

**МЕТОДЫ СИНТЕЗА ДВУОКСИ ВАНАДИЯ
И БРОМИСТОГО ВАНАДИЛА КРИСТАЛЛОГИДРАТА**

Г. Н. ХОДАЛЕВИЧ, Е. Т. ЛАБЫКИНА, Л. П. ГЕВЛИЧ, Б. И. БЕРЗИН*

(Представлена научным семинаром кафедры общей и неорганической химии)

Окислы ванадия применяются в качестве катализаторов при окислительно-восстановительном катализе. Общеизвестно применение пятиокси ванадия в сернокислотном производстве; окись ванадия применяется как катализатор в процессе гидрирования [1]. О применении двуокиси ванадия в промышленном катализе данных нет, но со всей очевидностью можно предполагать, что в окислительно-восстановительном катализе двуокись ванадия должна будет занять подобающее место. Двуокись ванадия также является исходным продуктом для синтеза препаратов ванадила.

В настоящей работе нами конкретизированы условия синтеза двуокиси ванадия. Синтез бромистого ванадила кристаллогидрата нами разработан в связи с рекомендацией треста «Союзхимреактив» о необходимости изготовления этого препарата для исследовательских целей [2].

Двуокись ванадия

Известно несколько способов получения двуокиси ванадия: 1) осторожным окислением окиси ванадия кислородом воздуха [3], 2) путем длительного нагревания смеси окиси с пятиокисью ванадия [4], 3) разложением щавелевокислого ванадила при нагревании [4]. Получение продукта по первому и второму способу невыгодно, так как связано с большой затратой времени — соответственно 8 и 3 суток.

Нами был использован третий способ [4], который приводится в руководстве без конкретных условий синтеза. Синтез идет по реакции



при нагревании, в токе углекислого газа. Условия синтеза приведены в табл. 1.

Опыт показал, что однократное нагревание пятиокси ванадия со щавелевой кислотой не приводит к получению чистой двуокиси. Восстановление идет до конца только при двухкратном нагревании. На основании проведенных исследований нами рекомендован метод синтеза двуокиси ванадия.

В кварцевую трубку с $d=20-25$ мм загружаем хорошо растертую смесь 10 г пятиокси ванадия с трехкратным количеством щавелевой кислоты, предварительно подсушенной в эксикаторе. Трубку помещаем в электрическую печь и пропускаем ток углекислого газа. Температуру печи поднимаем до 500° (в течение 20—25 мин) и выдерживаем ее

* В аналитической части работы принимала участие Н. Я. Хамитова.

Процент восстановления пятиокси ванадия до двуокиси
в зависимости от температуры синтеза

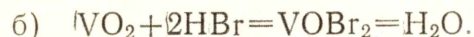
№ п.п.	t°C	Время выдержки, мин	Навеска V ₂ O ₅ , г	Содерж. V ⁴⁺ в продукте, г	% : восстановления	Скорость растворения полученного продукта в час, в %	
						в разб. HBr	в 20 % HBr
1	300	60	0,1929	0,0444	41,2	11,72	97,96
2	350	60	0,2180	0,0585	47,8	12,64	99,43
3	400	60	0,1551	0,0466	53,4	10,14	98,64
4	500	60	0,2263	0,1034	74,4	10,58	61,8
5	600	60	0,2747	0,1486	88,2	11,5	27,66
6	700	60	—	—	—	10,76	15,46
7	500	Двухкратная выдержка по 60 мин	0,2640	0,1477	99,99	—	70,2

60 мин. Трубку периодически поворачиваем. Полученный продукт вновь смешиваем с двукратным количеством щавелевой кислоты и повторяем операцию нагревания. Конечный продукт — двуокись ванадия, мелкокристаллические спекшиеся чешуйки черно-синего цвета. Выход продукта 96%. При получении малых количеств (в лодочке) выход 100%.

Бромистый ванадил кристаллогидрат

Известны способы получения бромистого ванадила в безводном состоянии и в растворенном [1, 5]. Бромистый ванадил в виде кристаллогидрата не получен и состав его не изучен.

В основе методов получения бромистого ванадила кристаллогидрата нами были использованы реакции:



По методу а) 81,5 г сернокислого ванадила растворяли в 200 мл воды и к нагретому раствору добавляли раствор 148 г бромида бария (из расчета на безводные соли). Осадок сернокислого бария отфильтровывали на воронке Бюхнера, фильтрат проверяли на ионы Ba²⁺ и SO₄²⁻, в случае обнаружения проводили дополнительное осаждение. Фильтрат, слегка подкисленный бромистоводородной кислотой, упаривали до сиропообразного раствора черно-синего цвета, а затем кристаллизовали в эксикаторе над фосфорным ангидридом. Выход 90—92%.

По методу б) 20 г двуокиси ванадия растворяли при нагревании в 1,5-кратном количестве бромистоводородной кислоты, 20%-ной. Полученный раствор фильтровали через стеклянный фильтр № 4, а далее проводили процесс, как в методе а), предварительно перед кристаллизацией над фосфорным ангидридом выдерживая в эксикаторе над гидроокисью калия в течение 48 часов. Выход продукта 95—98%.

Некоторые свойства двуокиси ванадия и бромистого ванадила. Аналитические данные

Поскольку двуокись ванадия была синтезирована для препаративных целей, мы определили скорость растворения ее в 20%-ной бромистоводородной кислоте.

Наибольшей растворимостью при одновременном большем выходе чистого продукта обладает двуокись, полученная при 500° (табл. 1).

Количество ванадия в двуокиси определяем перманганометрическим титрованием, предварительно растворяя двуокись в серной кислоте (1:4). Анализ показал содержание ванадия 61,44%, теоретическое 61,42%.

Двуокись ванадия легко окисляется кислородом воздуха, поэтому хранить ее следует в запаянных ампулах. Полученный нами бромистый ванадил кристаллогидрат имеет состав $\text{VOBr}_2 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$. Это мелкокристаллическое вещество черно-зеленого цвета (рис. 1), расплывается на

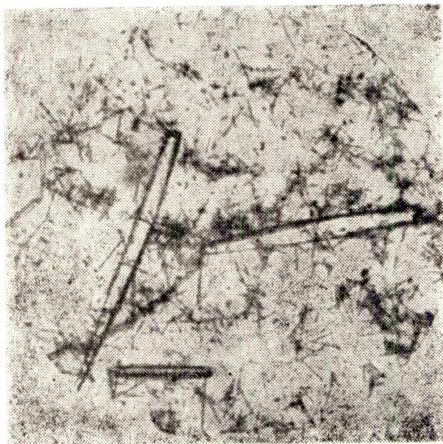


Рис. 1. Микрофотография кристаллов бромистого ванадила $\text{VOBr}_2 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O} \times 60$.

воздухе, легко окисляется кислородом воздуха. Хранить можно только в запаянных ампулах.

Анализ бромистого ванадила кристаллогидрата проводили двумя методами: 1) гравиметрическим, в сочетании с перманганометрическим, 2) фотометрическим.

По первому методу около одного грамма ванадила растворяли в 25 мл воды, заранее взвешенной в бюксе. Вес навески определяли по разности весов воды и раствора. Ионы брома осаждали избытком азотнокислого серебра. По весу бромидов серебра определяли содержание брома. В растворе методом перманганометрического титрования определяли содержание ванадия.

Содержание в полученном продукте (в расчете на безводный) ванадия — 22,47%, брома — 70,48%, теоретическое содержание ванадия — 22,46%, брома — 70,49%. Фотометрические методы определения ванадия применяются довольно широко [6], но для определения ванадия в бромистом ванадиле рекомендаций нет.

Растворы бромистого ванадила имеют ярко-синюю окраску, что служит предпосылкой для применения колориметрии. Наши предварительные исследования в этой области показали, что фотометрический метод можно применить.

Определение проводили следующим образом: в ряд мерных колб на 100 мл вводили по 2 мл 20%-ной H_2SO_4 и, соответственно, 5, 6, 7, 8, 10, 15, 20, 25 мл раствора бромистого ванадила, содержащего 3,724 мг

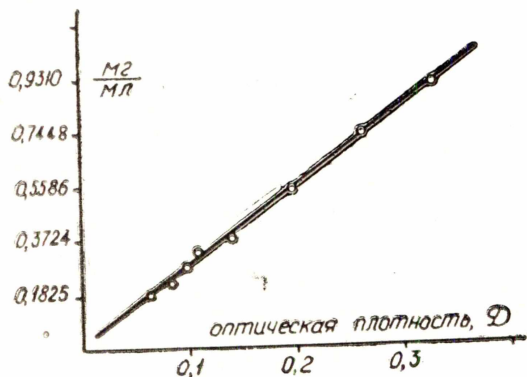


Рис. 2. Калибровочный график для определения ванадия фотометрическим методом.

ванадия в 1 мл; колбы доливали водой. Через 10—15 мин измеряли на фотоэлектрокалориметре оптическую плотность растворов (относительно холостого раствора, не содержащего ионов V^{4+}) и строили калибровочный график (рис. 2). Кювету применяли 30 мм. Опыт показал, что наиболее чувствительным является красный светофильтр с максимумом светопоглощения 680 мкм.

Оптическая плотность растворов пропорциональна концентрации в исследуемом нами интервале от 0,15 до 2 мг ванадия/мл. Определение проводили на фотоколориметре ФЭК-М.

Выводы

1. Детально разработана методика получения двуокиси ванадия восстановлением пятиокиси ванадия щавелевой кислотой.
2. Получен бромистый ванадил кристаллогидрат и дан метод его синтеза.
3. Установлен состав кристаллогидрата бромистого ванадила.
4. Показана возможность определения ванадия в бромистом ванадиле фотометрическим методом.

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Р е м н. Курс неорганической химии. Т. II, стр. 112, изд. «Мир», М., 1966.
 2. Перечень химических реактивов и препаратов, рекомендуемых институтам и опытным предприятиям для первоочередного изготовления по хоздоговорам с трестом «Союзреактив», М., 1963.
 3. О. А. Со о к. J. Am. Chem. Soc, 69, 331 (1947).
 4. Руководство по препаративной и неорганической химии под ред. Г. Брауэра. И.-Л.-М., 1956.
 5. Б. В. Некрасов. Курс общей химии. Госхимиздат, М., 1960.
 6. А. И. Бусев, В. Г. Типцова, В. М. Иванов. Практическое руководство по аналитической химии редких элементов, 176. Изд. «Химия», М., 1966.
-