

УДК 546.185'131—31:546.824'131:542.943

ВОРОБЬЕВ Н. И., ПЕЧКОВСКИЙ В. В., ТИТОВ В. П.,
ПОЛОЙКО В. И.

ПОЛУЧЕНИЕ ПИРОФОСФАТА ТИТАНА СОВМЕСТНЫМ ОКИСЛЕНИЕМ ХЛОРОКИСИ ФОСФОРА И ЧЕТЫРЕХХЛОРИСТОГО ТИТАНА

Фосфаты Тi обладают комплексом свойств, позволяющих использовать их в различных отраслях техники. В связи с этим в последние годы во многих странах уделяется серьезное внимание разработке новых способов получения фосфатов Тi и изучению их свойств. В литературе описаны основные, кислые и средние фосфаты титана [1—6].

Основные способы получения фосфатов Тi сводятся к обработке свежесажденной TiO_2 или его солей ($TiCl_4$, $TiOSO_4$, $TiOCl_2$) концентрированной фосфорной кислотой при повышенных температурах с последующей фильтрацией, промывкой, сушкой или прокаливанием образовавшихся соединений [7—10]. Указанные методы отличаются сложностью технологической схемы и большой длительностью процесса. С целью упрощения технологии возникает необходимость в разработке новых способов получения фосфатов Тi.

С этой точки зрения определенный интерес может представить процесс совместного окисления хлоридов фосфора и титана кислородом.

Известно, что хлориды фосфора и титана при повышенных температурах окисляются до соответствующих окислов [11—13], которые могут взаимодействовать между собой с образованием фосфатов титана.

Целью настоящей работы явилось исследование возможности получения тонкодисперсных фосфатов Тi путем совместного окисления в газовой фазе $TiCl_4$ и $POCl_3$ с одновременной регенерацией хлора для повторного хлорирования сырья.

Исследование проводили при $1000^\circ C$ и отношении $TiCl_4:POCl_3 = 1:1, 0,7 \div 6,06$.

При исследовании твердых продуктов совместного окисления $TiCl_4$ и $POCl_3$ использовали химический и рентгенофазовый анализ, а также ИК-спектроскопию. Рентгенограммы снимали на рентгеновской установке УРС-50, а ИК-спектры записывали на спектрофотометре UR-20.

В качестве исходных веществ использовали $POCl_3$ (после двукратной перегонки при $105,5^\circ C$) и $TiCl_4$ (фракцию, отобранную при $136^\circ C$). Совместное окисление $TiCl_4$ и $POCl_3$ проводили следующим образом. В реактор, обогреваемый трубчатой электропечью, из отдельных испарителей газом-носителем (воздух или кислород) подавали пары $TiCl_4$ и $POCl_3$. Испарители помещали в термостаты, где поддерживали определенную температуру с помощью контактного термометра и реле. Температуру в реакторе измеряли хромель-алюмелевой термопарой и поддерживали постоянной с помощью электронного потенциометра типа ЭПВ-2-11А и силового реле. Газ-носитель осушали в колонках, заполненных плавленым хлористым кальцием, концентрированной H_2SO_4 , перхлоратом магния и пятиокисью фосфора. Расход газа-носителя регулировали реомет-

Таблица 1

Химический состав продуктов совместного окисления $TiCl_4$ и $POCl_3$ при $1000^\circ C$

Молярное отношение $TiCl_4 : POCl_3 : O_2$	Время контакта, сек	Степень окисления, %	Состав твердого про- дукта, %	
			P_2O_5	TiO_2
1 : 6,06 : 4,08	26,0	59,4	62,4	37,6
1 : 5,24 : 6,62	30,0	67,7	62,6	37,5
1 : 3,06 : 5,74	19,0	95,2	62,4	37,3
1 : 2,84 : 12,60	20,0	100,0	63,5	36,4
1 : 2,21 : 4,45	36,0	97,7	63,4	36,6
1 : 2,19 : 10,90	20,0	98,2	64,1	35,9
1 : 2,13 : 4,56	35,0	96,0	63,8	36,3
1 : 2,06 : 5,05	36,0	97,0	62,0	37,9
1 : 1,96 : 4,53	19,0	88,4	62,1	37,7
1 : 1,55 : 3,90	45,0	88,4	58,8	41,0
1 : 1,20 : 11,0	19,5	99,2	47,9	52,0
1 : 0,91 : 1,77	42,0	79,5	55,0	45,2

Таблица 2

Рентгенометрические данные продуктов, полученных при $1000^\circ C$ совместным окислением смесей $TiCl_4$ и $POCl_3$

TiP_2O_7 [9]		$TiCl_4 : POCl_3$						TiO_2 (анатаз) [14]	
		2,16		1,91		1,07			
d, A	I	d, A	I	d, A	I	d, A	I	d, A	I
4,51	40	4,53	7	4,53	7	4,53	5	—	—
3,91	100	3,94	100	3,94	100	3,94	70	—	—
3,50	80	3,52	67	3,52	82	3,51	100	3,51	100
3,19	80	3,21	56	3,21	73	3,21	48	—	—
—	—	2,78	13	2,78	15	2,78	8	—	—
—	—	—	—	—	—	2,43	4	2,435	9
2,36	40	2,37	20	2,37	23	2,37	23	2,379	22
—	—	—	—	—	—	2,33	3	2,336	9
2,17	20	2,18	3	2,18	9	2,18	6	—	—
2,09	20	2,06	2	2,06	2	2,06	2	—	—
1,89	40	1,90	7	1,91	9	1,89	19	1,891	33
1,84	20	1,85	2	1,85	2	1,85	2	—	—
1,74	60	1,76	13	1,76	14	1,76	10	—	—
1,70	20	1,72	4	1,72	4	1,73	3	—	—
1,65	20	1,67	1	1,68	2	1,68	2	—	—
—	—	—	—	—	—	1,69	8	1,699	21
—	—	—	—	—	—	1,66	10	1,665	19
1,59	60	1,60	8	1,61	9	1,60	7	—	—
1,50	80	1,51	15	1,51	19	1,51	13	—	—
—	—	1,49	2	1,49	2	1,49	1	1,494	4
—	—	1,46	2	1,46	3	1,48	7	1,480	13
1,42	20	1,44	2	1,44	3	1,45	1	—	—
1,38	60	1,39	6	1,39	7	1,39	4	—	—
—	—	—	—	—	—	1,36	4	1,367	5
1,32	40	1,33	2	1,33	2	1,33	4	1,337	5

рами. В испарителях газ-носитель насыщался парами $TiCl_4$ и $POCl_3$ и по обогреваемым трубкам переносил их в реакционную зону, где проходило взаимодействие смеси $TiCl_4$ и $POCl_3$ с кислородом. Количество хлоридов P и Ti, подаваемое в реактор, регулировали изменением температуры в термостатах или объемной скорости газа-носителя. Израсходованные количества $TiCl_4$ и $POCl_3$ контролировали взвешиванием испарителей до и после опытов. Образующиеся твердые продукты реакции улавливали

с помощью фильтра из стеклоткани. Отходящий газ, проходя через фильтр, поступал в поглотительные склянки, заполненные для поглощения хлора раствором KI. После прекращения опыта систему продували воздухом до полного вытеснения хлора.

Полученные фосфаты Ti отмывали от свободной P₂O₅ ацетоном, после чего анализировали на содержание TiO₂ и P₂O₅ [1].

Степень совместного окисления хлоридов (α) рассчитывали как отношение количества молекулярного хлора, найденного в поглотителях (m_{Cl_2}), к количеству его, поданному в реактор с хлоридами P₄ и Ti

$$\alpha = \frac{m_{Cl_2}}{m_{TiCl_4} \cdot 0,7473 + m_{POCl_3} \cdot 0,6935} \cdot 100\%$$

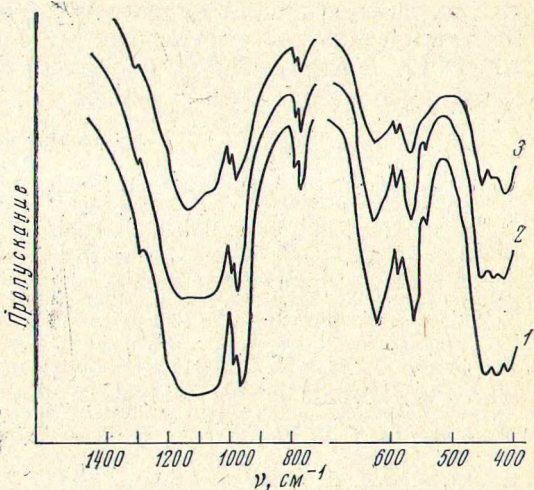
Степень совместного окисления TiCl₄ и POCl₃ существенно зависит от количества поданного кислорода. При двухкратном избытке последнего степень совместного окисления близка к 100%.

Результаты химического анализа продуктов, полученных при совместном окислении TiCl₄ и POCl₃, приведены в табл. 1. Из данных табл. 1 видно, что при молярном отношении POCl₃:TiCl₄ ≥ 2 содержание P₂O₅ и TiO₂ в полученных продуктах остается приблизительно постоянно. Полученный фосфат близок по составу к пирофосфату Ti (для TiP₂O₇ вычислено 35,99% TiO₂). При молярном отношении POCl₃:TiCl₄ < 2 в твердом продукте содержание свободной TiO₂ увеличивается. Можно предположить, что наряду с пирофосфатом Ti образуется TiO₂.

Рентгенофазовый анализ подтвердил наличие в продуктах совместного окисления TiCl₄ и POCl₃ кристаллического пирофосфата Ti. В табл. 2 приведены рентгенометрические данные TiP₂O₇ [9], TiO₂ [14] и полученных продуктов. Из табл. 1 и 2 видно, что при молярном отношении POCl₃:TiCl₄ > 2 образуется кристаллический пирофосфат Ti, а при отношении POCl₃:TiCl₄ < 2 — TiP₂O₇ и аморфная модификация TiO₂.

На рентгенограммах наблюдается также пик ($d=2,78 \text{ \AA}$), идентифицировать который не удалось.

На рисунке представлены ИК-спектры продуктов, полученных совместным окислением TiCl₄ и POCl₃ при различном молярном отношении. Полосы поглощения их идентичны. В ИК-спектрах наблюдаются полосы при 415, 430, 454, 545, 565, 590, 625, 750, 765, 960, 985, 1030–1170 см⁻¹. В области 410–625 см⁻¹ лежат полосы поглощения связей Ti—O. В эту же область попадают частоты деформационных колебаний связей P—O в PO₃-группе. В спектрах наблюдаются полосы поглощения при 750, 960 см⁻¹, относящиеся к $\nu_s P-O-P$ и $\nu_{as} P-O-P$ в P₂O₄⁴⁻-анионе соответственно. Появление полос при 765 см⁻¹ можно объяснить взаимодействием с низкочастотными колебаниями решетки или влиянием дефектов кристаллической решетки. Авторы [7] полагают, что $\nu_{as} PO_3$ и $\nu_s PO_3$ в спектрах M⁴⁺P₂O₇ накладываются друг на друга. Для TiP₂O₇ эти колебания лежат в интервале 1040–

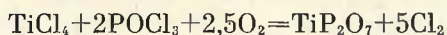


ИК-спектры продуктов совместного окисления TiCl₄ и POCl₃ при молярном отношении TiCl₄:POCl₃, равном

1 — 1 : 2,04, 2 — 1 : 1,91, 3 — 1 : 1,07

1190 см^{-1} . В нашем случае интенсивная и очень широкая полоса поглощения наблюдается при 1030–1170 см^{-1} . Совпадение основных полос поглощения полученного нами продукта и пирофосфата Ti [7] также свидетельствует об образовании в качестве основного соединения TiP_2O_7 .

Анализ приведенных данных позволяет заключить, что совместное окисление TiCl_4 и POCl_3 при 1000° С приводит к образованию в качестве основного продукта пирофосфата Ti по реакции



ВЫВОДЫ

Исучен процесс совместного окисления TiCl_4 и POCl_3 кислородом при 1000° С и различных молярных отношениях $\text{TiCl}_4 : \text{POCl}_3$. На основании данных химического, ИК-спектроскопического и рентгенофазового анализов установлено, что основным продуктом является TiP_2O_7 , а при отношении $\text{POCl}_3 : \text{TiCl}_4 < 2 - \text{TiP}_2\text{O}_7$ и анатазная модификация TiO_2 .

Литература

1. Спицын В. Н., Ипполитова Е. А. Ж. аналит. химии, т. 6, 1 (1951).
2. Sehoosh J. C. J. Ind. Chem. Soc., v. 8, 695 (1934).
3. Merz V. Z. prakt. Chem., Bd 99, 157 (1866).
4. Курбагов Д. Н., Павлова С. А. Тр. Ин-та химии УФАН СССР, т. 30, 2249 (1968).
5. Michel E., Weiss A. Z. Naturforsch., Bd 22b, 1100 (1967).
6. Harrison D. E., Hummel F. E. J. Amer. Ceram. Soc., v. 42, 487 (1959).
7. Steger E., Leukroth G. Z. anorgan. und Allgem. Chem., Bd 303, 169 (1960).
8. Völenkle H., Wittman A., Nowotny H. Monatsh. Chem., Bd 94, 956 (1963).
9. Levi G., Peuronel G. Z. Kristallogr., Bd 92A, 190 (1935).
10. Таманаяв Н. В., Розанов И. А., Авдучевская К. А., Береснев Э. Н., Бердникова В. Р. Фосфаты четырехвалентных элементов. «Наука», М., 1972.
11. Воробьев Н. И., Печковский В. В., Пташкова Г. В. Ж. прикл. химии, т. 44, 1445 (1971).
12. Антипов И. В., Коршунов Б. Г., Гофман Л. М. Ж. прикл. химии, т. 40, 1 (1967).
13. Щегров Л. Н. Титан и его сплавы. Изд-во АН СССР, М., 1961.
14. Parker. Z. Kristallogr., Bd 59, 1 (1923).

Белорусский технологический институт
им. С. М. Кирова

Поступила
29 ноября 1972 г.