

· 研究简报 ·

羧酸氧钒在惰性气氛中的热分解特性研究*

罗裕基 郑臣谋 黄坤耀
(化学系)

摘 要

合成了5个羧酸氧钒配合物,丁二酸氧钒、己二酸氧钒、苹果酸氧钒1:1、苹果酸氧钒1:2和乳酸氧钒。通过元素分析、磁化率测定和IR分析,确定了这些配合物的组成和结构。用DTA、TG和x-射线衍射分析方法研究了这些配合物在惰性气氛下的热分解特性。结果表明,9元环结构的己二酸氧钒在Ar气氛下于420℃分解,得到组成恒定和不含氧化钒的 V_4C_3 。

关键词 羧酸氧钒, 碳化钒, 热分解

目前,碳化钒用 V_2O_5 或 V_2O_3 与碳或氢加上乙炔或丙烷等在1000℃以上进行合成^[1-5]。对 VC_xO_y-C-CO 体系的研究表明^[6],只有在2250℃才能完全释放出氧得到组成恒定的碳化物。碳化钒是一种间隙相,子晶格中任何一方不含结构空位的等原子化合物 $VC_{1.00}$ 至今还未制得^[7]。在空气中,羧酸氧钒的热分解产物是氧化钒^[8]。丁二酸氧钒在真空中的热分解产物是 V_2O_3 和碳化钒^[9]。热力学计算表明,有可能利用低价钒的螯合物经低温热分解得到碳化钒。本文用丁二酸、己二酸、苹果酸和乳酸为配位体,合成了五个羧酸氧钒配合物,对它们在惰性气氛中的热分解特性进行了研究。

1 实验部分

1.1 合成 分别用丁二酸铵和己二酸铵与 $VOCl_2$ 溶液反应,用苹果酸,乳酸溶解 $VO(OH)_2$,浓缩结晶,纯化,得到丁二酸氧钒(1),己二酸氧钒(2),苹果酸氧钒1:1(3),苹果酸氧钒1:2(4)和乳酸氧钒(5)配合物^[10-12]。

用常规微量分析确定配合物和热分解产物中的C、H、N含量;用容量法测定钒;用古埃磁天平测定磁化率;用5DX IR光谱仪进行IR分析;用D/MAX-III A x-射线分析仪进行x-射线衍射分析;用PCT-1差热天平进行热分析。

1.2 羧酸氧钒热分解 根据DTA和TG曲线的结果,将配合物置于管式炉中,在

本文1987年5月收到

●国家自然科学基金资助项目

Ar气氛下加热。1 加热到440℃, 2 加热到420℃, 取样分析, 余下部分试样再加热到900℃; 3 和4 加热到900℃; 5 加热到1000℃。在900~1000℃保温半小时, 使产物结晶。

2 结果和讨论

2.1 元素分析 结果列于表1。

表1 配合物的元素分析
Tab.1 Elemental Analysis Data of Complexes

配合物	分子式	分析值(%)				计算值(%)			
		V	C	H	N	V	C	H	N
1	$\text{VOCl}_4\text{H}_4\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	25.34	23.90	3.01		25.18	24.46	2.93	
2	$\text{VOCl}_4\text{H}_8\text{O}_4$	24.25	34.13	3.83		24.17	34.12	3.78	
3	$\text{VOCl}_4\text{H}_4\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	21.35	21.28	3.23		21.67	20.44	3.43	
4	$(\text{NH}_4)_2\text{VO}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_5)_2$	13.89	26.30	4.69	7.59	13.90	26.10	4.36	7.63
5	$\text{VO}(\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_3)_2$	17.14	24.07	5.44		17.03	24.07	5.39	

2.2 磁化率测定 配合物的有效磁矩 B.M. 为1 1.73, 2 1.44, 3 1.88, 4 1.71, 5 1.73。

2.3 IR(cm^{-1}) 1 1550, 1450, 1400, 980, 635, 5960. 2 1520, 1430, 890, 565, 460, 414. 3 1560, 1440, 1390, 975, 650, 425. 4 1620, 1400, 980, 595, 535, 485, 430. 5 1475, 985, 605。

根据以上结果, 所生成的配合物具有 $\text{V}=\text{O}$ 双键的羧酸盐单体^[13]。5 具有直链结构, 1-4 具有螯合环结构。

2.4 热重分析 结果见图1。

2.5 热分解产物的x-射线衍射分析 结果列于表2和表3。

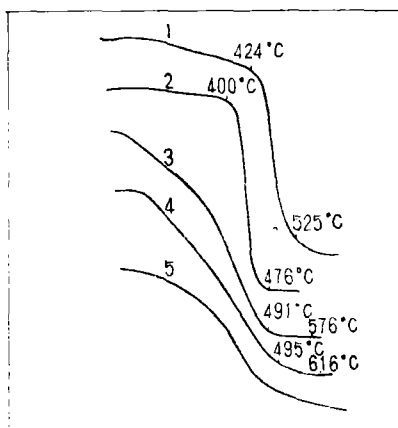


图1 配合物的TG曲线

Fig.1 TG Curves of Complexes

表2 配合物热分解产物的x-射线衍射分析

Tab.2 X-ray Powder Diffraction Data for Thermal Decomposition Products of Complexes

配合物										V ₄ C ₃	
										ASTM	
										1-1159	
1		2		3		4		5			
d(Å)	I/I ₀	d(Å)	I/I ₀	d(Å)	I/I ₀	d(Å)	I/I ₀	d(Å)	I/I ₁	d(Å)	I/I ₀
2.41	87.5	2.40	100	2.40	83	2.40	91	2.38	100	2.40	100
2.09	100	2.07	100	2.08	100	2.08	100	2.06	100	2.07	100
1.48	55.6	1.47	50	1.47	39	1.47	50	1.47	70	1.47	50
1.26	23.4	1.25	25	1.25	22	1.25	25	1.24	35	1.25	25
1.20	1.25	1.20	13	1.20	11	1.20	12	1.19	12	1.20	10
		1.04	5	1.04	6	1.04	5	1.03	6	1.04	5
		0.95	7							0.95	5
		0.93	15					0.92	11	0.93	10
		0.85	15					0.85	6	0.85	5
				2.71*	6						
				1.70	6						

*可能是V₂O₃

表3 1和5热分解产物的x-射线衍射分析

Tab.3 X-ray Powder Diffraction Data for Thermal Decomposition Products of 1 and 5

				V ₂ O ₃	
				ASTM 26-278	
1		5			
d(Å)	I/I ₀	d(Å)	I/I ₀	d(Å)	I/I ₀
3.69	43	3.68	32	3.65	60
2.72	86	2.71	67	2.70	80
2.49	64	2.48	39	2.47	60
		2.19	26	2.18	20
		1.83	25	1.83	25
1.70	100	1.70	72	1.69	100
1.43	32	1.47	70	1.47	25
		1.44	19	1.43	30
		1.33	5	1.33	10
		1.24	35	1.24	4

2.6 1和2热分解产物的元素分析和IR分析 结果列于表4和表5。

表4 1和2热分解产物的元素分析

Tab.4 Elemental Analysis Data for Thermal Decomposition Products of 1 and 2

配合物	元素分析(%)				
	V(总)	V(V)	C(总)	C(游离)	V:C
1	50.5	24.8	37.6	33.0	4:3
2	49.6	0	49.8	41.2	4:3

表5 不同温度下配合物热分解产物的IR

Tab.5 IR Spectrum Data for Thermal Decomposition Products of Complexes

热分解温度 (°C)	特征频率 (cm ⁻¹)				
500	525,	740,	990,	1605	
700	525,	785,	985,	1610	
900	525,	770,	985,	1595	

2.7 结论 研究表明, 羧酸氧钒的分子结构对其热分解特性有显著影响(见表6)。在 Ar 气氛下, 具有 9 元环结构的己二酸氧钒在 420 °C 热分解得到组成恒定, 不含氧化钒的 V₄C₃。

表6 配合物的结构特性和热分解产物

Tab.6 Property of Molecular Structure for Complexes

配合物	配位体	碳原子数C _n	结构	热分解温度(°C)	热分解产物
1	丁二酸	C ₄	7元环	440	V ₄ C ₃ + V ₂ O ₃ ^a
2	己二酸	C ₆	9元环	420	V ₄ C ₃
3	苹果酸	C ₄	7元环	900	V ₄ C ₃ + V ₂ O ₃ ^b
4	苹果酸	C ₈	2个7元环	900	V ₄ C ₃ ^c
5	乳酸	C ₆	直链	1000	V ₄ C ₃ + V ₂ O ₃ ^d

a. V₂O₃含量大于33%, b.含少量V₂O₃, c.含微量V₂O₃, d. V₂O₃含量50%

参 考 文 献

- [1] Petru F. et al., *Chem. Prum.*, 1968, 18, 177.
 [2] Nimnagadda R. et al., *Thin Solid Films*, 1977, 45, 447.

- [3] 香山滉一郎等, 日本金属学会誌, 46(1982), 2, 258.
[4] Галескин Г. В. и др., Изв. Высш. Уч. Зав., 1983, 4, 62.
[5] Люенмов В.Д. и др., Изв. АНСССР Мет., 1984, 2, 57.
[6] Желанпи и др., Ж. Неорг. Хим., 1958, 3, 1237.
[7] Гусез А.И., Неорг. Мат., 1984, 20, 1138.
[8] Edge R.A., *Less common metals*, 1969, 18, 325.
[9] Jacques Paris et al., *Compt. Rend.*, 1961, 252, 2241.
[10] Prasad S. et al., *J. Indian Chem. Soc.*, 1961, 38, 169.
[11] Зелениов В.В. и др., Ж. Неорг. Хим., 1965, 10, 1506.
[12] Barlecki Adam., *Rocz. Chem.*, 46(1972), 2, 543.
[13] Sathyanarayana D.N. et al., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1965, 27, 297.

Studies on Thermal Decomposition Property of Oxovanadium Carboxylate Complexes in an Inert Atmosphere

Luo Yuji Zheng Chenmou Huang Kunyao

Abstract

The title compounds: $\text{VO}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$, $\text{VO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_5$, $(\text{NH}_4)_2\text{VO}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_5)_2$, $\text{VO}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3)_2$ and $\text{VO}_2\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_4$ were synthesized and their composition and structure were ascertained by elemental, magnetic susceptibility and IR analyses. Investigations by TG, DTA and X-ray powder diffraction showed that the thermal decomposition property of these complexes were highly dependent on their structure. It was found that the $\text{VO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_5$ was the best one to prepare vanadium carbide V_4C_3 , by heating it at 420 C in an inert atmosphere.

Keywords oxovanadium carboxylate, vanadium carbide, thermal decomposition