

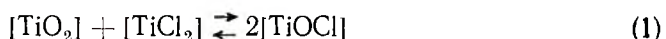
Л. Д. ПОЛЯЧЕНОК, Г. И. НОВИКОВ, О. Г. ПОЛЯЧЕНОК

ПОЛУЧЕНИЕ И ТЕРМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ TiOCl

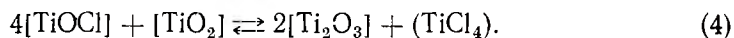
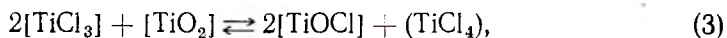
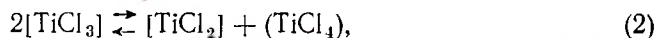
Сведения о низшем оксихлориде титана TiOCl весьма немногочисленны. Кроме самых первых указаний на существование TiOCl , относящихся еще к концу прошлого века, известны лишь три работы [1—3], авторы которых исследовали свойства и условия синтеза этого соединения. Ниже приведены результаты тензиметрического исследования TiOCl с использованием статического метода с кварцевым мембранным нуль-манометром, которые позволили количественно охарактеризовать термическую устойчивость TiOCl .

Исследование вещества, синтезированного из TiCl_3 и TiO_2 по методу [2], показало, что данный продукт не является чистым, так как он разлагается легче трихлорида титана, что не согласуется с качественными наблюдениями о его высокой термической устойчивости. Нами была проведена работа по выяснению условий синтеза TiOCl , пригодного для тензиметрических исследований. Для синтеза использовалась реакционноспособная TiO_2 , полученная путем гидролиза TiCl_4 в растворе NH_4OH с последующим прокаливанием при температуре 500—600°C. В качестве второго компонента при получении TiOCl использовались TiCl_2 и TiCl_3 .

Опыты показали, что взаимодействие TiO_2 и TiCl_2 , взятых в стехиометрических количествах, — наиболее удобный способ синтеза TiOCl , поскольку реакция



идет без образования газообразных продуктов. При этом основная задача — полное удаление непрореагировавших TiO_2 и TiCl_2 , а также образующегося при разложении последнего TiCl_3 , поскольку даже малые количества этих примесей вызывают появление уже при сравнительно низких температурах большого давления TiCl_4 :



Присутствие примеси низших хлоридов титана внешне проявляется в малой устойчивости загрязненного продукта на воздухе. Для их полного удаления промежуточный продукт, синтезированный в течение нескольких десятков часов при температуре 650—700°C, подвергался термической обработке при температуре 700—750°C. При этом TiCl_2 и TiCl_3 полностью удаляются по реакциям (1—3), а образующийся

$TiCl_4$ отгоняется в холодную часть ампулы. Свободный от этих примесей оксихлорид титана остается на воздухе без изменений в течение практически неограниченного времени.

В табл. 1 приведены результаты рентгенофазового исследования* полученного оксихлорида титана. В этих образцах единственная примесь, способная давать реакции с образованием газообразных продуктов, — двуокись титана, и, следовательно, имеется возможность изучить равновесие реакции (4). Было выяснено, что равновесное давление устанавливается сравнительно медленно, за 2—3 часа, результаты при охлаждении и нагревании совпадают.

Таблица 1

Результаты рентгенофазового исследования $TiOCl$ и продуктов его разложения

$TiOCl$		Остаток от разложения	
$d, \text{Å}$	$I/I_0, \%$	$d, \text{Å}$	$I/I_0, \%$
8,21	100	8,08	16
3,44	7	3,75	89
2,68	28	2,71	100
2,59	9	2,59	90
2,01	97	2,26	9
1,84	8	2,25	46
1,61	50	2,12	7
1,48	10	1,87	29
		1,70	100
		1,51	19
		1,49	34

Предварительные опыты по возгонке $TiOCl$ показали, что давление насыщенного пара $TiOCl$ при температурах тензиметрических исследований мало, так как в течение 52 час. при 635°C в более холодной части ампулы удалось получить лишь около 20 мг возгона. Эту незначительную летучесть $TiOCl$ Шэфер [2] связывает с возможностью химических транспортных реакций с участием следов воды или $TiOCl_2$. Таким образом, можно предположить, что общее давление, измеренное над $TiOCl$, является давлением разложения оксихлорида по схеме (4), а присутствием в нем паров $TiOCl$ можно пренебречь. Опыты по отгонке и визуальные наблюдения вещества в нуль-манометре после проведения тензиметрических исследований свидетельствуют о том, что единственный газообразный продукт реакции разложения $TiOCl$ в этих условиях — $TiCl_4$.

Расчет, проведенный методом наименьших квадратов, дает для реакции (4) уравнение

$$\lg P_{\text{мм рт.ст.}} = 10,368 - \frac{7367}{T} (480 - 700^\circ\text{C}). \quad (5)$$

Полученные данные (табл. 2) позволяют рассчитать стандартные термодинамические характеристики $TiOCl$ при условии, что известны соответствующие значения для всех остальных компонентов реакции (4).

* Авторы выражают признательность Л. С. Сругач за съемку дифрактограмм образцов.

При расчете стандартных термодинамических характеристик TiOCl были использованы следующие значения ΔH_{298}° и S_{298}° Ti_2O_3 , TiO_2 (анатаз) и TiCl_4 : соответственно $-362,8$ ккал/моль, $18,8$ э. е.; $-218,1$ ккал/моль, $11,9$ э. е.; $-181,6$ ккал/моль, $84,4$ э. е. [4,5]. В результате получены следующие характеристики TiOCl : $\Delta H_{298}^\circ[\text{TiOCl}] = -181,2 \pm 1$ ккал/моль, $S_{298}^\circ[\text{TiOCl}] = 17,9 \pm 1$ э. е. Они практически совпадают с предложенными Шэфером [2] на основании приближенных расчетов.

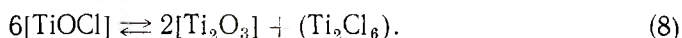
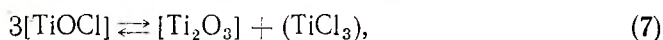
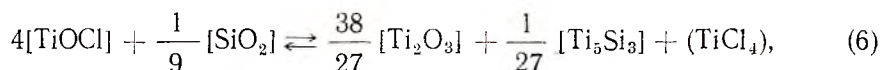
Таблица 2

Термодинамические характеристики изученных процессов

Реакции	ΔH_T° , ккал	ΔS_T° , э. е.	Средняя температура, °К	Δc_p , кал/моль·град	ΔH_{298}° , ккал	ΔS_{298}° , э. е.
4	$33,7 \pm 0,2$	$34,3 \pm 0,2$	860	—4	$35,9 \pm 0,7$	$38,5 \pm 1,2$
6	$44,9 \pm 0,3$	$39,8 \pm 0,2$	1020	—6	$49,2 \pm 1,0$	$47,2 \pm 1,5$
7	$47,7 \pm 0,8$	$38,1 \pm 0,6$	1020	—6	$52,0 \pm 1,5$	$45,5 \pm 1,9$
8	$65,7 \pm 1,0$	$46,9 \pm 1,0$	1020	—8	$71,5 \pm 1,7$	$56,7 \pm 2,3$

Опыты показали, что практически полное удаление TiO_2 может быть достигнуто только в результате длительного прогрева вещества при температуре $750\text{--}800^\circ\text{C}$ с удалением образующегося TiCl_4 в холодную часть ампулы, находящуюся при комнатной температуре. В этих условиях одновременно происходит глубокое разложение TiOCl .

Для выяснения схемы разложения чистого оксихлорида титана были поставлены опыты по отгонке TiOCl в заведомо неравновесных условиях. В этом случае TiOCl в возгоне отсутствовал даже при температуре 900°C . После вымораживания TiCl_4 жидким азотом ампулу вскрывали и остаток исследовали рентгенографическим методом. Результаты, приведенные в табл. 1, свидетельствуют, что основной твердый продукт разложения TiOCl — Ti_2O_3 . Часть ампулы, которая нагревалась до высокой температуры, оказалась покрытой силицидом титана. На основании рентгенографического исследования сделан вывод, что разложение чистого TiOCl в кварцевой аппаратуре происходит по схеме:

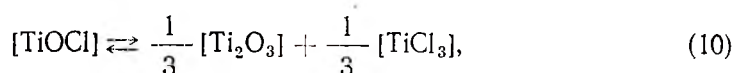


Результаты обработки полученных данных для общего давления пара над TiOCl в присутствии SiO_2

$$\lg P_{\text{мм рт. ст.}} = 11,694 - \frac{9876}{T} (935 - 1100^\circ\text{K}) \quad (9)$$

приведены в табл. 2 и позволяют рассчитать состав пара при любой температуре.

Полученные значения термодинамических характеристик TiOCl дают возможность рассмотреть процесс его диспропорционирования в твердой фазе:



$$\Delta G^\circ = 3400 + 1,3T.$$

Таким образом, TiOCl оказывается термически устойчивым по отношению к разложению на твердые окисел и хлорид. Его разложение возможно при достаточно высокой температуре лишь вследствие образования газообразных продуктов.

Л и т е р а т у р а

[1] В. И. Бородин. Канд. дисс. Запорожье, 1967. [2] H. Schäfer, F. Wartenpfehl, E. Weise. Z. anorg. allgem. Chem., 295, 268, (1958). [3] H. Schäfer, F. Wartenpfehl, E. Weise. Angew. Chem., 69, 479 (1957). [4] Справочник химика, 2-е изд., т. 1. Л.—М., 1962. [5] М. Х. Карапетьянц, М. Л. Карапетьянц. Таблицы некоторых термодинамических свойств различных веществ. М., 1961.