

Л. Д. ПОЛЯЧЕНОК, Г. И. НОВИКОВ

ТЕНЗИМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ НИЗШИХ ХЛОРИДОВ ТИТАНА

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

Известно также, что равновесие процессов диспропорционирования в конденсированных системах часто устанавливается гораздо медленнее, чем в случае не осложненных побочными реакциями процессов испарения. Поэтому легко можно понять, почему, несмотря на значительное количество опубликованных в этой области исследований, процессы испарения (равно как и процессы диспропорционирования) низших хлоридов титана требуют дальнейшего изучения. Чтобы убедиться в справедливости такого заключения, приведем краткий обзор литературы.

Диспропорционирование и испарение $[TiCl_2]$ и $[TiCl_3]$ исследовались методом потока, эффузионным и статическим методами [1—7], но результаты разных авторов и различных методов часто значительно расходятся. Было обнаружено [6], что эффузионный метод дает давления в 10^4 раз меньшие, чем статический метод; авторы предполагают образование в системе $TiCl_3—TiCl_2$ твердых растворов на основе $TiCl_2$, однако рентгенографические исследования [5] не подтвердили этого предположения. Следует отметить, что в сходной системе $TiBr_3—TiBr_2$ твердые растворы образуются [8]. В той же работе [6] содержится очень важное указание на то, что реакция диспропорционирования $[TiCl_3]$ идет медленно. Мы допускаем, что эти два фактора (образование твердых растворов и малая скорость процесса диспропорционирования) могут объяснить отмеченные расхождения результатов различных авторов.

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 производить измерения вплоть до $1000^\circ C$. Для уменьшения возможности реакции хлоридов титана и металлического титана со стенками нуль-манометра мембранная камера последнего изготовлялась из оптического кварца. Объем мембранной камеры в большинстве опытов составлял 5—15 мл, навеска вещества — от нескольких миллиграммов до нескольких граммов. Схема установки с мембранным нуль-манометром и методика работы с ним подробно описаны в литературе [9].

В работе были использованы образцы $TiCl_2$ и $TiCl_3$ как полученные от Всесоюзного института титана (г. Запорожье), так и синтезированные нами непосредственно в мембранной камере нуль-манометра из металли-

ческого титана и чистого перегнанного $TiCl_4$. Химический анализ продуктов производился весовым методом (осаждение титана — ортооксидом и хлора — азотнокислым серебром). Точность определения содержания титана $\pm 0,5\%$, хлора $\pm 0,1\%$. Состав использованных хлоридов в пределах указанной точности соответствовал теоретическому.

Для проведения тензиметрических опытов вещество вводилось в мембранную камеру либо без доступа воздуха, в вакууме, либо (в зависимости от характера опыта) на воздухе. В последнем случае время контакта вещества с воздухом ограничивалось несколькими секундами. Мембранная камера откачивалась форвакуумным насосом до давления 10^{-1} мм рт. ст. и прогревалась при непрерывной откачке в течение 1,5—2 часов с постепенным повышением температуры печи до $300\text{—}500^\circ$, после чего запаивалась. Хотя результаты химического анализа свидетельствуют о хорошем качестве использованных в работе хлоридов титана, они не могут гарантировать полного отсутствия небольшой примеси кислородсодержащих соединений. Для того чтобы установить характер влияния этих примесей на результаты измерений давления пара в статических условиях, был проведен опыт, в котором $TiCl_3$ синтезировался прямо в мембранной камере нуль-манометра из металлического титана и $TiCl_4$. Навеска натрийтермического титана (6,30 мг) определялась взвешиванием на микроаналитических весах СМД-1000 с точностью $\pm 0,02$ мг, навеска $TiCl_4$ (72,83 мг) рассчитывалась по линии газового расширения $TiCl_4$ (после полного испарения навески); полученный состав соответствовал $TiCl_{2,98+0,03}$.

Для измерения давления насыщенного пара нуль-манометр с веществом помещался в печь ТЭП-1 внутрь массивного металлического стакана, предназначенного для выравнивания температурных градиентов. Ток в печи плавно изменялся с помощью автотрансформатора РНО-250-5, температура печи регулировалась электронным потенциометром ЭПВ-2-11-А. Регулирующая хромель-алюмелевая термопара находилась между стенками печи и металлического стакана, а измерительная — внутри металлического стакана вблизи мембранной камеры, холодные спаи термопар находились при $0^\circ C$. Такая схема позволяла в течение длительного времени поддерживать температуру мембранного нуль-манометра постоянной с точностью $\pm 1^\circ$. Э. д. с. термопары измерялась потенциометром КП-59 с точностью $\pm 0,01$ мв, что соответствует точности определения температуры $\pm 0,25^\circ$.

Давление в системе измерялось ртутным чашечным манометром, точность измерения давления $\pm 0,5$ мм рт. ст.

Результаты определения давления насыщенного пара $TiCl_3$ позволяют сделать ряд качественных выводов. Установление равновесного давления диспропорционирования $TiCl_3$ происходит очень медленно; для этого требуется 100—200 часов при температуре $500\text{—}600^\circ C$.

В этом отношении полученные нами результаты прямо противоположны тем, о которых сообщают некоторые исследователи. Например, Шэфер [7] указывает, что равновесие реакции диспропорционирования $TiCl_3$ необходимо измерять быстро, без выдержки, иначе выше 600° начинается заметная реакция с кварцем. Согласно нашим наблюдениям, последняя делается заметной не ранее $850^\circ C$, а вблизи 600° именно процесс диспропорционирования размораживается и начинает идти с большей скоростью.

О незначительности взаимодействия хлоридов титана и металлического титана с кварцем с образованием $SiCl_4$ в исследуемой области температур свидетельствует прежде всего отсутствие остаточного давления

в мембранной камере после окончания опыта, а также хорошее совпадение результатов после повторных прогревов. Возможно, это обстоятельство связано с использованием очень чистого оптического кварца для изготовления мембранного нуля-манометра.

Результаты нескольких опытов, проведенных с различными навесками в мембранных камерах разного объема, не сходятся между собой. При быстром нагревании после установления равновесия давление сильно понижалось, а при быстром охлаждении, наоборот, возрастало. Все это свидетельствует о том, что процессы диспропорционирования твердого $TiCl_3$ дополнительно осложнены процессами, происходящими в конденсированной фазе.

Следовательно, все литературные данные, полученные не в статических условиях (эффузионный метод, метод потока), не являются равновесными характеристиками этих процессов и сильно занижены. К сожалению, в настоящее время процессы диспропорционирования твердого $TiCl_3$ не могут быть охарактеризованы количественно.

Перейдем к рассмотрению результатов опытов по изучению ненасыщенного пара $TiCl_3$ (табл. 1). Было поставлено три опыта с различными навесками. Условия заполнения вещества были также неодинаковы: в 1-м

Таблица 1

Давление ненасыщенного пара

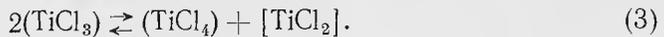
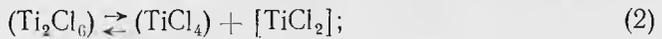
T , °C	p , мм рт. ст.	T , °C	p , мм рт. ст.	T , °C	p , мм рт. ст.
Опыт 1					
612	190	667	210	793	250
622	195	725	227	820	260
637	200	744	234	842	272
660	207	756	238	870	290
680	213	769	242	809	266
698	219	780	245	920	312
Опыт 2					
648	550	735	620	693	580
654	557	743	627	701	589
660	560	761	640	711	597
677	574	787	660	724	609
695	586	816	686	751	627
702	591	724	612	781	650
719	605	688	579	801	668
Опыт 3					
759	1271	810	1354	726	1216
774	1297	786	1315	714	1198
795	1329	765,5	1280	699	1176

опыте $TiCl_3$ перегонялся в мембранную камеру в вакууме, во 2-м опыте вещество загружалось на воздухе и в 3-м опыте $TiCl_3$ синтезировался непосредственно в мембранной камере, как это было описано выше.

Однако, несмотря на различия в навесках и условия загрузки, результаты во всех опытах качественно одинаковы; равновесные давления устанавливаются достаточно быстро, на охлаждении и нагревании результаты измерений воспроизводятся. Во всех трех опытах линия давления насыщенного пара имеет незначительное положительное отклонение

от линии газового расширения. Это отклонение растет с увеличением общего давления. Во всех опытах наблюдается резкий переход от насыщенного пара к ненасыщенному.

Для объяснения результатов опытов и расчета состава газовой фазы (TiCl_3 , TiCl_4 и Ti_2Cl_6) естественнее всего было бы предположить наличие в твердой фазе чистого TiCl_2 и соответственно следующие схемы процессов:



Общее давление, непосредственно измеряемое в опыте, представляет собой сумму парциальных давлений всех компонентов ($p_{\text{общ}} = p_3 + p_4 + p_g$, где p_3 — парциальное давление TiCl_3 ; p_4 — парциальное давление TiCl_4 ; p_g — парциальное давление Ti_2Cl_6).

Предположив, что полное диспропорционирование TiCl_3 идет по схеме (3), можно рассчитать гипотетическую линию газового расширения TiCl_4

$$p^* = \frac{m}{M_4} \cdot \frac{RT}{V},$$

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

Разность $(p^* - p_{\text{общ}}) = \Delta p$ представляет собой $1/2 p_3$, так как уменьшение давления происходит лишь за счет процесса (3).

Однако, имея лишь эти данные, нельзя непосредственно рассчитать все парциальные давления, а следовательно, и термодинамические характеристики процессов (1, 2, 3). Дополнительные данные можно получить, задав наиболее вероятные значения энтропии для процессов (1) и (2).

Процесс распада димера на мономер происходит с увеличением числа газовых молей ($\Delta n = 1$, где n — число газовых молей, участвующих в реакции), и можно предположить, что $\Delta S_1^\circ \approx 30$ э. е.

Процесс (2) идет без изменения числа газовых молей, поэтому энтропию процесса можно принять равной нулю ($\Delta S_2^\circ \approx 0$). По этим данным для двух температур опыта T_1 и T_2 составлена следующая система уравнений:

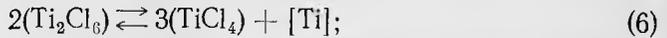
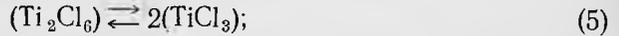
$$\begin{cases} T_2 \lg p'_g - T_1 \lg p'_g = 2T_2 \lg p''_3 - 2T_1 \lg p'_3 - \frac{\Delta S_1^\circ (T_2 - T_1)}{4,575}; \\ T_2 \lg p''_4 - T_1 \lg p'_4 = 2T_2 \lg p'_3 - 2T_1 \lg p'_3 - \frac{\Delta S_1^\circ (T_2 - T_1)}{4,575}; \\ p'_g + p'_4 = p'_{\text{общ}} - p'_3; \\ p''_g + p''_4 p''_{\text{общ}} = p''_3, \end{cases} \quad (4)$$

где p' — парциальные давления компонентов при T_1 ; p'' — парциальные давления компонентов при T_2 .

Однако при использовании приведенных выше значений p_3 , ΔS_1° и ΔS_2° уравнения (4) оказались несовместимыми.

Кроме того, эта схема не может объяснить, почему в области ненасыщенного пара не наблюдается диспропорционирование образовавшегося $TiCl_2$ (согласно предварительным измерениям, давление диспропорционирования $TiCl_2$ достигает 1 атм. при температуре около $700^\circ C$).

Отмеченные несоответствия устраняются, если предположить, что в области ненасыщенного пара в твердой фазе находится металлический титан. В этом случае возможны следующие реакции:



Как и в предыдущем случае, общее давление, измеряемое на опыте, представляет сумму парциальных давлений компонентов $p_{\text{общ}} = p_3 + p_4 + p_g$. Предположив, что диспропорционирование $TiCl_3$ идет по схеме процесса (7), можно рассчитать гипотетическую линию газового расширения $TiCl_4$ по законам идеальных газов

$$p^* = \frac{m}{M_4} \cdot \frac{RT}{V}.$$

Разность $p^* - p_{\text{общ}} = \Delta p$ представляет собой $1/2 p_g$, так как только процесс (6) может объяснить эту разность.

Как и раньше, задавая наиболее вероятную энтропию для процессов (5) и (7), рассчитанную сравнительным методом ($\Delta S_1^\circ \approx 30$ и $\Delta S_2^\circ \approx 34$ э. е.), получаем следующую систему уравнений:

$$\begin{cases} 2T_2 \lg p_3'' - 2T_1 \lg p_3' = \frac{\Delta S_1^\circ (T_2 - T_1)}{4,575} + T_2 \lg p_g'' - T_1 \lg p_g'; \\ 3T_2 \lg p_4'' - 3T_1 \lg p_4' = \frac{2\Delta S_1^\circ (T_2 - T_1)}{4,575} + 2T_2 \lg p_g'' - 2T_1 \lg p_g' - \frac{\Delta S_2^\circ (T_2 - T_1)}{4,575}; \\ p_3' + p_4' = p_{\text{общ}}' - p_g'; \\ p_3'' + p_4'' = p_{\text{общ}}'' - p_g''. \end{cases} \quad (8)$$

Решая эти уравнения, находим парциальные давления компонентов для двух температур и, следовательно, термодинамические характеристики процессов (5), (6) и (7). Опыты 1 и 2 рассчитывались по аналогичной схеме. Для расчета p_4 , p_3 и p_g в точке перехода в ненасыщенный пар использовались результаты опыта 3. Результаты расчета приведены в табл. 2 и 3.

На основании полученных результатов и с использованием литературных данных по энтальпии образования $TiCl_4$ ($-181,6$ ккал/г-моль [10]) и теплоемкости $TiCl_4$ и титана [10] были рассчитаны термодинамические характеристики газообразных $TiCl_3$ и Ti_2Cl_6 :

$$\Delta H_{990}^{\circ}(\text{TiCl}_3) = -120 \text{ ккал/г-моль}, \quad S_{990}^{\circ}(\text{TiCl}_3) = 98 \text{ э. е.};$$

$$\Delta H_{990}^{\circ}(\text{Ti}_2\text{Cl}_6) = -280 \text{ ккал/г-моль}, \quad S_{990}^{\circ}(\text{Ti}_2\text{Cl}_6) = 165 \text{ э. е.}$$

Таблица 2

Состав ненасыщенного пара

$T^{\circ}\text{K}$	$p_{\text{общ}}, \text{ атм}$	$p_4, \text{ атм}$	$p_3, \text{ атм}$	$p_g, \text{ атм}$
О П Ы Т 1				
871*	0,246	0,186	0,013	0,045
1066	0,329	0,246	0,060	0,023
О П Ы Т 2				
890*	0,692	0,530	0,005	0,157
1083	0,895	0,764	0,032	0,099
О П Ы Т 3				
957*	1,511	1,123	0,023	
1083	1,782	1,430	0,070	0,366 0,282

* Точка перехода в ненасыщенный пар.

Таблица 3

Термодинамические характеристики реакций (5), (6), (7)

Процесс	$\Delta S_{990}^{\circ}, \text{ э. е.}$	$\Delta H_{990}^{\circ}, \text{ ккал/г-моль}$				$\lg k = A - B/T$	
		Опыт 1	Опыт 2	Опыт 3	Среднее значение	A	B
5	30	36,0	42,4	41,0	39,8	6,557	8700
6	26	20,8	20,0	20,0	20,3	5,683	4437
7	34	51,2	64,8	62,0	59,3	7,432	12960

Выводы

1. Показано, что имеющиеся литературные данные по испарению и диспропорционированию TiCl_3 и TiCl_2 получены в неравновесных условиях и требуют пересмотра.

2. Установлено, что низшие хлориды титана вплоть до 850°C с кварцем с образованием SiCl_4 не реагируют, что позволило использовать для исследований кварцевую аппаратуру.

3. Установлено, что процесс диспропорционирования твердого TiCl_3 идет очень медленно, для достижения равновесия требуется 100—200 час.

4. Установлено, что пар над TiCl_3 имеет сложный состав. Сделано предположение, что в нем, помимо TiCl_4 и TiCl_3 , присутствуют в значительной концентрации димерные молекулы Ti_2Cl_6 .

5. Приведен расчет термодинамических характеристик реакций диссоциации Ti_2Cl_6 и диспропорционирования $TiCl_3$, Ti_2Cl_6 на твердый титан и $TiCl_4$.

6. Рассчитаны термодинамические характеристики газообразных $TiCl_3$ и Ti_2Cl_6 .

Л и т е р а т у р а

- [1] Я. И. Герасимов, А. Н. Крестовников, А. С. Шахов. Химическая термодинамика в цветной металлургии, Т. 3. М., 1963, [2] D. Altman, M. Farber, D. M. Mason. J. Chem. Phys., 25, 531 (1956). [3] G. B. Skinner, R. A. Ruehrwein. J. Phys. Chem., 59, 113 (1955). [4] B. S. Sanderson, G. E. McWood. J. Phys. Chem., 60, 314 (1956). [5] M. Farber, A. J. Darnell. J. Chem. Phys., 25, 526 (1956). [6] B. S. Sanderson, G. E. McWood. J. Phys. Chem., 60, 316 (1956). [7] H. Schäfer, E. Sibbing. Angew. Chem., 69, 479 (1957). [8] E. H. Hall, J. M. Blocher. J. Phys. Chem., 63, 1525 (1959). [9] Г. И. Новиков, А. В. Суворов. Зав. лаб., 25, 750 (1959). [10] Краткий справочник физико-химических величин. М., 1965.