

Н. И. ВОРОБЬЕВ, Ю. А. РАЙКОВ, З. А. ЭЙДЕ

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ОКСИТРИХЛОРИДА ВАНАДИЯ С ВОДОЙ

В последнее время в литературе значительное внимание уделяется изучению физико-химических свойств окситрихлорида ванадия. Окситрихлорид ванадия образуется как примесь при хлорировании титансодержащего сырья и как основное вещество при хлорировании большинства ванадийсодержащих материалов [1—3]. Благодаря высокой летучести VOCl_3 может быть легко очищен от примесей и использован в качестве исходного сырья для получения высокочистых соединений, в частности пятиокси ванадия. Одним из способов получения пятиокси ванадия из VOCl_3 является гидролиз последнего водой или водным раствором аммиака [4]. Химизм процесса изучен недостаточно. Наиболее серьезные исследования в этом направлении выполнены Копыловой, Рубан и Пономаревым [5—7]. В качестве основного метода исследования они использовали инфракрасную спектроскопию. Работа проводилась путем снятия спектров поглощения образцов VOCl_3 , гидролизованных в различной степени. Анализируя полученные спектры, авторы обнаружили несколько новых полос поглощения, возникающих в результате гидролиза VOCl_3 , и отнесли их к поглощению хлористого водорода, кислотных OH -групп, молекул воды, оксидхлорида ванадия и ортованадато-иона. Авторы пришли к выводу, что на начальных стадиях гидролиза VOCl_3 происходит образование ортованадиевой кислоты, оксидхлорида ванадия и хлористого водорода. Кроме того, в продуктах гидролиза присутствуют молекулы воды, входящие в состав гидратов. Таким образом, получена качественная картина процесса гидролиза VOCl_3 при незначительном количестве реагирующей воды. Химизм образования оксидхлорида ванадия в работах не обсуждается.

Для практических целей необходимо изучить процесс гидролиза VOCl_3 при различных соотношениях между реагирующими веществами, выяснить химизм образования VOCl_2 и влияние температуры на процесс гидролиза. Решению этих вопросов и посвящена настоящая работа.

В качестве исходных препаратов были использованы окситрихлорид ванадия, содержащий 99,8% VOCl_3 , и дистиллированная вода. Перед опытами окситрихлорид ванадия подвергали двукратной перегонке. Установка для проведения исследований состояла из системы осушки азота, реометра, реакционного сосуда, термостата, бюретки с водой и системы поглощения отходящих газов.

Перед опытом в реакционный сосуд, представляющий собой пробирку диаметром 30 мм, загружали 4—6 г окситрихлорида ванадия, закрывали резиновой пробкой, через которую была пропущена бюретка с водой и стеклянная трубка для подачи азота. Сосуд помещали в термостат и начинали подавать через систему осушенный азот, содержащий не более 0,03% кислорода, со скоростью 5 л/час. По дости-

жении заданной температуры опыта в реакционный сосуд по каплям подавали рассчитанное количество воды. Для полного вывода газообразных продуктов реакции всю систему после каждого опыта продували азотом в течение 1 часа. Отходящие газы направляли в поглотительную систему, состоящую из двух склянок с концентрированной серной кислотой и двух склянок с 5%-ным раствором иодистого калия. Серная кислота поглощала унесенные пары окситрихлорида ванадия, а иодистый калий — хлористый водород и хлор, выделяющиеся в результате гидролиза VOCl_3 .

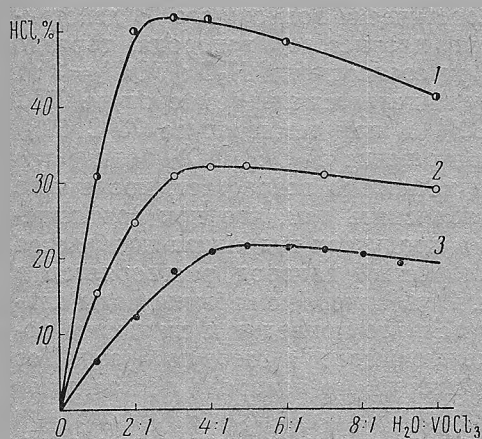


Рис. 1. Зависимость количества выделяющегося хлористого водорода от соотношения $\text{H}_2\text{O}:\text{VOCl}_3$: 1 — при температуре 75° С; 2 — при температуре 50° С; 3 — при температуре 20° С.

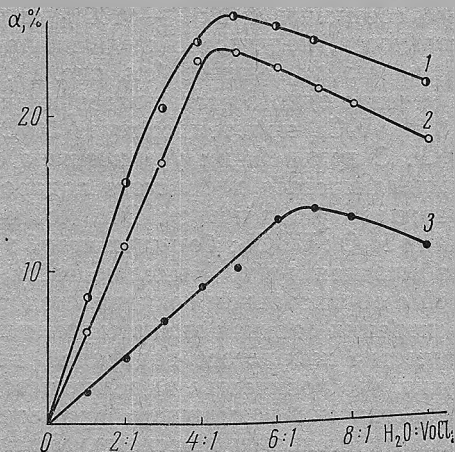


Рис. 2. Зависимость степени превращения пятивалентного ванадия в четырехвалентный от соотношения $\text{H}_2\text{O}:\text{VOCl}_3$: 1 — при температуре 75° С; 2 — при температуре 50° С; 3 — при температуре 20° С.

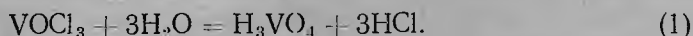
По окончании опыта все продукты гидролиза подвергали химическому анализу по общепринятым методикам [8].

Исследования процесса гидролиза проводили при соотношениях $\text{H}_2\text{O}:\text{VOCl}_3$, от 1:1 до 10:1 и при температурах 20, 50 и 75°С.

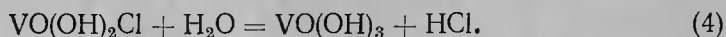
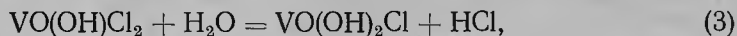
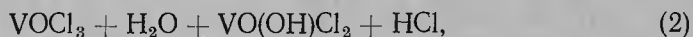
Было отмечено, что при гидролизе окситрихлорида ванадия водой в газовую фазу наряду с хлористым водородом выделяется хлор, а в продуктах гидролиза появляется четырехвалентный ванадий. Зависимость количества выделяющегося хлористого водорода от соотношения $\text{H}_2\text{O}:\text{VOCl}_3$ при различных температурах представлена на рис. 1. Данные рис. 1 показывают, что количество хлористого водорода, выделяющегося в газовую фазу, при всех температурах проходит через максимум. Аналогичный характер имеет зависимость степени превращения пятивалентного ванадия в четырехвалентный от соотношения $\text{H}_2\text{O}:\text{VOCl}_3$ (рис. 2).

Анализируя полученные данные, можно высказать некоторые соображения о химизме процессов, протекающих при гидролизе окситрихлорида ванадия водой.

В соответствии с данными работы [7] при гидролизе окситрихлорида ванадия образуется ортованадиевая кислота по реакции:



Эта реакция является, очевидно, суммарной и состоит из следующих стадий:



Если исходить из предположения, что введенная вода полностью вступает в реакцию с окситрихлоридом ванадия по уравнению (1), то количество выделяющегося хлористого водорода должно составлять при соотношении $\text{H}_2\text{O} : \text{VOCl}_3 = 1 : 1$ — 33,3%, при соотношении 2 : 1 — 66,6, при соотношении 3 : 1 — 100% от теоретически возможного. В действительности, количество выделяющегося хлористого водорода гораздо меньше этих величин (см. рис. 1). При соотношении $\text{H}_2\text{O} : \text{VOCl}_3 = 3 : 1$ в течение одного часа в газовую фазу выделяется при температуре 20°C 18,3% HCl, при температуре 50°C 30% и при температуре 75°C 52% HCl. С дальнейшим увеличением соотношения $\text{H}_2\text{O} : \text{VOCl}_3$ количество выделяющегося хлористого водорода несколько возрастает, после чего начинает уменьшаться. Это можно объяснить тем, что при соотношениях $\text{H}_2\text{O} : \text{VOCl}_3$, больших чем 3 : 1, в продуктах гидролиза появляется избыточная вода. Выделяющийся хлористый водород растворяется в ней с образованием соляной кислоты. С увеличением избытка воды концентрация соляной кислоты уменьшается, что приводит к снижению количества хлористого водорода, выделяющегося в газовую фазу. Тот факт, что количество выделяющегося хлористого водорода не достигает теоретически возможного при соотношениях $\text{H}_2\text{O} : \text{VOCl}_3$ меньше или равных стехиометрическому, можно объяснить малой скоростью реакции гидролиза и возможностью образования сравнительно устойчивых промежуточных соединений, в состав которых входят молекулы воды.

В пользу этого говорит следующее:

1. При гидролизе окситрихлорида ванадия небольшим количеством воды образуется две фазы — жидкий раствор желтого цвета и пастообразный бурый осадок. Это явление наблюдается при температуре 20° вплоть до соотношений $\text{H}_2\text{O} : \text{VOCl}_3 = 3 : 1$. Химический состав продуктов представлен в табл. 1. Данные показывают, что по химическому составу жидкая фаза практически не отличается от чистого окситрихлорида ванадия. Она содержит 29,2—30% V^{+5} и 61—62% Cl'. Содержание ванадия и хлора в VOCl_3 составляет соответственно 29,4 и 61,4%. В инфракрасной области спектра этот продукт имеет четкую полосу поглощения в области 2061 см^{-1} , характерную для VOCl_3 . Таким образом, несмотря на то, что количество введенной воды соответствует стехиометрическому (соотношение $\text{H}_2\text{O} : \text{VOCl}_3 = 3 : 1$), при 20°C в продуктах гидролиза сохраняется непрореагировавший окситрихлорид ванадия. Это показывает, что введенная вода довольно прочно связывается с продуктами гидролиза VOCl_3 в виде промежуточных соединений.

2. Если предположить, что промежуточными продуктами гидролиза VOCl_3 являются негидратированные оксигидроксиды ванадия, образующиеся по реакциям (2) и (3), то содержание ванадия и хлора в них должно составлять для $\text{VO}(\text{OH})\text{Cl}_2$ 32,9 и 45,8%, а для $\text{VO}(\text{OH})_2\text{Cl}$ 37,4 и 26% соответственно. В действительности при температуре 20°C и соотношениях $\text{H}_2\text{O} : \text{VOCl}_3$ от 1 : 1 до 4 : 1 образующийся осадок содержит 22,7% V общ. и 39% Cl'. Атомарное соотношение Cl : V равно 2,5 : 1. Если образующийся продукт представить в виде соединения $\text{VO}(\text{OH})_{0,5}\text{Cl}_{2,5}$, то содержание ванадия и хлора в нем должно составлять 32 и 54% соответственно, что не отвечает действи-

Таблица 1

Химический состав продуктов гидролиза VOCl_3

Молярные соотношения $\text{H}_2\text{O}:\text{VOCl}_3$	20°C					50°C					75°C				
	жидкая фаза, %		осадок, %			жидкая фаза, %		осадок, %			жидкая фаза, %		осадок, %		
	$V_{\text{общ}}$	Cl'	$V_{\text{общ}}$	$v+4$	Cl'	$V_{\text{общ}}$	Cl'	$V_{\text{общ}}$	$v+4$	Cl'	$V_{\text{общ}}$	Cl'	$V_{\text{общ}}$	$v+4$	Cl'
1 : 1	29,7	60,9	21,6	1,33	40,4	29,3	61,30	24,8	3,56	39,50	29,7	61,3	29,2	4,57	36,9
2 : 1	30,4	61,4	22,7	1,43	39,8	29,08	61,6	24,7	3,89	39,7	—	—	29,9	5,60	32,6
3 : 1	29,74	62,05	22,6	1,55	38,5	—	—	24,6	4,37	38,6	—	—	27,2	6,74	30,4
4 : 1	—	—	22,7	1,76	38,7	—	—	22,8	5,75	34,3	—	—	25,5	7,10	29,5
5 : 1	—	—	21,2	2,16	36,0	—	—	20,9	5,5	32,3	—	—	23,2	7,08	27,0
6 : 1	—	—	18,9	2,62	31,9	—	—	19,8	4,83	28,7	—	—	21,5	7,04	24,0
7 : 1	—	—	17,9	2,20	30,4	—	—	19,4	3,91	26,0	—	—	20,8	5,12	21,0
8 : 1	—	—	16,9	2,61	28,2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
9 : 1	—	—	15,9	1,94	27,8	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
10 : 1	—	—	14,7	1,32	26,5	—	—	15,6	2,75	24,2	—	—	16,0	3,67	22,5

тельности. Следовательно, в состав промежуточных соединений должна входить вода. Расчетная формула образовавшегося промежуточного продукта имеет вид $\text{VO}(\text{OH})_{0,5}\text{Cl}_{2,5} \cdot 3,36\text{H}_2\text{O}$.

Такой продукт не является каким-то устойчивым индивидуальным соединением. Скорее всего это смесь соединений различного состава. В процессе гидролиза состав этого продукта непрерывно изменяется в зависимости от продолжительности реакции, температуры и других факторов. Так, при температурах 50 и 75°C состав образующихся осадков выражается формулами: $\text{VO}(\text{OH})_{0,7}\text{Cl}_{2,3} \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{VO}(\text{OH})_{1,18}\text{Cl}_{1,82} \times 1,3\text{H}_2\text{O}$. Поэтому правильнее выражать состав образующихся промежуточных продуктов формулой $\text{VO}(\text{OH})_x\text{Cl}_{3-x} \cdot n\text{H}_2\text{O}$. С увеличением температуры и продолжительности гидролиза содержание хлора в промежуточных продуктах уменьшается, а содержание гидроксильных групп возрастает.

Эти факты показывают, что гидролиз окситрихлорида ванадия протекает путем постепенного замещения ионов хлора в VOCl_3 гидроксильными группами воды с образованием нестойких промежуточных соединений типа $\text{VO}(\text{OH})_x\text{Cl}_{3-x} \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Параллельно с гидролизом в реакционной смеси протекают окислительно-восстановительные реакции, в результате которых в продуктах гидролиза появляются хлор и четырехвалентный ванадий. Реакционная смесь, получающаяся при гидролизе VOCl_3 , содержит пятивалентный ванадий в виде различных соединений, молекулы воды и хлористого водорода. Известно, что под действием сильных окислителей хлористый водород разлагается с выделением хлора. В данном случае роль окислителя выполняет, очевидно, пятивалентный ванадий.

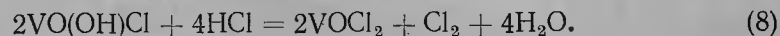
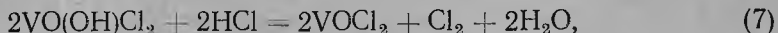
Из литературы [9] известно, что пятиокись ванадия реагирует с хлористым водородом в водном растворе по уравнению:



Аналогичные процессы протекают, очевидно, и в данном случае. Поскольку конечными продуктами гидролиза VOCl_3 являются ортованадиевая кислота и хлористый водород, то образовавшиеся продукты могут вступить в реакцию друг с другом по уравнению:



Возможно также взаимодействие хлористого водорода и с промежуточными продуктами по реакциям:



В результате этих реакций в продуктах гидролиза появляются хлор и четырехвалентный ванадий.

С увеличением соотношения $\text{H}_2\text{O} : \text{VOCl}_3$ степень превращения пятивалентного ванадия в четырехвалентный вначале возрастает, достигает максимума, после чего начинает уменьшаться (см. рис. 2). Это можно объяснить тем, что с увеличением количества добавляемой воды возрастает количество выделяющегося хлористого водорода и в свою очередь увеличивается скорость реакций (6—8).

При большом избытке воды образуется соляная кислота, причем ее концентрация вначале возрастает, достигая максимума, а затем на-

чинает уменьшаться. Аналогичный характер приобретает зависимость степени превращения пентавалентного ванадия в четырехвалентный от соотношения $H_2O : VOCl_3$. С увеличением температуры скорость реакций (6—8) возрастает, поэтому при прочих равных условиях возрастает также и степень превращения пентавалентного ванадия в четырехвалентный (см. рис. 2).

Таким образом, вторичным процессом при гидролизе $VOCl_3$ является взаимодействие хлористого водорода с продуктами гидролиза с образованием оксидхлорида ванадия и хлора. Промежуточные продукты гидролиза содержат гидратированные оксигидроксихлориды ванадия и гидратированный оксидхлорид ванадия.

Представляло определенный интерес изучить устойчивость образующихся промежуточных соединений при обычной и повышенной температурах. С этой целью необходимо было проследить за динамикой выделения хлористого водорода при гидролизе $VOCl_3$ во времени. На рис. 3 представлена зависимость количества выделяющегося хлористого водорода от продолжительности реакции при соотношении $H_2O : VOCl_3 = 3 : 1$ и температуре $20^\circ C$. Данные показывают, что за 7 час. в газовую фазу выделяется около 50% хлористого водорода, в то время как за час лишь 18,3% HCl . Таким образом, промежуточные продукты неустойчивы и разлагаются уже при обычной температуре. При температуре $20^\circ C$ процесс разложения до конца не доходит, поскольку количество выделяющегося хлористого водорода с увеличением продолжительности гидролиза резко снижается.

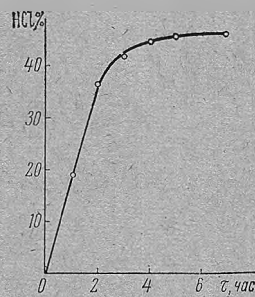
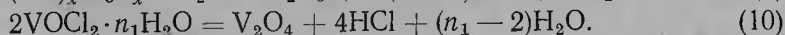
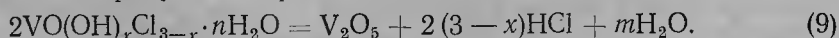


Рис. 3. Зависимость количества выделившегося HCl от продолжительности гидролиза ($t = 20^\circ C$, $H_2O : VOCl_3 = 3 : 1$).

Для изучения термической устойчивости образующихся продуктов был использован метод дифференциального термического анализа последних с привлечением химического и рентгенофазового анализа продуктов разложения.

На рис. 4 в совмещенном виде представлены термограмма и кривые динамики выделения хлористого водорода и хлора, полученные при нагревании промежуточных продуктов гидролиза, образующихся при соотношении $H_2O : VOCl_3 = 3 : 1$ и температуре $20^\circ C$ после удаления избыточного $VOCl_3$.

На дифференциальной кривой зарегистрировано два эндотермических эффекта при температурах 111 и $667^\circ C$. Первый эффект сопровождался значительным изменением веса и выделением в газовую фазу хлористого водорода и хлора. Количество выделившегося хлористого водорода соответствует теоретически возможному при полном разложении продуктов гидролиза. Наличие хлора в газовой фазе объясняется протеканием реакций (6—8). Твердые продукты разложения, отобранные после первого эффекта, представляют собой по результатам химического и рентгенофазового анализа смесь пятиокиси и четырехокиси ванадия. Содержание хлора в них составляет десятые доли процента. Следовательно, первый эффект соответствует термическому разложению промежуточных продуктов по реакциям:



В результате этих реакций образуется пятиокись и четырехокись ванадия.

Второй эффект на термограмме соответствует плавлению образовавшейся пятиокиси ванадия, так как он совпадает с температурой плавления пятиокиси ванадия и не сопровождается изменением веса и газовыделениями.

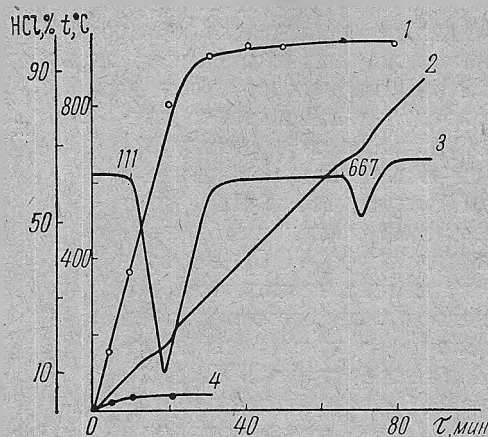


Рис. 4. Кривые нагревания продуктов гидролиза VOCl_3 , полученных при 20°C и соотношении $\text{H}_2\text{O}:\text{VOCl}_3 = 3:1$ в инертной атмосфере:

1 — простая запись температуры; 2 — дифференциальная запись температуры; 3 — кривая динамики выделения HCl ; 4 — кривая динамики выделения Cl_2 .

Таким образом, промежуточные продукты гидролиза нацело разлагаются в интервале температур $100\text{—}300^\circ\text{C}$.

Выводы

1. Изучено взаимодействие окситрихлорида ванадия с водой при температурах 20 , 50 и 75°C и соотношениях $\text{H}_2\text{O}:\text{VOCl}_3$ от $1:1$ до $10:1$.

2. Показано, что процесс гидролиза VOCl_3 протекает путем постепенного замещения ионов хлора гидроксильными группами воды с образованием в качестве промежуточных продуктов гидратированных оксигидроксихлоридов ванадия переменного состава типа $\text{VO}(\text{OH})_x\text{Cl}_{3-x} \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

3. Вторичным процессом при гидролизе VOCl_3 является взаимодействие выделяющегося хлористого водорода с промежуточными продуктами гидролиза с образованием оксидхлорида ванадия и хлора.

4. Образующиеся промежуточные продукты являются термически нестойкими и разлагаются в интервале температур $100\text{—}300^\circ\text{C}$ с образованием оксидов ванадия и выделением хлористого водорода и паров воды.

Литература

- [1] F. E. Block, M. I. Ferrante. I. Electrochem. soc., 108 (5), 464 (1961). [2] С. А. Амирова, В. В. Печковский, Р. Х. Курмаев. Изв. вузов. Цветная металлургия, 4, 102 (1963). С. А. Амирова, В. В. Печковский, Р. Х. Курмаев. Цветные металлы, 12, 57 (1963). [4] Р. Г. Янкелевич. Автореф. канд. дисс. М., 1967. [5] Е. А. Копылова, Н. Н. Рубан, К. А. Виноградова. Тр. Ин-та металлургии и обогащения АН Каз. ССР, 12, 145 (1965). [6] Е. А. Копылова, Н. Н. Рубан, В. Д. Пономарев, К. А. Виноградова. Изв. АН Каз. ССР. Сер. хим., 1, 24 (1966). [7] Е. А. Копылова, Н. Н. Рубан, В. Д. Пономарев. Изв. АН Каз. ССР. Сер. хим., 1, 3 (1967). [8] В. Ф. Гиллебранд, Г. Э. Лендель, Г. А. Брайт, Д. И. Гофман. Практическое руководство по неорганическому анализу. М., 1957. [9] В. Л. Золотавин. ЖОХ, 24, 3, 433 (1954).