

УДК 546.17.121

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Л. А. НИКОНОВА, Н. И. ПЕРШИКОВА, М. В. БОДЕЙКО, Л. Г. ОЛИЙНЫК,
Д. Н. СОКОЛОВ, А. Е. ШИЛОВ

ФИКСАЦИЯ АЗОТА В ГОМОГЕННЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРАХ КОМПЛЕКСАМИ ВАНАДИЯ(II)

(Представлено академиком Н. Н. Семеновым 14 XII 1973)

Как уже сообщалось (¹), в спиртовых и спирто-водных гомогенных растворах комплексы ванадия(II) с пирокатехином и другими полифенолами с группами ОН в орто-положении способны с большими скоростями восстанавливать азот до аммиака. Из приведенных в (¹) данных следовало, что добавки воды ускоряют реакцию комплексов V(II) с протонами с выделением водорода и уменьшают выход продукта восстановления азота — аммиака. В последующих опытах мы, однако, обнаружили, что и в чистой воде существует узкая область pH, в которой азот сравнительно легко восстанавливается до аммиака комплексами V(II).

На рис. 1 приведена зависимость выхода NH_3 от pH при комнатной температуре в водных растворах в присутствии фенола в качестве буфера. Видно, что максимальный выход аммиака достигается при $\text{pH} \sim 10$. Интересно отметить, что оптимальные условия восстановления N_2 осуществляются при значительно более низких pH, чем в гетерогенных системах (^{2, 3}), основанных на смешанных V(II) — Mg(II)-гидроокисях.

Выход аммиака падает при понижении давления при $P_{\text{N}_2} \leq 50$ атм. и не зависит от давления при более высоких P_{N_2} (70–120 атм). В метаноле также существует область оптимальных значений концентраций щелочи.

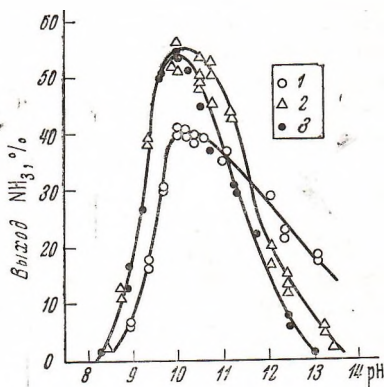


Рис. 1. Зависимость выхода аммиака из N_2 (P_{N_2} 120 атм.) от pH в системе V(II) — пирокатехин — фенол — КОН в воде. Концентрации V(II) и фенола 0,05 и 0,5 мол/л соответственно; концентрации пирокатехина 0,15 (1), 0,3 (2) и 0,5 (3) мол/л

В этой области выход аммиака уже при комнатной температуре и атмосферном давлении азота достигает ~45% (при концентрациях V(II), пирокатехина и NaOH 0,046; 0,46 и ~0,5 мол/л соответственно).

Для выяснения последовательности стадий восстановления азота мы предприняли попытку обнаружить гидразин, который можно было ожидать в качестве промежуточного продукта и который образуется в значительных количествах в упоминавшихся уже гетерогенных системах. Для этого в идущую реакцию добавлялись соединения V(IV), которые, как было найдено, быстро окисляют V(II) до V(III) и таким образом останавливают реакцию.

Так как применявшийся в работах (²⁻⁴) колориметрический метод анализа гидразина для этих систем неприменим, был специально разработан газохроматографический метод, в котором N_2H_4 определялся в виде замещенного пиразола, образующегося из N_2H_4 и 1,1,1-трифтор-5,5-диметилгександиона-2,4, что позволяло производить анализ после предварительного подкисления реакционного раствора. Хроматографический анализ показал, что в условиях фиксации азота гидразина не наблюдается.

Таким образом, гомогенные системы в этом отношении аналогичны биологической фиксации азота, где первым устойчивым продуктом восстановления является аммиак.

Вместе с тем мы обнаружили, что гидразин очень быстро восстанавливается до аммиака в тех же условиях, в которых наблюдается восстановление азота. Уже через 20 сек. после добавления N_2H_4 к раствору комплексов V(II) с пирокатехином при pH 10 наблюдается его полное превращение в NH_3 .

При совместном восстановлении N_2 и N_2H_4 гидразин оказывается значительно более активным: восстановление N_2H_4 , содержащего 86% ^{15}N , стехиометрическим количеством комплексов V(II) под давлением азота (70 атм.) приводит к аммиаку с обогащением 83,7%. При этом небольшое разбавление легким изотопом происходит, по-видимому, не из-за параллельного восстановления $^{14}N_2$, а в основном за счет азотсодержащих примесей в реактивах. Действительно, изотопный состав аммиака, образовавшегося в присутствии $^{15}N_2H_4$ под давлением $^{14}N_2$, оказался тем же самым, что и в атмосфере аргона.

Таким образом, полученные данные не позволяют пока сделать вывода о том, является ли гидразин промежуточным соединением в реакции молекулярного азота с пирокатехиновыми комплексами V(II). Механизм восстановления азота в этой системе мы изучаем в настоящее время.

Отделение Института химической физики
Академии наук СССР
Черноголовка Московской обл.

Поступило
5 I 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Л. А. Никонова, А. Г. Овчаренко и др., Кинетика и катализ, т. 13, 1602 (1972).
² Н. Т. Денисов, О. Н. Ефимов и др., ЖФХ, т. 44, 2964 (1970). ³ А. Е. Shilov, N. T. Denisov, Nature, v. 231, 460 (1971). ⁴ Н. Т. Денисов, Н. И. Шувалова и др., Кинетика и катализ, т. 14, 939 (1973).