.

Необходимо отметить, что в титансодержащем концентрате ванадий представлен высшей окисной формой (V_2O_5). При подготовке сырья к

хлорированию (руднотермическая выплавка шлака, коксование брикетов) пятиокись ванадия восстанавливается до трехокси по реакции:

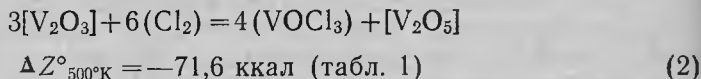


$$\Delta Z_{1100} = -65,8 \text{ ккал (табл. 1).}$$

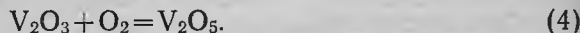
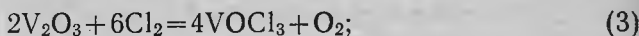
Для оценки возможности протекания реакций соединений ванадия с хлором, углеродом, двуокисью титана вычислены значения изобарно-изотермического потенциала. Изменение изобарно-изотермического потенциала реакции образования $VOCl_3$ в газовой фазе в зависимости от температуры вычисляли по уравнению, учитывающему изменение теплоемкости с изменением температуры. Для расчетов использованы данные [2]. Энтропия газообразного окситрихлорида ванадия оценена по уравнению Закура—Тетроде [3] и равна $\Delta S^\circ_{298^\circ(\text{г})} = 70,8 \text{ э. е.}$

Расчеты изменения изобарно-изотермического потенциала реакций хлоридов и окислов ванадия выполнены по данным [2, 4] и представлены в табл. 1.

Хлорирование трехокси ванадия без восстановителя. Установка для хлорирования V_2O_3 состояла из кварцевой трубки длиной 500 мм с впаивным в нее кварцевым фильтром и холодильником. На кварцевый фильтр загружали кварцевые бусы, затем V_2O_3 в количестве 4,8 г; нагрев осуществляли в токе хлора, расход его составлял 6 л/час. Хлорирование V_2O_3 начинается при температуре около 200°C , температуру хлорирования поддерживали равной 300°C . Через 20 мин. от начала опыта хлорирование практически прекратилось. Степень хлорирования V_2O_3 за 2 часа по количеству образовавшегося окситрихлорида ванадия составила 30,2%. Остаток от хлорирования представлял собой порошок желтовато-красного цвета — V_2O_5 . Хлорирование V_2O_3 осуществляется по реакции:

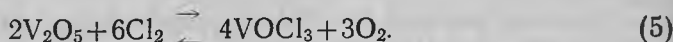


или



При хлорировании V_2O_3 при температуре 900°C продуктами реакции являются также окситрихлорид ванадия и пятиокись ванадия, которая образовала плав. Степень хлорирования V_2O_3 при 900°C за 2 часа составила 51%. Следовательно, при хлорировании V_2O_3 без восстановителя, независимо от температуры процесса, продуктом реакции являются окситрихлорид и пятиокись ванадия.

Пятиокись ванадия начинает хлорироваться при 550°C , при 600°C степень хлорирования за 2 часа составила 57,3%. В возгонах после кварцевого фильтра обнаружены крупные игольчатые кристаллы пятиокиси ванадия желтовато-красного цвета. Процесс хлорирования V_2O_5 можно представить реакцией:



Образовавшийся кислород в зоне конденсации при более низкой температуре окисляет окситрихлорид ванадия и, таким образом, осуществляется транспорт пятиокиси ванадия в зону конденсации.

Хлорирование трехокси ванадия с восстановителем. Для хлорирования использовались брикеты, приготовленные из пятиокси ванадия и кокса в следующем соотношении: пятиокись ванадия марки «чда» — 1200 г; нефтяной кокс — 500 г; каменноугольный пек — 40 г и сульфитцеллюлозный щелок — 150 г.

Брикеты сушили при температуре 100—150°C и коксовали при 900°C. Кристаллооптическим и рентгеноструктурным анализами установлено, что ванадий в брикетах представлен только в форме трехокси и его содержание составляет 57,5%.

Для хлорирования применяли брикеты размером 5—15 мм, навеска брикетов составляла 40 г, расход хлора — 6 л/час. Продолжительность хлорирования — 2 часа. Исследования проведены в интервале температур 200—1100°C. Содержание ванадия в остатке от хлорирования определяли химическим методом, фазовый состав остатка — кристаллооптическим и рентгеноструктурным методами.

Содержание VOCl_3 и VCl_4 в продукте хлорирования определяли следующим образом. В четыреххлористый титан, свободный от оксида титана, вводили точное количество этого продукта. Содержание

VOCl_3 в четыреххлористом титане определяли по полосе поглощения 1035 см^{-1} на ИКС-21. По разности между общим количеством ванадия в форме VOCl_3 находим содержание VCl_4 в смеси. При температуре 200—400°C продуктом хлорирования является только VOCl_3 . При температуре 600°C в жидкости содержится около 70% VOCl_3 и 30% VCl_4 , и с увеличением температуры хлорирования содержание VOCl_3 в смеси снижается. Например, при 1000°C смесь содержит 10% VOCl_3 и до 90% VCl_4 (рис. 1).

Различие в продуктах хлорирования V_2O_3 с восстановителем и без него можно объяснить тем, что при температуре около 600°C и выше VOCl_3 восстанавливается углеродом [5, 6].

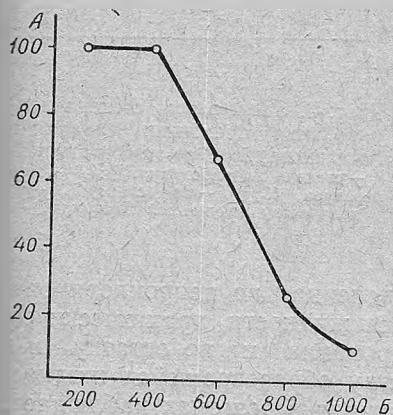
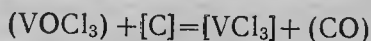


Рис. 1. Содержание VOCl_3 в смеси при хлорировании трехокси ванадия с восстановителем в зависимости от температуры:

A — содержание VOCl_3 в смеси, %;
B — температура хлорирования, °C.



$$\Delta Z^{\circ}_{900\text{K}} = -32,6 \text{ ккал.} \quad (9)$$

Образовавшийся трихлорид ванадия реагирует с хлором:



Можно было ожидать, что продуктом реакции является четыреххлористый ванадий. В действительности же даже при 1000°C смесь содержит 10% VOCl_3 , что позволяет судить о более сложном характере процесса хлорирования V_2O_3 с восстановителем при повышенных температурах.

Характерно, что при низкой температуре, за исключением незначительного начального и конечного периодов, скорость хлорирования V_2O_3

с восстановителем (рис. 2) практически постоянна, в то время как при более высокой температуре скорость хлорирования во вторую половину опыта резко возрастает, что также говорит о различном механизме хлорирования V_2O_3 при низкой и высокой температурах. При низкой темпе-

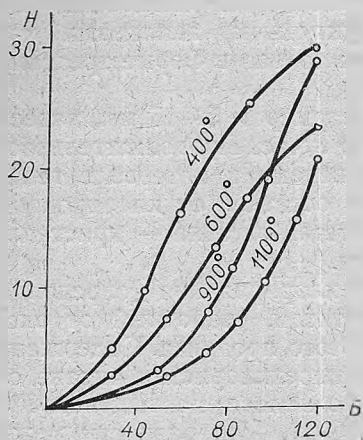


Рис. 2. Зависимость скорости хлорирования трехокси ванадия с восстановителем от температуры: А — количество образовавшегося продукта, мл; В — время от начала опыта, мин.

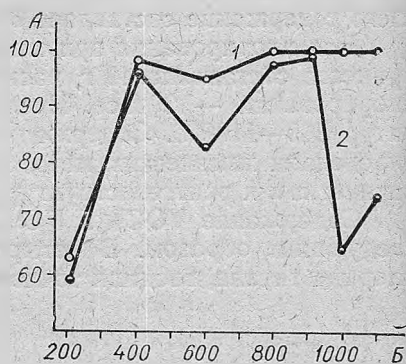
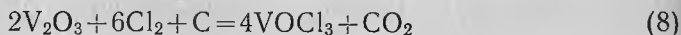


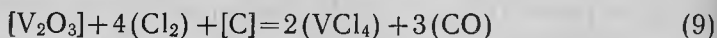
Рис. 3. Зависимость степени хлорирования трехокси ванадия с восстановителем от температуры: А — степень хлорирования, %; В — температура, °С; 1 — по остатку; 2 — по количеству полученной жидкости.

ратуре степень хлорирования V_2O_3 , определенная по непрохлорированному остатку и количеству образовавшейся жидкости, практически совпадает (рис. 3). При 600° степень хлорирования и по остатку и по жидкости снижается, причем по количеству образовавшейся жидкости довольно существенно. При этих температурах в возгонах наблюдается увеличение содержания VCl_3 . В интервале температур $800-900^\circ C$ вновь наблюдается совпадение степени хлорирования по остатку и жидкому продукту. При дальнейшем повышении температуры хлорирования количество жидкости резко снижается. При этих температурах снова увеличивается количество возгонов, но состоящих в основном из двуххлористого ванадия. Состав остатка от хлорирования различен в зависимости от температуры. При низких температурах в остатке обнаружены единичные кристаллы $VOCl$, при высоких же температурах — только двуххлористый ванадий. При низких температурах процесс хлорирования осуществляется по реакции:



$$\Delta Z_{500^\circ K} = -109,6 \text{ ккал (см. табл. 1).}$$

Хлорирование V_2O_3 при высоких температурах можно представить как сумму следующих реакций. V_2O_3 хлорируется в присутствии восстановителя до четыреххлористого ванадия:



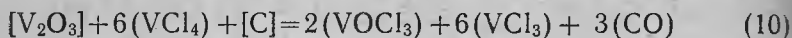
$$\Delta Z_{1100^\circ K} = -52,8 \text{ ккал (см. табл. 1).}$$

Таблица 1

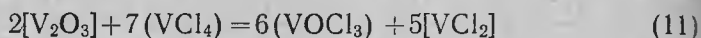
Изменение изобарно-изотермического потенциала реакций хлоридов, оксидов ванадия с температурой (°K)

Реакция	ΔZ°_T , ккал				
	500	700	900	1100	1300
$[V_2O_5] + [C] = [V_2O_3] + 2(CO)$	- 17,8	- 35,5	- 41,6	- 65,8	- 70,6
$3[V_2O_3] + 6(Cl_2) = 4(VOCl_3) + [V_2O_5]$	- 71,6	- 23,6	+ 23,7	+ 79,0	+ 121,6
$2[V_2O_3] + [C] + 6(Cl_2) = 4(VOCl_3) + (CO_2)$	- 109,6	- 70,3	- 29,7	+ 18,8	+ 56,8
$[V_2O_3] + [C] + 3(Cl_2) = 2(VOCl_3) + (CO)$	- 89,4	- 58,9	- 16,9	+ 13,2	+ 86,8
$(VOCl_3) + [C] = [VCl_3] + (CO)$	- 12,6	- 22,5	- 32,6	- 43,7	- 53,9
$2[V_2O_3] + 3[C] + 8(Cl_2) = 4(VCl_4) + 3(CO_2)$	- 166,8	- 141,7	- 116,8	- 88,8	- 64,3
$[V_2O_3] + 3[C] + 4(Cl_2) = 2(VCl_4) + 3(CO)$	- 43,1	- 53,7	- 54,05	- 52,8	- 53,1
$[V_2O_3] + 6(VCl_4) + 1/2[C] = 2(VOCl_3) + 6[VCl_3] + 1/2(CO_2)$	- 105,8	- 95,5	- 85,1	- 74,4	- 62,5
$[V_2O_3] + 6(VCl_4) + [C] = (VOCl_3) + [VCl_3] + (CO)$	- 115,9	- 101,1	- 86,4	- 71,4	- 57,5
$2[V_2O_3] + 7(VCl_4) = (VOCl_3) + 5[VCl_2]$	- 62,0	- 42,0	- 18,6	+ 12,0	+ 29,0
$3[TiO_2] + 4[VCl_3] = 2[V_2O_3] + 3(TiCl_4)$	+ 25,8	- 0,4	- 25,5	- 55,0	- 77,6
$5[TiO_2] + 8(VCl_4) = 2[V_2O_3] + 5(TiCl_4) + 4(VOCl_3)$	- 67,0	- 92,2	- 115,3	- 136,6	- 160,6
$[VCl_3] + 1/2(O_2) = (VOCl_3)$	- 24,5	- 19,0	- 13,2	- 6,4	- 0,6

Образовавшийся VCl_4 реагирует с трехокисью ванадия:



$$\Delta Z_{1100^\circ K} = -71,4 \text{ ккал (см. табл. 1).}$$



$$\Delta Z_{1100^\circ K} = +12,0 \text{ ккал (см. табл. 1).}$$

Треххлористый ванадий реагирует с трехокисью ванадия [7]



Оксихлорид ванадия диспропорционирует [8]:



Можно предположить, что приведенные выше реакции протекают одновременно и хлорированием V_2O_3 с восстановителем можно получить только смесь хлоридов $VOCl_3$ и VCl_4 , причем их соотношение зависит от температуры, и с ее повышением увеличивается содержание VCl_4 в смеси.

Хлорирование титанистых брикетов с повышенным содержанием ванадия. Поскольку содержание ванадия в титанистых шлаках невелико (около 0,2%), были приготовлены брикеты с повышенным содержанием ванадия. Брикеты готовили в следующем соотношении: V_2O_5 марки «чда» — 100 г; титанистый шлак — 900 г; нефтяной кокс — 150 г; каменноугольный пек — 40 г; сульфитцеллюлозный щелок — 150 г. Брикеты сушили и коксовали при температуре $900^\circ C$ в течение 3 час. Коксованные брикеты содержали TiO_2 — 65,50; V_2O_3 — 6,45%. Рентгеноструктурный анализ показал, что в брикетах ванадий присутствовал только в форме трехокси. Методика хлорирования аналогична хлорированию брикетов из трехокси ванадия. Время хлорирования составляло 2 час., пробы четыреххлористого титана отбирали через 40 мин. Общее содержание ванадия в четыреххлористом титане определяли химическим методом. Предварительно пробы отфильтровывали от твердых продуктов под вакуумом на фильтре Шотта № 4. Содержание ванадия и титана в остатке от хлорирования определяли также химическим методом, а фазовый состав остатка от хлорирования и твердую фазу в четыреххлористом титане определяли кристаллооптическим методом.

Степень хлорирования V_2O_3 по остатку практически линейно уменьшается с увеличением температуры хлорирования. Степень хлорирования ванадия по его количеству в четыреххлористом титане также снижается с повышением температуры, причем при температуре $800^\circ C$ степень хлорирования ванадия по остатку примерно одинакова со степенью хлорирования по жидкости. Но с повышением температуры последняя становится существенно ниже. Следовательно, часть соединений ванадия переходит в возгоны, и с повышением температуры процесса хлорирования содержание ванадия в четыреххлористом титане снижается. При температуре $900^\circ C$ степень хлорирования титана максимальна, а затем линейно снижается с повышением температуры.

На рис. 4 представлена зависимость степени хлорирования ванадия в титанистых брикетах от времени при различной температуре. При температуре $800^\circ C$ скорость хлорирования V_2O_3 в брикетах высокая. Так, в первые 40 мин. в жидкость переходит из брикетов 60% ванадия. При

температуре 900°C ванадий хлорируется практически с постоянной скоростью, а при более высокой температуре в начальный период скорость хлорирования низкая. Так, при 1100°C за первые 40 мин. хлорируется лишь 3% ванадия от его исходного количества в брикетах. К концу процесса скорость хлорирования резко возрастает. В четыреххлористом титане определяли содержание окситрихлорида и четыреххлористого

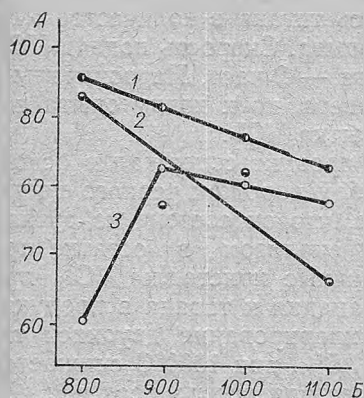


Рис. 4. Зависимость от температуры степени хлорирования ванадия и титана в брикетах, имеющих повышенное содержание ванадия:

А — степень хлорирования, %; Б — температура, $^{\circ}\text{C}$; 1 — ванадий, по остатку; 2 — ванадий, по жидкости; 3 — титан, по остатку.

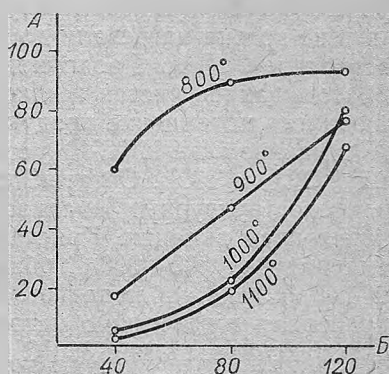


Рис. 5. Зависимость степени хлорирования ванадия в титанистых брикетах от времени при различных температурах:

А — степень хлорирования, %; Б — время от начала хлорирования, мин.

ванадия. Окситрихлорид ванадия определяли на ИКС-21, а общее содержание ванадия — химически. На основании того, что общее содержание ванадия совпало с содержанием его в форме окситрихлорида, можно сделать вывод: при хлорировании брикетов с повышенным содержанием ванадия VCl_4 практически не образуется.

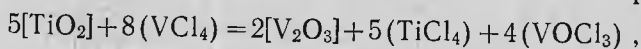
Сравнивая результаты хлорирования брикетов из V_2O_3 и титанистых брикетов, имеющих повышенное содержание ванадия, необходимо отметить следующее. При хлорировании брикетов из V_2O_3 при температуре 800°C и выше образуется в основном VCl_4 , а при хлорировании титанистых брикетов в четыреххлористом титане ванадий присутствует в форме окситрихлорида (рис. 5). Можно предположить, что как в первом, так и во втором случае продуктом реакции хлорирования является VCl_4 . Но в титанистых брикетах возможны вторичные реакции хлоридов ванадия с двуокисью титана. С этой целью нами исследовано взаимодействие VCl_4 с двуокисью титана.

Взаимодействие четыреххлористого ванадия с двуокисью титана.

Двуокись титана получали гидролизом четыреххлористого титана — ректификата в воде, сушкой и прокалкой при температуре 900°C . Четыреххлористый ванадий получали восстановительным хлорированием окситрихлорида ванадия [5, 6]. Окситрихлорид ванадия получали хлорированием брикетов из V_2O_3 и углерода при температуре 400°C . Очистку VOCl_3 от примесей осуществляли дистилляцией. Для восстановительного хлорирования использовали активированный уголь марки АГ-3, ко-

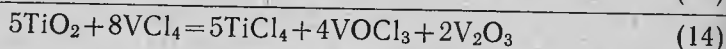
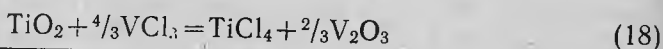
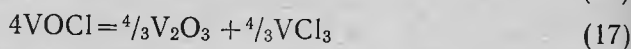
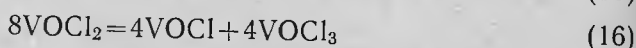
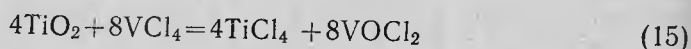
торый для удаления примесей предварительно хлорировали при температуре 1000°C в течение 1 часа, а затем активированный уголь охлаждали в атмосфере хлора. Температуру процесса поддерживали в пределах 600—650°C. VCl_4 отделяли от твердых примесей фильтрацией на стеклянном фильтре Шотта № 4. Фосген и хлор удаляли продувкой полученного продукта сухим аргоном. Исследования проведены при температуре 800, 900 и 1000°C. В кварцевую реакционную трубку с впаянным в нее кварцевым фильтром загружали двуокись титана в количестве 6,1 г и в токе аргона нагревали до температуры опыта. Скорость подачи VCl_4 составляла 9 г/час. Продолжительность опыта — 2 часа. Первоначально образовывалась чистая жидкость желтого цвета, но к концу опыта наблюдалось потемнение продукта за счет избытка VCl_4 .

Анализом на ИКС-21 установлено, что продукт содержал в основном $VOCl_3$ и $TiCl_4$. Остаток представлял собой порошок черного цвета. Рентгеноструктурным анализом установлено, что он состоит из рутила и трехокси ванадия. Кристаллооптическим анализом в остатке при температурах 800—900°C обнаружены единичные кристаллы VCl_2 , при 1000°C VCl_2 не наблюдалось. Содержание ванадия и титана в продукте определяли химическим методом. Степень хлорирования двуокиси титана максимальна при 800°C и составляет 57,5%, при 1000°C снижается до 42,5%. Взаимодействие VCl_4 с TiO_2 осуществляется по реакции:



$$\Delta Z_{1100^\circ K} = -136,6 \text{ ккал (см. табл. 1)}. \quad (14)$$

Можно представить, что эта реакция является суммой следующих реакций:



При хлорировании двуокиси титана четыреххлористым ванадием на 5 молей прореагировавшей двуокиси титана образуется меньшее количество V_2O_3 , примерно 1,5 моля вместо 2.

Это объясняется тем, что образовавшаяся трехокись ванадия может реагировать с четыреххлористым ванадием, например, по реакции (10).

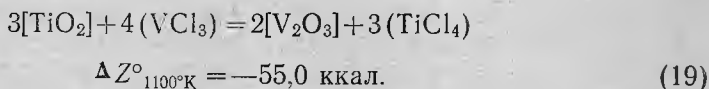
Исследование воздействия VCl_4 и TiO_2 в присутствии восстановителя проведено также при температуре 800, 900 и 1000°C. Хлорированию подвергали смесь двуокиси титана с активированным углем марки АГ-3 в соотношении 1 : 1.

При температуре 800°C в остатке преобладает V_2O_3 в виде непрозрачных кристаллов. На гранулах угля образовались кристаллы VCl_2 зеленого цвета. После кварцевого фильтра на реакционной трубке также обнаружены кристаллы VCl_2 , а далее в зоне конденсации — кристаллы VCl_3 .

При температуре 900°C в остатке встречаются кристаллы и единичные кристаллы VCl_2 , а после кварцевого фильтра в зоне конденсации

значительные образования VCl_3 . При температуре $1000^\circ C$ остаток состоит только из V_2O_3 , лишь после кварцевого фильтра наблюдается незначительное количество VCl_2 . Степень хлорирования двуокиси титана при температуре 800° составляет 89,8%, а при 900 и $1000^\circ C$ примерно 96%.

С повышением температуры содержание ванадия в остатке снижается с 45,5% при 800° до 28,2% при $1000^\circ C$. Хлорирование двуокиси титана в присутствии углерода можно представить уравнениями (11) и (14). Образующийся при этих реакциях $VOCl_3$ вновь восстанавливается углеродом до треххлористого по реакции (6). Треххлористый ванадий может реагировать с двуокисью титана по реакции:



По предварительным данным эта реакция начинается при температуре $450^\circ C$. В этой связи степень хлорирования двуокиси титана увеличивается.

Взаимодействие четыреххлористого ванадия с оксихлоридом титана и оксихлоридом ванадия. Если в $TiCl_4$, содержащий оксихлорид титана, при нормальной температуре ввести VCl_4 , раствор становится мутным и через некоторое время выпадает темно-коричневый осадок, растворяющийся при перемешивании через 0,5–1 час. При растворении осадка четыреххлористый титан приобретает светло-желтую окраску. Мы предположили, что при нормальной температуре VCl_4 реагирует с оксихлоридом титана, растворенным в четыреххлористом титане. Для изучения этой реакции в $TiCl_4$ вводили оксихлорид титана и анализом на ИКС-21 определяли содержание $TiOCl_2$ в четыреххлористом титане. Затем в микроампуле в $TiCl_4$ вводили точную навеску VCl_4 . После растворения осадка в четыреххлористом титане на ИКС-21 определяли содержание $TiOCl_2$ и $VOCl_3$. Установили, что при введении VCl_4 в четыреххлористый титан содержание $TiOCl_2$ уменьшается и появляется окситрихлорид ванадия.

Таблица 2

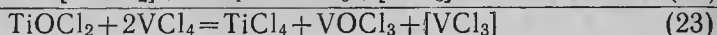
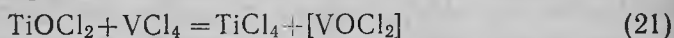
Взаимодействие оксихлорида титана с четыреххлористым ванадием

Количество исходного четыреххлористого титана, г	Содержание $TiOCl_2$ в исходном $TiCl_4$, вес. %	Содержание $TiOCl_2$ после введения VCl_4 , вес. %	Количество прореагировавшего $TiOCl_2$, г	Количество загруженного VCl_4 , г	Молярное отношение загруженного VCl_4 к прореагировавшему $TiOCl_2$, $MVCl_4 / MTiOCl_2$	Содержание $VOCl_3$ в $TiCl_4$, вес. %	Количество образовавшегося $VOCl_3$ в $TiCl_4$, г	Молярное отношение образовавшегося $VOCl_3$ к загруженному $TiOCl_2$, $MVOCl_3 / MTiOCl_2$
49,49	0,187	0,112	0,037	0,0982	1,85	0,131	0,090	1,89
39,10	0,241	0,103	0,0546	0,1588	2,03	0,373	0,146	2,08
134,45	0,136	0,046	0,120	0,3296	1,92	0,220	0,295	1,91

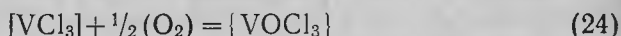
Исходя из конечных и начальных продуктов (табл. 2), реакцию взаимодействия можно представить следующим образом:



как сумму следующих реакций:



Образовавшийся трихлорид ванадия окисляется растворенным в четыреххлористом титане кислородом воздуха:



$$\Delta Z_{298^\circ\text{K}} = -82,5 \text{ ккал.}$$

Четыреххлористый ванадий реагирует экзотермически при нормальных условиях также и с твердым оксихлоридом титана. После вакуумной сушки при нормальной температуре твердый продукт взаимодействия идентифицирован как треххлористый ванадий.

Тепловой эффект реакции взаимодействия TiOCl_2 с VCl_4 рассчитан по данным [2, 4, 9] и равен:

$$\Delta H_{298^\circ\text{K}} = -15,3 \text{ ккал.}$$

При нормальной температуре VCl_4 реагирует также экзотермически и с твердым VOCl_2 . Продуктами реакции являются Vl_3 и VOCl_3 .

Выводы

1. Из результатов проведенных исследований по изучению поведения ванадия при хлорировании брикетированных титанистых шлаков следует, что в титанистых брикетах, подвергаемых хлорированию, ванадий присутствует в низших окисных формах.

2. При хлорировании V_2O_3 в присутствии восстановителя на конечный продукт хлорирования решающую роль оказывают вторичные реакции хлоридов и окислов ванадия.

При высоких температурах основным продуктом хлорирования является VCl_4 .

3. При хлорировании титансодержащих брикетов в четыреххлористом титане ванадий содержится в виде окситрихлорида. Это различие в поведении ванадия при хлорировании объясняется решающей ролью вторичных реакций хлоридов и оксихлоридов ванадия с окислами и в первую очередь с окислами титана. В остатке от хлорирования ванадий находится в виде трехоксида, в возгонах VCl_2 и VCl_3 .

4. Установлено, что VCl_4 при нормальной температуре экзотермически реагирует с оксихлоридом титана и оксидихлоридом ванадия с образованием четыреххлористого титана, окситрихлорида и трихлорида ванадия в первом случае, во втором — окситрихлорида и трихлорида ванадия.

Литература

- [1] P. Ehrlich, W. Siebert. Z. anorg. allg. Chem., 302, 275—283 (1959). [2] А. Н. Крестовников, Л. П. Владимиров, Б. С. Гуляницкий. Справочник по расчетам равновесий металлургических реакций. М., 1963. [3] Я. И. Герасимов. Курс физической химии. 1, М.-Л., 1964. [4] Е. Е. Уикс, Ф. Е. Блок. Термодинамические свойства 65 элементов, их окислов, галогенидов, карбидов и нитридов. М., 1965. [5] O. Ruff, Z. Friedrich. Z. anorg. allg. Chem., 89, 279 (1914). [6] Н. И. Воробьев. Автореф. канд. дисс. Л., 1965. [7] H. Schäfer, F. Wartenpfeue. J. Less Common Metals, 3, 29—33 (1961). [8] R. E. M. Carley, I. W. Roddy. J. Inorg. Nucl. chem., 15, 293 (1960). [9] В. И. Бородин, Н. В. Галицкий и др. В сб. «Труды VII Всесоюзной конференции по титану». М., (в печати).