

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

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ДИХЛОРИДА ТИТАНА

Проведенное ранее исследование ди- и трихлорида титана [1] позволило рассчитать термодинамические характеристики сложных процессов, происходящих при их сублимации и диспропорционировании. Однако найденные при этом термодинамические характеристики реакций несколько расходились со стандартными термодинамическими характеристиками низших хлоридов титана. Анализ многочисленных известных из литературы термодинамических характеристик хлоридов титана показывает, что эти данные достаточно надежны, так что отмеченное расхождение может быть связано с еще более сложным характером процессов разложения низших хлоридов титана при нагревании, чем это предполагалось в работе [1].

В связи с тем, что в нашей работе основным методом исследования равновесий с участием низших хлоридов титана является статический метод с кварцевым мембранным нульманометром (методика работы подробно описана [1]), первостепенное значение имеет выяснение вопроса о возможности реакции хлоридов титана с кварцем.

Предположение о реакции трихлорида титана с кварцем содержится в работе Шэфера [2]. Правда, в других работах [3—5], посвященных изучению хлоридов титана с использованием кварцевой аппаратуры, никаких указаний на возможность такого взаимодействия не содержится. Более того, нет таких указаний и в работах, посвященных исследованию бромидов и иодидов титана, а также галогенидов аналога титана — циркония [6—8].

Проведенные нами термодинамические расчеты возможных реакций хлоридов титана с кварцем с образованием газообразного SiCl_4 показывают, что эти реакции маловероятны.

Для экспериментальной проверки этих расчетов нами определено содержание кремния в образцах TiCl_2 и TiCl_3 , извлеченных из кварцевой аппаратуры. Проанализирован образец TiCl_2 , выдержанный в мембранной камере в течение более 1000 ч при температуре 500—850°C (образец 3), и образцы ди- и трихлорида титана, специально прогретые в ампуле из оптического кварца при температуре 600°C в течение 15 ч (образцы 1 и 4). Кроме того, для сравнения проанализирован образец исходного TiCl_2 без прогрева (образец 2). Все образцы были переведены в TiO_2 -форму, наиболее удобную для анализа. Для этого пробы выпаривали с 20%-ной H_2SO_4 в платиновом тигле до прекращения выделения паров SO_3 , а затем прокаливали в муфеле при температуре 600°C в течение 30 мин.

Определение кремния в образцах проводилось методом эмиссионного спектрального анализа с использованием полуколичественной методики М. М. Клера [9] (точность определения до 30%). Результаты анализа приведены в табл. 1. Содержание кремния во всех пробах не

Таблица 1

Результаты спектрального анализа проб

Образец	Вещество	Среднее содержание Si, вес. %
1	TiCl ₂ (с прогревом)	0,08
2	TiCl ₂ (без прогрева)	0,3
3	TiCl ₂ (из мембранной камеры)	0,3
4	TiCl ₃ (без прогрева)	0,06

превышает 1% и мало отличается друг от друга. Таким образом, можно считать установленным, что взаимодействие хлоридов титана с кварцем с образованием заметных количеств летучего SiCl₄ не происходит по крайней мере до температуры 850—900°C.

Для исследования твердых продуктов разложения TiCl₂ был применен рентгенофазовый анализ. Съемка образцов проведена с использованием дифрактометра УРС-50И на излучении CuK_α с никелевым фильтром в условиях, исключающих контакт вещества с воздухом. Полученные результаты для TiCl₂ и TiCl₃ полностью совпали с табличными данными [10].

Было замечено, что процесс диспропорционирования дихлорида титана всегда сопровождается образованием на внутренней поверхности кварцевой ампулы тонкого, блестящего, похожего на металл налета, имеющего хорошую электропроводность. Этот налет в отличие от металлического титана очень медленно растворяется в нагретой до кипения разбавленной H₂SO₄, причем по мере растворения его электропроводность резко падает.

На дифрактограммах образцов TiCl₂, подвергшегося частичному разложению при температуре 700—750°C, линии металла никогда не обнаруживались. При попытке получить дифрактограмму от тонкого налета на стенках мембранной камеры была обнаружена лишь одна линия (2, 12Å), не совпадающая с основными линиями металлического титана. Те же результаты дало рентгенографическое исследование небольших плоских кусочков мембраны нульманометра, покрытых тонким «металлическим» налетом.

Для получения дифрактограммы лучшего качества был изготовлен специальный образец такого налета на кварце. С этой целью из оптического кварца была приготовлена небольшая (6×15 мм) пластинка с одинаковой толщиной около 1 мм, которая помещалась в кварцевую ампулу вместе с TiCl₂ и титаном. Ампула была откачана, отпаяна и выдержана в печи при температуре 730—750°C в течение 54 ч. После вскрытия ампулы оказалось, что кварцевая пластинка с обеих сторон равномерно покрыта сравнительно толстым слоем «металлического» налета. Сопоставление полученных результатов с табличными данными показало, что основной продукт налета — силицид титана Ti₅Si₃ [11], а также небольшая примесь TiOCl (табл. 2). Обнаруженная ранее единственная линия в образцах налета на стенках мембранной камеры также является наиболее интенсивной линией Ti₅Si₃.

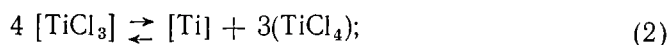
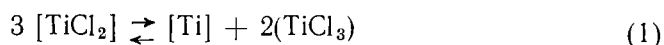
Таким образом, можно считать доказанным, что диспропорционирование TiCl₂ при контакте с кварцем происходит с образованием силицида Ti₅Si₃. Следует отметить, что в литературе нет указаний на возможность образования силицидов титана из хлоридов при таких низких температурах (600—700°C).

Таблица 2

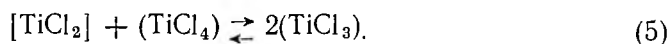
Результаты рентгенофазового исследования продуктов разложения TiCl_2 в присутствии SiO_2

Налет на кварцевой пластинке		Остатки вещества из камеры	
$d, \text{\AA}$	$I/I^0, \%$	$d, \text{\AA}$	$I/I^0, \%$
2,56	26	7,91	100
2,41	29	3,40	17
2,38	35	2,57	23
2,19	33	2,39	10
2,10	100	2,11	17
2,07	45	2,01	30

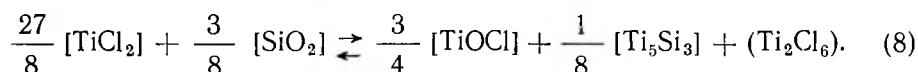
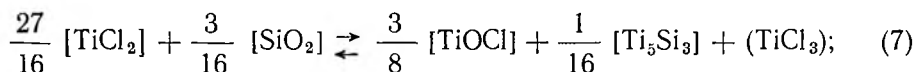
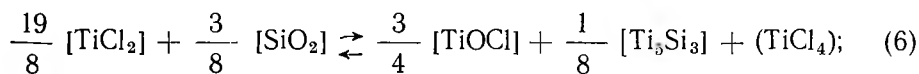
Можно представить следующую схему последовательных реакций, дающих в конечном итоге Ti_5Si_3 :



В результате сопряжения всех четырех равновесий фаза металлического титана исчезает. При этом необходимость стадии (1) возникает только в самый первый момент, поскольку образующийся по реакции (2) TiCl_4 взаимодействует с получившимся металлом, в результате чего появляется эффект переноса фазы TiCl_2 на стенки по схеме



Равновесие в системе $\text{TiCl}_2\text{—SiO}_2$ характеризуется совокупностью уравнений



Наличие в этой системе большого числа твердых фаз (SiO_2 , Ti_5Si_3 и TiOCl) существенно изменяет энтальпию процесса, энтропия же практически не отличается от таковой для суммарной реакции диспропорционирования TiCl_2 по схемам (1) и (2), поскольку ΔS° твердофазной реакции (3) близко к нулю. Именно поэтому первоначальный расчет [1] равновесия реакции разложения TiCl_2 по схемам (1) и (2) дал близкое к табличному значение энтропии TiCl_2 .

Давлением газообразного дихлорида титана можно пренебречь, так как все опыты по нагреванию TiCl_2 до 900°C в вакууме и в атмосфере TiCl_4 не дали каких-либо признаков летучести TiCl_2 . Попытки перегнать более легколетучее комплексное соединение TiCl_2 с KCl при температу-

ре 800—920°C также не дали положительных результатов.

Результаты измерения давления насыщенного пара над TiCl_2 в присутствии SiO_2 (6 опытов) приведены в табл. 3.

Таблица 3

Давление диспропорционирования TiCl_2 в присутствии кварца

Т, °C	Общее давление, мм рт. ст.	Время установления равновесия, час	Условия подхода к равновесию
681,4	1089	24	Сверху
639	541	170	»
655,5	726	86	Снизу
655,5	726	40	»
583	152	30	Сверху
682	1111	110	Снизу
692	1467	24	»
678	1144	44	Сверху
664,7	872	45	»
650	648	42	»
628,5	424	54	»
652	653	110	Снизу
688,5	1313	48	»
592	189	90	»
597	179	21	»
609	230	25	»
620	281	20	»
633	414	17	»
652,8	752	20	»
651	722,5	12	Сверху
646	608	24	Снизу
629	424	24	Сверху
624	369	87	Снизу
601	245	192	Сверху
585,5	164	130	»
666,5	893	48	Снизу
694	1438	12	»
670	966	96	»
682	1187	20	»
650	703	192	Сверху
658	1327	20	Снизу
672	1094	94	Сверху
587	170,5	70	»
613	285	60	»
612	278	14	»

Уравнение зависимости логарифма общего давления от обратной температуры, коэффициенты которого рассчитаны по методу наименьших квадратов, имеет вид

$$\lg P \text{ мм рт. ст.} = 11,014 - \frac{7576}{T} (850 - 950^\circ\text{K}). \quad (9)$$

Отсюда общее давление равно 1 атм при температуре 659°C.

Расчет равновесия реакций (6—8) может быть произведен только при условии, что каким-либо другим независимым способом будут найдены константы равновесия двух процессов с участием (TiCl_4) , (TiCl_3) и (Ti_2Cl_6) . С этой целью были проведены измерения (6 опытов) давления ненасыщенного пара после полного разложения навески дихлорида титана.

Условия первых трех опытов и результаты измерений давления пара приведены в работе [1]. Несмотря на различия в навесках и спо-

собах получения вещества, результаты во всех шести опытах были качественно одинаковы. При охлаждении и нагревании результаты измерений воспроизводились, равновесные давления устанавливались очень быстро, что, по-видимому, свидетельствует об отсутствии сложной реакции с участием твердых фаз. Во всех опытах наблюдается резкий переход от насыщенного пара к ненасыщенному, линия давления ненасыщенного пара имеет положительное отклонение от линии газового расширения. Это отклонение растет с увеличением общего давления, что может быть объяснено развитием какой-то газофазовой реакции, идущей с изменением числа газовых молей. Общее давление, измеренное в опыте, представляет сумму парциальных давлений компонентов

$$P_{\text{общ}} = P_4 + P_3 + P_g,$$

где: P_4 — парциальное давление TiCl_4 ; P_3 и P_g — парциальные давления моно- и димера трихлорида титана.

Поскольку реакции с участием Ti_5Si_3 , TiOCl , SiO_2 и газовой фазы должны идти чрезвычайно медленно [1], количество хлора, удерживаемого в твердой фазе в виде TiOCl , можно считать постоянным во всей области ненасыщенного пара и соответствующим количеству TiOCl в точке перехода из насыщенного пара в ненасыщенный (TiOCl в условиях опыта не разлагается).

Предположив, что полное диспропорционирование TiCl_2 идет только по схеме (6), можно рассчитать гипотетическую линию газового расширения TiCl_4 :

$$P_4^\circ = \frac{m}{M_4} \cdot \frac{RT}{V},$$

где: m — навеска вещества; M_4 — молекулярный вес TiCl_4 ; V — объем мембранной камеры; R — газовая постоянная; T — температура; °К.

В точке перехода в ненасыщенный пар измеренное в опыте давление будет отличаться от P_4° вследствие разложения TiCl_2 по схемам (7) и (8). Как видно из уравнений этих реакций, пересчитанных на одинаковое количество $[\text{TiCl}_2]$, образование (TiCl_3) (7) сопровождается увеличением числа газовых молей по сравнению с (6), так что измеренное давление должно быть больше P_4° . Разложение TiCl_2 по схеме (8) с образованием (Ti_2Cl_6) должно привести к уменьшению измеренного давления относительно P_4° . Опыты показали, что общее давление, полученное экспериментально, всегда значительно меньше P_4° , что указывает на сильную димеризацию трихлорида титана в условиях опытов.

Об этом же свидетельствуют опыты по закалке равновесия реакций диспропорционирования TiCl_2 при температуре перехода из насыщенного пара в ненасыщенный (табл. 4).

Таблица 4

Результаты закалки равновесия диспропорционирования TiCl_2

$T^\circ, \text{ К}$	P_4°	P_3	P_g	P_4
	мм рт. ст.			
952	1239	60	224	858
966	1547	61	177	1236

Таким образом, при температуре опытов ненасыщенный пар содержит в качестве основного компонента TiCl_4 , а количества TiCl_3 и Ti_2Cl_6 соизмеримы. Следовательно, положительное отклонение от линии газового расширения в ненасыщенном паре может быть объяснено единственной возможной реакцией, идущей с увеличением числа газовых молей — газовой реакцией диссоциации димера Ti_2Cl_6 :



Для расчета характеристик процесса диссоциации Ti_2Cl_6 на мономерные молекулы по результатам измерений давления ненасыщенного пара был использован метод последовательных приближений, основанный на линейной зависимости $\lg KP$ реакции (10) от $1/T$. Результаты расчета приведены в табл. 5 и 6.

Таблица 5

Расчет состава ненасыщенного пара для реакций (6—8)

Опыт	T, °K	P измеренное	P_3	P_g
		мм рт. ст.		
1	870	197,1	19,2	14,7
	900	206,1	24,2	13,1
	950	211,1	32,7	10,2
	1000	236,1	41,1	7,4
2	914	545,7	48,7	30,6
	973	590,0	70,0	23,5
	1040	640,2	94,0	15,5
	952	1141,9	127,5	87,2
3	1000	1219,4	173,8	71,6
	1040	1284,0	212,4	58,7
	1083	1353,4	253,8	44,8
	965	1456,9	110,2	63,6
4	1000	1520,2	135,2	55,4
	1040	1592,5	163,6	46,1
	1097	1695,5	204,0	32,9
	950	1096,4	111,7	70,0
5	1000	1169,3	148,0	58,5
	1040	1227,7	177,1	49,2
	1080	1286,0	206,1	40,0
	966	1474,8	186,1	128,6
6	1000	1545,3	229,9	114,5
	1040	1628,2	281,2	98,0
	1080	1711,1	332,6	81,5

Таблица 6

Характеристики процесса димеризации трихлорида титана

Опыт	ΔH_T^0 , ккал/моль	ΔS_T^0 , э. е.	$\lg K_p \text{ атм} = A - B/T$	
			A	B
1	29,4	27,0	5,8964	6419
2	29,9	28,2	6,1617	6538
3	30,1	28,5	6,2249	6586
4	31,0	29,8	6,5042	6773
5	29,4	28,4	6,2115	6428
6	28,5	27,0	5,9101	6226

Из табл. 6 видно, что результаты обработки данных шести разных опытов, проведенных в отличных друг от друга условиях, хорошо согласуются между собой. Это косвенно указывает на правильность ис-

пользованного метода обработки результатов и достаточную чистоту проведения эксперимента.

Усредненное по результатам упомянутых опытов уравнение для процесса диссоциации Ti_2Cl_6 на мономерные молекулы имеет вид

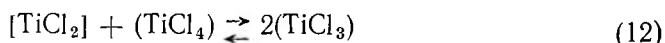
$$\lg K_g \text{ мм рт. ст.} = 9,032 - \frac{6495}{T} \quad (T=870-1100^\circ K). \quad (11)$$

Отсюда для реакции (10) получаем средние значения

$$\Delta H_{1000}^\circ = 29,7 \text{ ккал} \pm 0,6 \text{ ккал},$$

$$\Delta S_{1000}^\circ = 28,1 \text{ э. е.} \pm 0,8 \text{ э. е.}$$

В качестве третьего уравнения для расчета состава насыщенного пара над $TiCl_2$ была использована зависимость константы равновесия реакции



от температуры, которая может быть рассчитана на основании результатов экспериментального изучения процессов испарения и диспропорционирования трихлорида титана [13].

$$\lg K'_P \text{ мм рт. ст.} = 11,918 - \frac{10556}{T} \quad (T=800-900^\circ K). \quad (13)$$

Расшифровка состава насыщенного пара над $TiCl_2$ и расчет термодинамических характеристик реакций (6) и (8) проводились на основании решения системы уравнений

$$\begin{cases} P_{\text{общ}} = P_4 + P_3 + P_g; \\ K_g = \frac{P_3^2}{P_g}; \\ K'_P = \frac{P_3^2}{P_4}. \end{cases}$$

В итоге были получены следующие результаты:
для реакции (6)

$$\lg K_P = \lg P_4 \text{ мм рт. ст.} = 10,77 - \frac{7390}{T} \quad (T=850-950^\circ K) \quad (15)$$

$$\Delta H_{900}^\circ = 33,8 \text{ ккал}, \Delta S_{900}^\circ = 36,1 \text{ э. е.};$$

для реакции (7)

$$\lg K_P = \lg P_3 \text{ мм рт. ст.} = 11,34 - \frac{8970}{T} \quad (T=850-950^\circ K) \quad (16)$$

$$\Delta H_{900}^\circ = 41,1 \text{ ккал}, \Delta S_{900}^\circ = 38,7 \text{ э. е.};$$

для реакции (8)

$$\lg K_P = \lg P_g \text{ мм рт. ст.} = 13,62 - \frac{11450}{T} \quad (T=850-950^\circ\text{K}) \quad (17)$$

$$\Delta H_{900}^\circ = 52,4 \text{ ккал}, \Delta S_{900}^\circ = 49,2 \text{ э. е.}$$

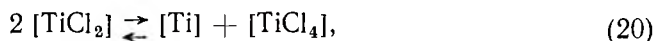
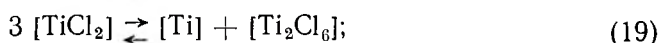
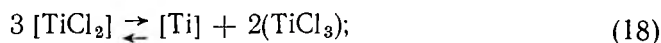
Таблица 7

Состав насыщенного пара над TiCl_2 (в присутствии SiO_2)

$T, ^\circ\text{C}$	$P_{\text{общ}}$	P_4	P_3	P_g
	мм рт. ст.			
500	16,8	16,2	0,54	0,06
550	65,1	61,8	2,76	0,51
600	217	202	11,6	3,19
650	638	580	41,9	16,4
700	1699	1496	132	71,2

В табл. 7 приведены данные по составу насыщенного пара над TiCl_2 для реакций диспропорционирования в присутствии SiO_2 , рассчитанные по уравнениям (15—17).

Для того чтобы изучить равновесия диспропорционирования TiCl_2 в кварцевой аппаратуре в чистом виде, т. е. с образованием металлического титана:



необходимо защитить кварц от воздействия газообразного трихлорида. Для этого удобно использовать плотное покрытие из силицида титана, образующееся при разложении TiCl_2 в кварце. Получающееся при этой реакции избыточное давление тетра- и трихлорида титана ликвидировалось путем введения в мембранную камеру нульманометра наряду с TiCl_2 избытка металлического натрий-термического титана. При этом условия в мембранной камере происходят два процесса: с одной стороны, очень медленная реакция TiCl_2 с SiO_2 (через газообразный трихлорид) с образованием большого избыточного давления TiCl_4 , TiCl_3 и Ti_2Cl_6 ; с другой — эти газообразные продукты довольно быстро поглощаются металлическим титаном и вновь образуют твердый дихлорид.

Величина внутренней поверхности мембранной камеры была во всех опытах примерно постоянной, поэтому примерно постоянной была и скорость гетерогенной реакции кварц — газообразный трихлорид. При увеличении количества титана, т. е. при увеличении его поверхности, соответственно возрастает скорость гетерогенной реакции металл — газ. Вследствие одновременного протекания обоих процессов общее давление, измеренное в опытах с введением в мембранную камеру металлического титана, оказалось зависящим от соотношения количеств металла и дихлорида, а результаты на нагревании и охлаждении не воспроизводились.

При введении металлического титана давление в системе по сравнению с чистым TiCl_2 существенно уменьшалось, причем тем значительно, чем большее количество титана было взято.

Уменьшение давления при добавлении к TiCl_2 металлического титана может навести на мысль о возможности их химического взаимодействия с образованием каких-либо соединений низшей валентности. Однако результаты рентгенофазового анализа вещества, извлеченного из мембранной камеры, показывают присутствие лишь TiCl_2 . Об этом же косвенным образом свидетельствуют результаты сравнения количества металла, введенного и оставшегося в виде самостоятельной фазы после длительной выдержки при температуре $700\text{--}900^\circ\text{C}$ (табл. 8).

Таблица 8

Условия проведения опытов для TiCl_2 с избытком титана

Опыт	Исходное количество, г		Объем мембранной камеры, мл	Найдено титана после опыта, г
	дихлорида	титана		
1	0,005	0,025	4,5	0,015
2	0,139	0,107	4,6	0,083
3	0,146	0,035	3,9	—
4	0,199	0,772	3,8	—
5	0,453	0,183	5,0	0,150

Сравнительно небольшое наблюдаемое уменьшение веса металла связано с его переносом через посредство газовой фазы на стенки нульманометра, приводящим к образованию силицида титана.

При больших избытках металлического титана (см. табл. 8) значения давления пара для разных опытов совпадают. Равновесие при этом устанавливается быстро (в течение $10\text{--}20$ мин), причем результаты хорошо воспроизводятся как на нагревании, так и на охлаждении. Рентгенофазовый анализ остатка от разложения TiCl_2 подтверждает, что в этих условиях дихлорид разлагается до металла (табл. 9).

Таблица 9

Результаты рентгенофазового исследования остатка от разложения TiCl_2

2θ	$d^\circ\text{\AA}$	$\frac{J}{J_0}, \%$
$35^\circ 08'$	2,55	15
$38^\circ 00'$	2,37	33
$40^\circ 06'$	2,25	100
$52^\circ 36'$	1,74	15
$62^\circ 54'$	1,48	10

Измерения при температурах, более высоких, чем 900°C , оказались невозможными, так как кварцевая мембрана нульманометра быстро теряла свои упругие свойства и разрушалась даже при незначительных перепадах давления. Результаты опытов приведены в табл. 10.

По этим данным методом наименьших квадратов были рассчитаны коэффициенты уравнения зависимости логарифма общего давления над TiCl_2 от обратной температуры:

$$\lg P \text{ мм рт. ст.} = 10,524 - \frac{10320}{T} \quad (T = 1090\text{--}1180^\circ\text{K}). \quad (21)$$

Отсюда термодинамические характеристики:

$$\Delta H_{1150^\circ\text{K}}^\circ = 47,2 \text{ ккал/моль}, \Delta S_{1150^\circ\text{K}}^\circ = 35,0 \text{ э. е.}$$

и давление в 1 атм достигаются при температуре 1077°C .

Таблица 10

Давление насыщенного пара над TiCl_2 в присутствии избытка металла

$T, ^\circ\text{C}$	$P, \text{ мм рт. ст.}$	$T, ^\circ\text{C}$	$P, \text{ мм рт. ст.}$
830,5	15,1	861	25,6
849	20,8	852,5	21,7
862	26,2	846	20,1
881,5	37,9	875	33,5
891	45,5	880,5	36,8
909	64,0	893	49,8
900	52,0	888,5	44,5
817,5	11,7	900	54,4
822	13,1	904	58,7
826	13,8	877	35,0
869	29,6		

Для расшифровки состава насыщенного пара над TiCl_2 в присутствии фазы металлического титана был использован тот же метод расчета, что и в случае диспропорционирования TiCl_2 с образованием Ti_5Si_3 , т. е. парциальные давления Ti_2Cl_4 , TiCl_3 и Ti_2Cl_6 вычислялись решением системы уравнений (14).

При расчете, как и ранее, предполагалось, что парциальным давлением самого TiCl_2 в паре можно пренебречь. Уравнения зависимости $\lg K_g$ и $\lg K'_p$ от обратной температуры были пересчитаны на среднюю температуру 1150°K с учетом Δc_p соответствующих процессов. Решением системы уравнений (14) получены следующие результаты.

Для реакции (18):

$$\lg K_P = 2 \lg P_3 \text{ мм рт. ст.} = 20,84 - \frac{20\,490}{T}, \quad (22)$$

$$\Delta H_{1150^\circ\text{K}}^\circ = 93,7 \text{ ккал/моль}, \quad \Delta S_{1150^\circ\text{K}}^\circ = 69,0 \text{ э. е.}$$

для реакции (19):

$$\lg K_P = \lg P_g \text{ мм рт. ст.} = 11,95 - \frac{14\,140}{T}, \quad (23)$$

$$\Delta H_{1150^\circ\text{K}}^\circ = 64,7 \text{ ккал/моль}, \quad \Delta S_{1150^\circ\text{K}}^\circ = 41,5 \text{ э. е.};$$

для реакции (20):

$$\lg K_P = \lg P_4 \text{ мм рт. ст.} = 9,52 - \frac{10\,530}{T}, \quad (24)$$

$$\Delta H_{1150^\circ\text{K}}^\circ = 48,2 \text{ ккал/моль}, \quad \Delta S_{1150^\circ\text{K}}^\circ = 30,4 \text{ э. е.}$$

Таблица 11

Состав насыщенного пара над TiCl_2 в присутствии металлического титана

$T, ^\circ\text{C}$	$P_{\text{общ}}$	P_3	P_g	P_4
	мм рт. ст.			
700	0,83	0,78	0,0026	0,050
750	2,73	2,56	0,013	0,169
800	8,06	7,49	0,059	0,509
850	21,6	19,9	0,227	1,39
900	52,2	48,8	0,783	3,49
950	121,8	111,0	2,43	8,12

В табл. 11 приведены результаты расчета состава насыщенного пара над TiCl_2 , полученные с использованием уравнений (22—24).

Выводы

1. Статическим методом с кварцевым мембранным нульманометром измерено давление насыщенного и ненасыщенного пара TiCl_2 . Установлено, что диспропорционирование дихлорида титана в присутствии кварца идет с образованием силицида титана Ti_5Si_3 .

2. По экспериментальным данным вычислены значения термодинамических характеристик процесса диссоциации димерных молекул Ti_2Cl_6 на мономерные.

3. Вычислены термодинамические характеристики процессов диспропорционирования твердого TiCl_2 с образованием силицида титана и металлического титана.

Литература

- [1] Л. Д. Поляченко, Г. И. Новиков. „Общая и прикладная химия“ 2, 126 (1970). [2] H. Schläfer, E. Sibbing. Angew. Chem., 69, 479 (1957). [3] G. Skinner, R. Ruehrwein, J. Phys. Chem., 59, 113 (1955). [4] K. Funaki, K. Uchimura. J. Chem. Soc. Japan. Ind. Chem. Sect., 57, 538 (1954). [5] B. S. Sanderson, G. E. Mac Wood. J. Phys. Chem., 60, 316 (1956). [6] E. Hall, J. Blocher. J. Phys. Chem., 63, 1525 (1959). [7] A. G. Turnbull, J. A. Watts. Australian. J. Chem., 16, 947 (1963). [8] H. L. Schläfer, H. Skoludek. Z. Elektrochem., 66, 367 (1962). [9] М. М. Клер. Полуколичественный спектральный анализ минерального сырья. Л., 1960. [10] Ninth Set of the X-ray Powder Data file, special Techn. Publ. 48-H (1959). [11] Л. И. Миркин. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. М., 1961. [12] Ю. М. Голутвин. ЖФХ, 30, 2251 (1956). [13] Л. Д. Поляченко, Г. И. Новиков, О. Г. Поляченко. „Общая и прикладная химия“, 3, 157, (1970).