

Н. Т. ДЕНИСОВ, Э. И. РУДШТЕЙН, Н. И. ШУВАЛОВА,  
А. К. ШИЛОВА, А. Е. ШИЛОВ

**ВОССТАНОВЛЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОГО АЗОТА СОЕДИНЕНИЯМИ  
ДВУХВАЛЕНТНОГО ВАНАДИЯ**

(Представлено академиком Н. Н. Семеновым 30 VI 1971)

Гидроокись двухвалентного ванадия, образующаяся при осаждении щелочью водного раствора соли V(II) в присутствии  $Mg^{2+}$ , способна с большой скоростью восстанавливать молекулярный азот в гидразин уже при комнатной температуре и атмосферном давлении (<sup>1</sup>).

В настоящем сообщении мы приводим некоторые новые данные об этой пока необычной для молекулярного азота реакции. Реакция эффективно идет в сильнощелочных средах при концентрациях щелочи выше 0,5 мол/л. Присутствие  $Mg^{2+}$  очень существенно: без добавок солей магния выход гидразина уменьшается в десятки раз. Соединения  $Ca^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$  и  $Be^{2+}$  не обладают активирующим действием. При повышении давления азота до 10—15 атм. выход гидразина возрастает пропорционально давлению. При повышении температуры до 40—80° С. наблюдается уменьшение выхода гидразина при одновременном росте количества аммиака, по-видимому, за счет дальнейшего восстановления  $N_2H_4$ . Ингибирующее действие некоторых газов на реакцию восстановления азота соединениями V(II) значительно отличается от действия других азотфиксирующих систем. Так, окись углерода, являющаяся обычно сильным ингибитором восстановительных реакций азота, в этом случае не оказывает заметного действия в исследованном интервале значений  $P_{CO}/P_{N_2} = 0,1 - 6,0$  при общем атмосферном давлении.

Ацетилен подавляет восстановление азота (рис. 1), конкурируя с ним за активные центры, восстанавливаясь при этом до этилена и этана. Считая, что концентрации ацетилена и азота в растворе соответствуют их растворимости (не исключено, что скорость реакции в какой-то мере определяется в начальный момент диффузией), можно определить отношение констант скоростей реакций  $C_2H_2$  и  $N_2$  с активными центрами, которое оказалось равным 3. Было найдено, что образование гидразина происходит при восстановлении азота непосредственно из воздуха, при этом выход гидразина по сравнению с чистым азотом оказывается меньше всего в два раза. Уменьшение выхода гидразина за счет реакции кислорода с двухвалентным ванадием не вызывает удивления, но замечательно, что скорости реакций  $O_2$  и  $N_2$  с активными центрами оказываются сравнимыми. Отношение констант скоростей реакций  $O_2$  и  $N_2$  при комнатной температуре равно 5. Это, по-видимому, означает, что в обоих случаях реакции протекают с небольшими значениями энергий активации.

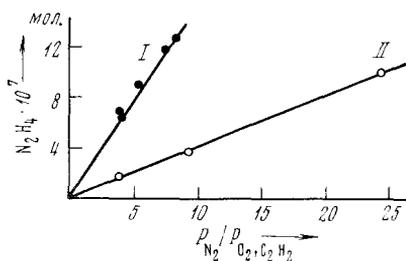


Рис. 1. Зависимость выхода гидразина от отношений парциальных давлений азота к кислороду (I) и ацетилену (II).  $VCl_2 - 1 \cdot 10^{-4}$  мол.,  $[KOH]_0 = 4$  мол/л,  $MgCl_2 - 1 \cdot 10^{-3}$  мол.

Исследование механизма реакции восстановления азота продолжается и пока он может быть представлен только в общих чертах. Наиболее вероятно, что активация азота происходит на биядерном фрагменте полиядерной гидроокиси V(II) и в восстановлении  $N_2$  участвуют дополнительно два соседних атома металла. Соединения  $Mg^{2+}$ , по-видимому, образуют с V(II) подходящую для образования комплекса с  $N_2$  структуру (подобно тому, как это предложено в случае системы  $Ti(III) + Mo(III) + N_2$  (2)) за счет оксо- или гидроксомостиковых связей.

Данные по зависимости выхода  $N_2H_4$  при разных  $P_{N_2}$  свидетельствуют, что комплекс с  $N_2$  образуется равновесно, и что это равновесие сдвинуто при низких давлениях в сторону незакомплексованных частиц. Опыты с окисью углерода показывают, что и CO также не образует с двухвалентным ванадием устойчивых карбонильных соединений. Особая активность системы на основе соединений ванадия (II) по отношению к азоту связана с тем, что электронная конфигурация V(II) $d_3$  является подходящей для образования промежуточного комплекса, и в то же время восстановительный потенциал V(II) достаточен для образования  $N_2H_4$  из  $N_2$  (при pH 14 для пары  $V_2O_2 - V_2O_3$   $E_0$  составляет  $-1,4$  в (3), а для  $N_2H_4$  при том же pH  $E_0 = -1,16$  в (4)).

Это отличает восстановительные системы на основе V(II) от восстановления в присутствии Mo(III), который при аналогичной электронной конфигурации обладает недостаточно высоким восстановительным потенциалом и требует присутствия другого более сильного восстановителя (Ti(III) или Cr(II)).

Институт химической физики  
Академии наук СССР  
Москва

Поступило  
23 VI 1971

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Н. Т. Денисов, О. Н. Ефимов и др., ЖФХ, 44, 2964 (1970). <sup>2</sup> Н. Т. Денисов, В. Ф. Шувалов и др., ДАН, 195, № 4 (1970). <sup>3</sup> А. С. Гончаренко, Электрохимия ванадия и его соединений, М., 1969, стр. 63. <sup>4</sup> Ю. Ю. Лурье, Справочник по аналитической химии, М., 1962, стр. 201.