

*В. И. БОРОДИН, Г. И. НОВИКОВ,
Н. В. ГАЛИЦКИЙ, А. В. СУВОРОВ*

ТЕНЗИМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ОКСИДХЛОРИДА ТИТАНА ($TiOCl_2$)

Получаемый в промышленных условиях четыреххлористый титан содержит значительные количества оксидхлорида титана. Последний является источником загрязнения титановой губки кислородом в процессе металлотермического восстановления четыреххлористого титана.

Имеющиеся в литературе сведения об оксидхлориде титана недостаточны, а в ряде случаев противоречивы. Эти обстоятельства — одна из причин, препятствующих созданию более совершенной и более эффективной технологии очистки четыреххлористого титана от оксидхлорида титана.

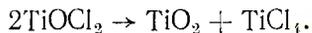
Изучение физико-химических свойств оксидхлорида титана, разработка эффективных способов глубокой очистки от него четыреххлористого титана являются вопросами первостепенной важности в решении проблемы получения титановой губки высокого качества.

Изучению термической стойкости оксидхлорида титана посвящены две работы.

Т. А. Заварицкая и С. С. Пустовалова [1] установили, что оксидхлорид титана начинает разлагаться при температуре $80^\circ C$. Потери в весе при этой температуре составляют около 6%, при температуре $100^\circ C$ — 35%, при $150^\circ C$ — 57%, а при $350^\circ C$ — около 72%. Все опыты проводились при 5-часовой выдержке. Авторы подчеркивают, что при $350^\circ C$ процесс разложения идет быстро и заканчивается за короткий срок.

Эрлих и Энгель [2] также изучали термическую стойкость оксидхлорида титана. Они предприняли попытку измерить давление разложения, однако достичь равновесия им не удалось.

Авторы этих работ дают следующую схему разложения оксидхлорида:



Для изучения процесса диспропорционирования оксидхлорида титана мы использовали статический метод с кварцевым мембранным нуль-манометром [3] и оксидхлорид титана, полученный методом «мягкого» гидролиза [4].

Как указывалось выше, Эрлих [2] в своей работе не смог достичь равновесия при разложении $TiOCl_2$. Поэтому мы начали работу с изучения этого вопроса. На рис. 1 и 2 приводится зависимость давления от продолжительности нагревания при температурах 152 и $185^\circ C$. Как видно из рисунков, в обоих случаях вполне определенно обнаруживается стремление давления к некоторому пределу. Равновесие в системе устанавливается медленно: в течение 3—4 час.

Полученные данные позволяют с уверенностью утверждать, что от-

существование равновесия в работе Эрлиха связано с взаимодействием четыреххлористого титана, а возможно и оксидхлорида со ртутью.

Установив, что изучаемая система равновесна, мы поставили опыты

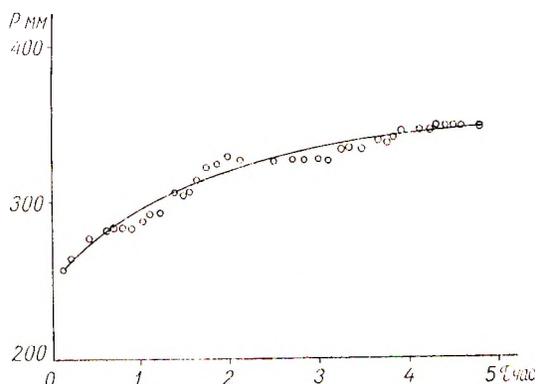


Рис. 1. Зависимость давления от продолжительности нагревания при $t = 152^\circ$.

по определению зависимости давления от температуры. Система выдерживалась при каждой температуре от 10 до 60 мин. Этого времени недостаточно для установления действительного равновесия. Тем не менее

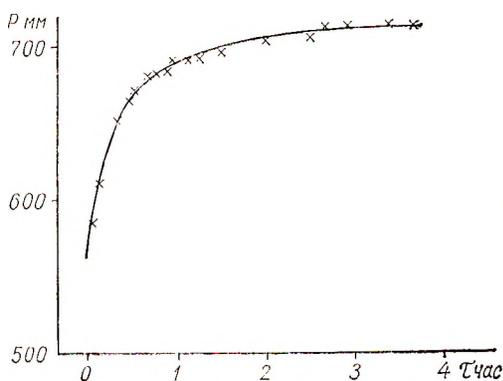


Рис. 2. Зависимость давления от продолжительности нагревания при $t = 185^\circ$.

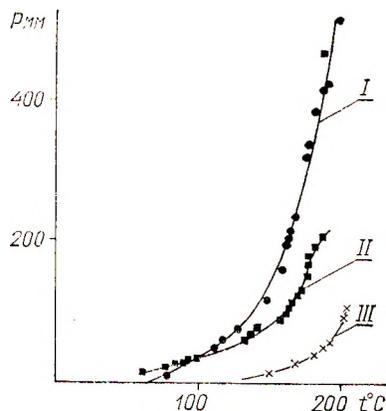


Рис. 3. Зависимость давления от температуры.

мы считали, что полученные результаты правильно отразят картину в целом, а после этого можно будет получить несколько строго равновесных точек.

Первые опыты показали, что процесс диспропорционирования оксидхлорида не простой.

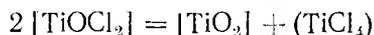
На рис. 3 представлены результаты трех первых опытов. Кривая *I* получена при большой навеске, помещенной в небольшом объеме мембранной камеры. В этом опыте доля разложившегося оксидхлорида невелика.

Кривая *III* представляет зависимость давления от температуры при

малой навеске. В этом случае навеска оказалась настолько малой, что даже при полном разложении оксидхлорида давление не превысило 100 мм рт. ст., а небольшое число измеренных точек не позволило представить ясной картины. Однако несомненно, что в этом опыте давление разложения лежит значительно ниже, чем в первом.

Наконец, кривая II отвечает случаю несколько большей навески, чем в предыдущем опыте. Располагаясь между кривыми I и III, она имеет S-образную форму.

Чтобы объяснить полученную картину, рассмотрим равновесие диспропорционирования оксидхлорида



с точки зрения правила фаз.

Такая система, согласно правилу фаз Гиббса, должна быть двухкомпонентна и трехфазна. В этом случае число степеней свободы равно 1 [5]:

$\nu = k - \varphi + 2 = 2 - 3 + 2 = 1$, т. е. изучаемое равновесие моновариантно.

Давление моновариантного равновесия диспропорционирования однозначно определяется температурой и не зависит от количества вещества в конденсированных фазах.

Поскольку в описанных опытах давление не определяется только температурой, а зависит еще и от величины навески, точнее от отношения навески к объему мембранной камеры m/V , равновесие не может быть моновариантным. Необходимо допустить возможность образования двухфазной системы, так как, видимо, число компонентов измениться не может. Это равносильно предположению об образовании в системе конденсированной фазы переменного состава, т. е. по существу твердого раствора образующегося оксида в исходном оксидхлориде.

Можно также предположить, что продуктами разложения оксидхлорида являются какие-то многоядерные оксидхлориды [6], образование которых характерно, например, для кремния [7]. Наконец, можно представить себе, что кривая I на рис. 3 лежит так высоко потому, что в этом случае вместе с большой навеской в систему внесено большое количество адсорбированного четыреххлористого титана. Можно предположить и другие объяснения.

Чтобы разобраться в полученных данных, мы поставили серию опытов. Результаты всех опытов приведены на рис. 4.

В первом опыте этой серии в мембранную камеру вводилась навеска TiOCl_2 вместе с небольшим количеством TiCl_4 .

Кривая I в первом опыте представляет собой зависимость давления от температуры в системе с избытком TiCl_4 . Как видно из рисунка, эта кривая лежит выше кривой 10 давления насыщенного пара четыреххлористого титана.

После того как весь TiCl_4 был удален из системы, давле-

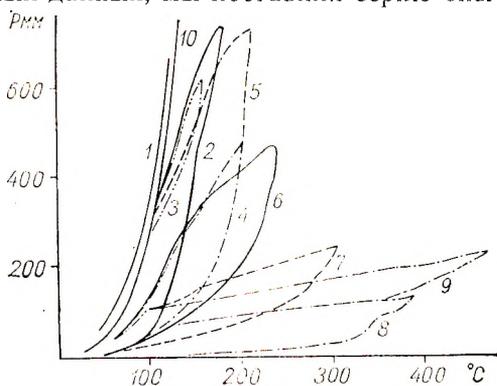


Рис. 4. Зависимость давления от температуры в системе с избытком TiCl_4 .

ние во втором опыте развивалось по кривой 2, лежащей ниже кривой 10 давления насыщенного пара $TiCl_4$. При охлаждении системы давление идет значительно выше, чем при нагревании, а затем быстро переходит на кривую давления насыщенного пара $TiCl_4$. Повторный нагрев в опыте 3 (кривая 3) показал, что кривая, полученная при охлаждении системы во втором опыте, хорошо воспроизводится. Образовавшийся четыреххлористый титан вновь откачан из системы. В следующем опыте давление развивалось по кривой 4, лежащей ниже, чем в предыдущем опыте. Давление, измеренное при охлаждении системы, лежит выше, чем давление при нагревании, но заметно ниже, чем давление насыщенного пара $TiCl_4$.

Несовпадение давления, измеренного при нагревании и охлаждении системы, могло быть вызвано тем, что равновесие не успевало устанавливаться. Однако последующий нагрев этой же системы в опыте 5 показал, что кривая 5, полученная при охлаждении, воспроизводится с достаточной точностью. Это прямо указывает на то, что она отвечает какому-то равновесию. Последний повторный 5-й опыт велся до более высоких температур, чем 4-й, и из рисунка хорошо видно, что начиная с $200^\circ C$ давление развивалось по кривой, являющейся продолжением линии, полученной в 4-м опыте. При охлаждении системы давление, как и во 2-м опыте, выходит на линию давления насыщенного пара $TiCl_4$.

Результаты опытов 6 и 7 аналогичны результатам 4-го опыта. Перед проведением каждого из них система откачивалась с целью удаления $TiCl_4$. Давление, измеренное в этих опытах как при нагреве, так и при охлаждении, развивается по кривым подобно полученным в опыте 4, но каждая последующая кривая сдвигается в более высокотемпературную область.

В двух последующих опытах (8 и 9) температура была доведена до 380 и $450^\circ C$, но и в этом случае вещество, находящееся в мембранной камере, еще не разложилось полностью.

Интересно отметить, что давление в опыте 8 развивается не по плавной кривой, как в предыдущих опытах, а по кривой, на которой хорошо заметны точки перегиба. Аналогично развивается давление в опыте 9, который является повторением опыта 8.

Появление этих точек может служить указанием на возможность образования при этих условиях каких-то фаз определенного состава. Давление, измеренное в этих опытах при температуре вплоть до $100^\circ C$, практически совпадает с прямой термического расширения, проведенной из точки с максимальной температурой. Это указывает на то, что в таких условиях взаимодействия парообразного четыреххлористого титана с твердой фазой не происходит.

Проделанная работа показала, что процесс разложения $TiOCl_2$ на TiO_2 и $TiCl_4$ не является таким простым, как это описано в литературе. Несомненно (это видно из данных по анализу этого вещества и из опытов по полному разложению его), что конечными продуктами реакции являются TiO_2 и $TiCl_4$. Однако необходимо отметить, что во всех опытах, когда разложение проводилось до конца, твердая фаза получается серого цвета.

Известно, что при некотором недостатке кислорода в системе Ti — O появляются ярко окрашенные вещества, такие, например, как Ti_5O_9 темно-синего цвета или Ti_3O_5 темно-коричневого цвета [8].

Действительно, при нагревании на воздухе до 500 — $600^\circ C$ полученное серое вещество легко и быстро переходит в белую двуокись титана. При этом нам не удалось заметить различия в весе вещества до и после

прокаливания его на воздухе. В тех случаях, когда не происходило полного разложения оксидхлорида, твердая фаза сохраняла первоначальный бледно-желтый цвет. Все это указывает на то, что одновременно с TiO_2 образуется, видимо, очень небольшое количество низших окислов титана.

Вся совокупность наших опытов приводит к заключению, что при диспропорционировании $TiOCl_2$ твердая фаза имеет переменный состав, т. е. представляет собой по существу твердый раствор.

Попытаемся с этой точки зрения разобраться в процессе, протекающем в системе $TiO_2 - TiOCl_2 - TiCl_4$. Рассмотрим последнюю, наиболее полную серию опытов (см. рис. 4).

Если бы в системе развивался процесс



и твердые фазы были бы самостоятельными, то эта система была бы моновариантной, а для получения надежных данных необходимо было бы только выдержать ее при каждой температуре для достижения равновесия. Однако в действительности давление в системе очень сильно зависит от состава.

Попытаемся объяснить эту зависимость исходя из предположения о наличии в системе твердого раствора. В этом случае при условии, что в системе отсутствуют другие вещества определенного состава, константа равновесия запишется в виде

$$K = \frac{a_{TiCl_4} \cdot a_{TiO_2}}{a_{TiOCl_2}},$$

где a — активность компонента [9].

Поскольку определить действительное значение активности очень трудно, можно в первом приближении считать, что она равна концентрации веществ в твердой фазе. В парах активность $TiCl_4$ равна его летучести, которая в первом приближении может быть принята равной давлению, поскольку все измерения проводятся при небольших (менее 1 атм.) давлениях. Учитывая все это, константу равновесия можно записать в виде

$$K = \frac{a_{TiCl_4} \cdot a_{TiO_2}}{a_{TiOCl_2}} = P_{TiCl_4} \frac{C_{TiO_2}}{C_{TiOCl_2}}.$$

В случае двух самостоятельных несмешивающихся твердых фаз концентрация соответствующего компонента в этой фазе равна 1, и тогда $K = P_{TiCl_4}$. При наличии твердого раствора необходимо учитывать его состав. Тогда видно, что в начале опыта, когда C_{TiO_2} в твердой фазе мала, а $C_{TiOCl_2} \approx 1$, то P_{TiCl_4} должно быть велико. Наоборот, когда степень разложения $TiOCl_2$ велика и в твердой фазе преобладает TiO_2 , давление $TiCl_4$ при этой же температуре должно быть гораздо меньше.

При наличии в составе твердых растворов константа может быть численно равна давлению $TiCl_4$ только в одном случае, когда $C_{TiO_2} = C_{TiOCl_2}$.

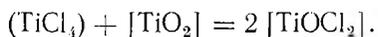
Вернемся к нашим опытам, которые были поставлены именно таким образом, чтобы последовательно увеличивалась степень разложе-

ния $TiOCl_2$. Предположение об образовании твердых растворов хорошо объясняет ход кривых, полученных при нагревании системы.

Рассмотрим кривые изменения давления, полученные при охлаждении системы. Прежде всего необходимо обратить внимание на следующие обстоятельства. Во-первых, кривые нагревания и охлаждения не совпадают ни в одном опыте. Во-вторых, чем меньше степень разложения оксидхлорида, тем ближе лежат кривые нагревания и охлаждения. В-третьих, если количество $TiCl_4$, образовавшееся в опыте, велико, то при охлаждении образуется жидкая фаза, и тогда давление в системе становится равным давлению насыщенного пара $TiCl_4$. Если же количество $TiCl_4$ невелико, то при охлаждении системы давление изменяется по кривой, лежащей ниже давления насыщенного пара, но значительно выше, чем давление, измеренное при нагревании системы. При этом кривая достаточно хорошо воспроизводится от опыта к опыту.

Посмотрим, как эти факты укладываются в рамки представления о твердом растворе.

Процесс подхода к равновесию «сверху», т. е. от более высоких температур к более низким, является гетерогенным — газ реагирует с твердой фазой:



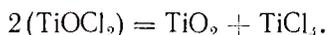
При этом даже безразлично, в каком состоянии находится TiO_2 : или в виде самостоятельной фазы, или в виде твердого раствора, все равно такой процесс может идти с заметной скоростью только на поверхности твердой фазы. Видимо, это и происходит в действительности до тех пор, пока на поверхности не образуется пленка $TiOCl_2$, после чего $TiCl_4$ может образовать самостоятельную фазу. Если же количество $TiCl_4$ в системе невелико, то он весь реагирует с поверхностью твердой фазы. Это происходит легко за счет развитой поверхности твердой фазы.

Существенно отметить следующее: хотя образование и разложение поверхностного слоя происходит равновесно, однако давление четыреххлористого титана, находящегося в равновесии с поверхностью, гораздо выше, чем давление диспропорционирования чистого оксидхлорида. Кроме того, при откачке поверхностное соединение разлагается и $TiCl_4$ улетучивается. Оксидхлорид же в таких условиях устойчив. Все это говорит о том, что в поверхностном слое образуется не $TiOCl_2$, а какое-то другое, менее прочное соединение. Скорее всего это процессы адсорбционного характера. По мере увеличения температуры в системе и по мере уменьшения активности твердой фазы адсорбция на ее поверхности протекает все хуже и хуже и, наконец, прекращается совсем, когда твердая фаза прокаливается при температуре 500—600°C. Это подтверждает тот факт, что чем выше температура опыта, тем ближе к прямой термического расширения лежит кривая давления при охлаждении системы.

Наконец, при рассмотрении кривых давления разложения обращает на себя внимание тот факт, что при температурах выше 400°C на них появляются изломы, характерные для моновариантных превращений. Их появление можно объяснить как расщеплением твердого вещества, так и образованием фаз определенного состава.

Выводы

1. Тензиметрическим изучением процесса диспропорционирования оксидхлорида титана подтверждено, что полное разложение может быть выражено схемой:



2. Разложение оксидхлорида титана начинается при температуре 100°C и заканчивается полностью при $450\text{--}500^\circ\text{C}$.

3. По мере увеличения степени разложения оксидхлорида кривые давления монотонно смещаются в более высокотемпературную область. Это свидетельствует о том, что в системе не происходит образования конденсированных фаз определенного состава, а скорее всего образуется единая фаза типа твердого раствора между TiOCl_2 и TiO_2 .

4. При изучении процесса диспропорционирования не было замечено перехода TiOCl_2 в пар при температурах до 450°C .

5. Единственным летучим продуктом разложения является четыреххлористый титан.

6. Проведенная работа показала, что, поскольку летучесть TiOCl_2 мала и несравнима с летучестью TiCl_4 , следует продолжить поиски технологии очистки TiCl_4 от TiOCl_2 путем ректификации.

Литература

- [1] Т. А. Заварицкая, С. С. Пустовалова. Цвет. мет., 10, 385 (1958). [2] P. Ehrlich, W. Engel. Z. anorg. Chem., 317, 21 (1962). [3] Г. И. Новиков, А. В. Суворов. Зав. лаб., 6, 750 (1959). [4] В. И. Бородин, Н. В. Галицкий, А. В. Суворов и др. Metallurgia и химия титана. Т. 2 М., 1967. [5] В. Я. Аносов. Краткое введение в физико-химический анализ. М., 1959. [6] Г. П. Лучинский. Химия титана. М., 1941. [7] К. А. Андрианов. Кремнийорганические соединения. М., 1955. [8] Б. Халимов, В. Резниченко. Титан и его сплавы. Вып. 4. М., 1960. [9] М. Крапатьянц. Химическая термодинамика. М., 1953.