

УДК 536.422:546.82+546.131

Г. И. НОВИКОВ, Л. Д. ПОЛЯЧЕНОЕ

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ НИЗШИХ ХЛОРИДОВ ТИТАНА

Статическим методом с кварцевым мембранным нуль-манометром исследованы процессы диспропорционирования низших хлоридов титана. Получены термодинамические характеристики процессов диспропорционирования газообразного трихлорида и его димера на металл и тетрахлорид титана, диссоциации димера трихлорида, диспропорционирования твердого дихлорида титана.

Как известно, процессы испарения $TiCl_2$ и $TiCl_3$ осложнены параллельно идущими реакциями диспропорционирования, в результате чего в газовой фазе в той или иной степени присутствуют все известные хлориды титана, и расшифровка результатов изучения этих процессов чрезвычайно усложняется.

Данные работ [1—4], посвященных исследованию этих процессов, значительно расходятся между собой. Приведенные ниже результаты свидетельствуют о том, что эти различия, по-видимому, связаны с использованием динамических методов измерения давления пара и малой скоростью установления равновесия реакций диспропорционирования низших хлоридов титана.

В нашей работе в качестве основного тензиметрического метода исследования различных реакций с участием газообразных хлоридов титана был использован статический метод с кварцевым мембранным нуль-манометром, позволяющим проводить измерения до $1000^\circ C$ в течение практически неограниченного времени. Температура в промежуточной стенке печи — блок регулировалась электронным потенциометром ЭПВ-2-11А с точностью $\pm 1^\circ C$, э.д.с. хромель-алюмелевой термопары измерялась потенциометром КП-59 с точностью $\pm 0,01 мв$, что соответствует точности определения температуры внутри металлического термостатирующего блока $\pm 25^\circ C$.

Давление в системе измерялось чашечным ртутным манометром с точностью $\pm 0,5 мм рт. ст.$ Мембранная камера нуль-манометра изготовлялась из оптического кварца. По нашим наблюдениям, подтвержденным

Таблица 1

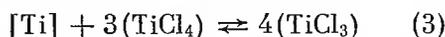
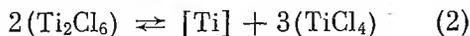
Термодинамические характеристики процессов (1,2,3)

№ процесса	ΔS_{900}^0 энт, ед	ΔH_{900}^0 , ккал					$lg K_{p_{атм}} = A - B/T$	
		опыт 1 $\frac{m}{V} = 4,1617$	опыт 2 $\frac{m}{V} = 7,1550$	опыт 3 $\frac{m}{V} = 1,9031$	опыт 4 $\frac{m}{V} = 0,9091$	ΔH_{900}^0 , ккал среднее	A	B
1	(30)	39,5	45,1	35,9	45,8	$41,6 \pm 4$	$6,56 \pm 0,44$	9090 ± 870
2	(17)	12,9	17,1	15,0	14,8	$15,0 \pm 1$	$3,72 \pm 0,44$	3280 ± 220
3	(43)	66,1	73,1	56,8	76,8	$68,2 \pm 7$	$9,40 \pm 0,44$	14900 ± 1500

данными эмиссионного спектрального анализа, реакция хлоридов титана с кварцем с образованием SiCl_4 делается заметной не ранее 850°C .

В работе были использованы образцы TiCl_2 и TiCl_3 , синтезированные из известного количества металлического титана и TiCl_4 непосредственно в камере нуль-манометра, а также заранее приготовленные препараты.

При исследовании ненасыщенного пара TiCl_3 было установлено, что при $600\text{--}800^\circ\text{C}$ в паре содержится значительное количество димерных молекул Ti_2Cl_6 и в твердой фазе находится не TiCl_2 , а металлический титан. Это позволило предположить в газовой фазе наличие следующих реакций:

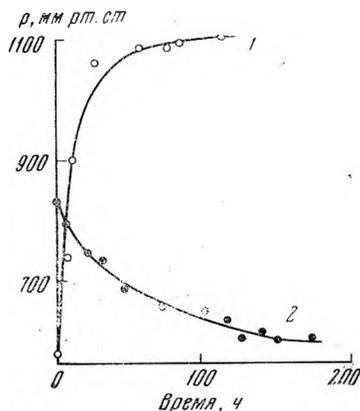


Термодинамические характеристики этих процессов приведены в табл. 1 (в скобках даны оценочные величины, m/V — отношение навески хлорида к объему мембранной камеры).

При изучении процесса диспропорционирования TiCl_2 выяснено, что для достижения равновесного давления диспропорционирования необходимо $100\text{--}200$ ч при $500\text{--}600^\circ\text{C}$. Данные по установлению равновесия приведены на рисунке.

Установление равновесия диспропорционирования TiCl_2 .

1 — нагревание, 682°C ; 2 — охлаждение, 689°C



При исследовании этого процесса был применен дополнительный обогрев (подобный [5]) верхней части мембранной камеры, что позволило

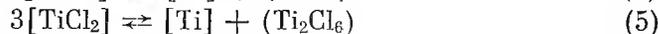
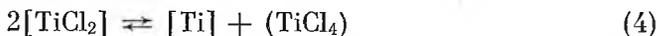
предотвратить осаждение металлического титана на рабочей части мембраны, а следовательно, устранить ошибки при измерении давления пара, связанные с механической деформацией.

Полученные значения общего давления диспропорционирования TiCl_2 могут быть представлены в виде уравнения:

$$\lg p_{\text{мм рт. ст.}} = 11,04 - 7576/T$$

По этим данным и термодинамическим характеристикам процессов, приведенных в табл. 1, были рассчита-

ны характеристики процессов:



Полученные результаты приведены в табл. 2.

Литература

1. D. Altman, M. Farber, D. M. Mason. J. Chem. Phys., 25, 531 (1956).
2. M. Farber, A. J. Darnell. J. Chem. Phys., 25, 526 (1956).
3. H. Schäfer, E. Sibbing. Angew. Chem., 69, 479 (1957).
4. B. S. Sanderson, G. E. Mac Wood. J. Phys. Chem., 60, 526 (1956).
5. Г. А. Коксови. Канд. диссертация, Новосибирск, 1966.

Белорусский технологический институт
им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию
30 декабря 1967 г.