

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

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НИЗШИХ ХЛОРИДОВ И ОКСИХЛОРИДА ТИТАНА

Несмотря на значительное число работ, посвященных изучению термодинамических свойств хлоридов титана, полученные различными авторами термохимические характеристики процессов, происходящих при нагревании ди- и трихлоридов титана, не являются надежными и часто отличаются между собой на 7—10 ккал/моль и 7—10 э. е. Как уже отмечалось в предшествующем сообщении [1], подобный разброс в данных можно объяснить тем, что в большинстве работ не учитывалось медленное установление равновесных давлений и наличие побочных процессов.

Нами использовался статический метод с кварцевым мембранным нульманометром, позволяющий выдерживать исследуемое вещество при определенной температуре в течение нескольких суток до достижения равновесия. Кроме того, большое внимание было уделено чистоте постановки эксперимента, что позволило в большинстве случаев избежать побочных процессов или учесть их.

Таблица 1

Термодинамические характеристики изученных реакций

№ п.п.	Реакции	ΔH_T° , ккал	ΔS_T° , э.е.	T, °К
1	$[\text{TiCl}_3] \rightleftharpoons (\text{TiCl}_3)$	42,2	41,2	850
2	$2[\text{TiCl}_3] \rightleftharpoons (\text{Ti}_2\text{Cl}_6)$	54,7	54,0	850
3	$2[\text{TiCl}_3] \rightleftharpoons [\text{TiCl}_2] + (\text{TiCl}_4)$	36,2	41,0	850
4	$(\text{Ti}_2\text{Cl}_6) \rightleftharpoons 2(\text{TiCl}_3)$	29,7	28,1	1000
5	$[\text{TiCl}_2] + (\text{TiCl}_4) \rightleftharpoons 2(\text{TiCl}_3)$	48,3	41,3	850
6	$\frac{19}{8}[\text{TiCl}_2] + \frac{3}{8}[\text{SiO}_2] \rightleftharpoons \frac{3}{4}[\text{TiOCl}] + \frac{1}{8}[\text{Ti}_5\text{Si}_3] + [\text{TiCl}_4]$	33,8	36,1	900
7	$\frac{27}{16}[\text{TiCl}_2] + \frac{3}{16}[\text{SiO}_2] \rightleftharpoons \frac{3}{8}[\text{TiOCl}] + \frac{1}{16}[\text{Ti}_5\text{Si}_3] + (\text{TiCl}_3)$	41,1	38,7	900
8	$\frac{27}{8}[\text{TiCl}_2] + \frac{3}{8}[\text{SiO}_2] \rightleftharpoons \frac{3}{4}\text{TiOCl} + \frac{1}{8}[\text{Ti}_5\text{Si}_3] + (\text{Ti}_2\text{Cl}_6)$	52,4	49,2	900
9	$3[\text{TiCl}_2] \rightleftharpoons [\text{Ti}] + 2(\text{TiCl}_3)$	93,7	69,0	1150
10	$3[\text{TiCl}_2] \rightleftharpoons [\text{Ti}] + (\text{Ti}_2\text{Cl}_6)$	64,7	41,5	1150
11	$2[\text{TiCl}_2] \rightleftharpoons [\text{Ti}] + (\text{TiCl}_4)$	48,2	30,4	1150
12	$4[\text{TiOCl}] + [\text{TiO}_2] \rightleftharpoons 2(\text{Ti}_2\text{O}_3) + \text{TiCl}_4$	33,7	34,3	860
13	$3[\text{TiOCl}] \rightleftharpoons [\text{Ti}_2\text{O}_3] + (\text{TiCl}_3)$	47,7	38,1	1020
14	$6[\text{TiOCl}] \rightleftharpoons 2(\text{Ti}_2\text{O}_3) + (\text{Ti}_2\text{Cl}_6)$	65,7	46,9	1020
15	$4[\text{TiOCl}] + \frac{1}{9}[\text{SiO}_2] \rightleftharpoons \frac{38}{27}[\text{Ti}_2\text{O}_3] + \frac{1}{27}[\text{Ti}_5\text{Si}_3] + (\text{TiCl}_4)$	44,9	39,8	1020

Полученные нами термодинамические характеристики различных реакций с участием хлоридов титана и $TiOCl$ кратко суммированы в табл. 1. Термодинамические характеристики были пересчитаны к стандартным условиям ($298^\circ K$) с помощью имеющихся или оцененных данных по теплоемкости компонентов. При этом предполагалось, что Δc_p реакций в интересующем нас температурном интервале постоянны. Эти данные приведены в табл. 2, там же даны использованные при расчете средние значения Δc_p .

Таблица 2

Стандартные термодинамические характеристики изученных реакций

№ п.п.	Реакция	Δc_p , кал/моль·град	ΔH_{298}° , ккал	ΔS_{298}° , э. е.
1	$[SiCl_3] \rightleftharpoons [TiCl_3]$	— 6	45,5	47,5
2	$2[TiCl_3] \rightleftharpoons [Ti_2Cl_6]$	— 8	59,1	62,4
3	$2[TiCl_3] \rightleftharpoons [TiCl_2] + (TiCl_4)$	— 7	40,0	48,8
4	$[Ti_2Cl_6] \rightleftharpoons 2(TiCl_3)$	— 4	32,5	32,9
5	$[TiCl_2] + (TiCl_4) \rightleftharpoons 2(TiCl_3)$	— 5	51,0	46,5
6	$\frac{19}{8}[TiCl_2] + \frac{3}{8}[SiO_2] \rightleftharpoons$ $\rightleftharpoons \frac{3}{4}[TiOCl] + \frac{1}{8}[Ti_5Si_3] + (TiCl_4)$	— 4	36,2	40,5
7	$\frac{27}{16}[TiCl_2] + \frac{3}{16}[SiO_2] \rightleftharpoons$ $\rightleftharpoons \frac{3}{8}[TiOCl] + \frac{1}{16}[Ti_5Si_3] + (TiCl_3)$	— 4	43,5	43,1
8	$\frac{27}{8}[TiCl_2] + \frac{3}{8}[SiO_2] \rightleftharpoons$ $\rightleftharpoons \frac{3}{4}[TiOCl] + \frac{1}{8}[Ti_5Si_3] + (Ti_2Cl_6)$	— 5	55,4	54,7
9	$3[TiCl_2] \rightleftharpoons [Ti] + 2(TiCl_3)$	— 11	103,1	83,8
10	$3[TiCl_2] \rightleftharpoons [Ti] + (Ti_2Cl_6)$	— 7	70,6	50,9
11	$2[TiCl_2] \rightleftharpoons [Ti] + (TiCl_4)$	— 6	53,3	38,5
12	$4[TiOCl] + [TiO_3] \rightleftharpoons 2[Ti_2O_3] + (TiCl_4)$	— 4	35,9	48,5
13	$3[TiOCl] \rightleftharpoons [Ti_2O_3] + (TiCl_3)$	— 6	52,0	45,5
14	$6[TiOCl] \rightleftharpoons 2[Ti_2O_3] + (Ti_2Cl_6)$	— 8	71,5	56,7
15	$4[TiOCl] + \frac{1}{9}[SiO_2] \rightleftharpoons$ $\rightleftharpoons \frac{38}{27}[Ti_2O_3] + \frac{1}{27}[Ti_5Si_3] + (TiCl_4)$	— 6	49,2	47,2

Полученное нами значение ΔH_{298}° реакции (3) (см. табл. 2), равное 40,0 ккал/моль, хорошо согласуется с рассчитанным по табличным данным (использованные при расчетах стандартные термодинамические характеристики некоторых соединений приведены в табл. 3). Найденное значение ΔS_{298}° этой реакции существенно превышает энтропию реакции диспропорционирования $[TiCl_3]$, полученную в предшествующих работах [3], и позволяет рассчитать энтропию твердого $TiCl_3$: $S_{298}^\circ [TiCl_3] = 31,0$ э. е. Эта величина заметно ниже рекомендованного в некоторых справочниках [2, 4] значения 34,4 э. е. Вместе с тем она хорошо согласуется с величиной 30,5 э. е., рассчитанной по методу Латимера [11], и с величиной 31,1 э. е., полученной в работе [12].

Приведенные в табл. 1 характеристики реакций (1) и (2) дают возможность рассчитать стандартные термодинамические характеристики газообразных $TiCl_3$ и Ti_2Cl_6 :

$$\Delta H_{298}^\circ(TiCl_3) = -125,2 \text{ ккал/моль}; S_{298}^\circ(TiCl_3) = 78,5 \text{ э. е.};$$

Таблица 3

Характеристики веществ, использованные при термодинамических расчетах

Вещество	ΔH_{298}° , ккал/моль	Литературный источник	S_{298}° , э.е.	Литературный источник	C_p 600к, кал/моль \times \times град.	Литера- турный источник
[TiCl ₂]	120,6	2	25,9	3	18,5	4
[TiCl ₃]	170,7	2	—	—	25,1	4
(TiCl ₄)	181,6	2	84,4	2	24,7	5
[Ti]	—	—	7,2	2	6,7	5
[Ti ₂ O ₃]	362,8	2	38,8	2	32,7	4
[TiO ₂] _{анатаз}	218,1	6	11,9	2	16,4	4
[TiOCl]	—	—	—	—	19,3	*
(TiCl ₃)	—	—	—	—	19	9
(Ti ₂ Cl ₆)	—	—	—	—	42	**
[SiO ₂] _{стекл}	217,5	10	11,2	2	15,0	5
[Ti ₅ Si ₃]	138	14	—	—	54,2	8

 * Рассчитано по методу аддитивности на основании c_p [Ti₂O₃] и [TiCl₃].

 ** Рассчитано по значениям Δc_p диссоциации димерных молекул Ti₂Cl₆ на мономерные, принятым по аналогии с Al₂Cl₆, 4 кал/моль-град.

$$\Delta H_{298}^{\circ}(\text{Ti}_2\text{Cl}_6) = -282,3 \text{ ккал/моль}; S_{298}^{\circ}(\text{Ti}_2\text{Cl}_6) = 124,4 \text{ э. е.}$$

Найденное значение S_{298}° (TiCl₃) на 3—4 э. е. превышает рекомендованное в справочной литературе [6] и приближается к энтропии газообразного TiCl₄ (84,4 э. е.). Однако, судя по имеющимся весьма немногочисленным литературным данным, это обстоятельство является, по-видимому, скорее правилом, чем исключением, и значения энтропии многоатомных молекул галогенидов мало изменяются при изменении числа атомов галогена.

Например:

$$S_{298}^{\circ}(\text{CCl}_4) = 74,1 \text{ э. е.}; S_{298}^{\circ}(\text{CCl}_3) = 71,7 \text{ э. е.}; \quad [8]$$

$$S_{298}^{\circ}(\text{SiCl}_4) = 79,0 \text{ э. е.}; S_{298}^{\circ}(\text{SiCl}_3) = 75,6 \text{ э. е.}; \quad [8]$$

$$S_{298}^{\circ}(\text{SF}_6) = 69,7 \text{ э. е.}; S_{298}^{\circ}(\text{SF}_4) = 69,3 \text{ э. е.}; \quad [9]$$

$$S_{298}^{\circ}(\text{PCl}_5) = 77,6 \text{ э. е.}; S_{298}^{\circ}(\text{PCl}_3) = 74,5 \text{ э. е.}; \quad [2]$$

$$S_{298}^{\circ}(\text{PF}_5) = 68,9 \text{ э. е.}; S_{298}^{\circ}(\text{PF}_3) = 65,2 \text{ э. е.} \quad [8]$$

Характеристики реакций с участием TiOCl позволяют определить стандартные термодинамические характеристики TiOCl, причем наиболее точные значения могут быть получены из реакции (12), так как в ней участвуют вещества, для которых термодинамические характеристики определены достаточно надежно:

$$\Delta H_{298}^{\circ}[\text{TiOCl}] = -181,2 \text{ ккал/моль},$$

$$S_{298}^{\circ}[\text{TiOCl}] = 17,9 \text{ э. е.}$$

На основании результатов исследования приведенных в табл. 1 и 2, реакций (6—8) могут быть рассчитаны стандартные термодинамические характеристики Ti₅Si₃. Правда, такой способ имеет существенный недостаток — в уравнения реакций (6—8) входит небольшое число г-молей Ti₅Si₃, так что точность такого определения не может быть большой. Однако такой расчет в какой-то степени оправдан тем обстоятельством,

что калориметрическое определение ΔH_{298}° $[\text{Ti}_5\text{Si}_3]$ связано с серьезными трудностями и его точность очень невелика, составляя, по оценке авторов [7] и [15], $\pm 8-12$ ккал/моль. Величина энтропии Ti_5Si_3 вообще неизвестна.

Таблица 4

Расчет стандартных термодинамических характеристик Ti_5Si_3 по реакциям (6—8)

Реакция	$-\Delta H_{298}^{\circ}$, ккал/моль	S_{298}° , э. е.
6	134,4	67,2
7	142,4	59,2
8	140,0	68,0
Среднее	139 ± 4	65 ± 4

Результаты расчета приведены в табл. 4. Полученные по трем различным реакциям данные согласуются между собой даже лучше, чем этого можно было бы ожидать на основании ориентировочных оценок ($\pm 10-15$ ккал/моль, $\pm 10-15$ э. е.).

В табл. 5 приведены полученные значения стандартных термодинамических характеристик изученных соединений титана. Там же для сравнения даны имеющиеся литературные данные.

Таблица 5

Стандартные термодинамические характеристики изученных соединений титана

Соединение	$-\Delta H_{298}^{\circ}$, ккал/моль [2, 6, 7, 15]	$-\Delta H_{298}^{\circ}$, ккал/моль данная работа	S_{298}° , э. е. [2, 6, 12]	S_{298}° , э. е., данная работа
$[\text{TiCl}_3]$	170,7	—	30,5—34,4	31,0
(TiCl_3)	128,0—131,5	125,2	73,8—74,9	78,5
(Ti_2Cl_6)	—	282,3	—	124,4
$[\text{TiOCl}]$	182	181,2	17,5	17,9
$[\text{Ti}_5\text{Si}_3]$	138—147	139	—	65

Выводы

1. По экспериментальным данным рассчитаны термодинамические характеристики 15 изученных реакций с участием низших хлоридов и оксихлорида титана.

2. Рассчитаны стандартные термодинамические характеристики твердого и газообразного трихлорида, оксихлорида и силицида титана.

Литература

- [1] Л. Д. Поляченко, Г. И. Новиков. „Общая и прикладная химия“, 2, 126 (1970). [2] Справочник химика, 2-е изд., т. 1. Л.—М., 1963. [3] Н. Hartmann, G. Rinck. Z. Phys. Chem., 11, 213 (1957). [4] У. Д. Верятин, В. П. Машурев, Н. Г. Рябцев, В. И. Тарасов, Б. В. Rogozkin, И. В. Коробов. Термодинамические свойства неорганических веществ. М., 1965. [5] Краткий справочник физико-химических величин, 5-е изд. Л., 1967. [6] М. Х. Карапетьянц, М. Л. Карапетьянц. Таблицы некоторых термодинамических свойств различных веществ. М., 1961. [7] Ю. М. Голутвин. ЖФХ, 30, 2251 (1956). [8] Ю. М. Голутвин. ЖФХ, 33, 1798 (1959). [9] D. Altman, M. Farber, D. M. Mason. J. Chem. Phys., 25, 531 (1956). [10] S. S. Wise, J. L. Margrave, H. M. Feder, W. N. Hubbard. J. Phys. Chem., 66, 381 (1962). [11] В. М. Латимер. Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах. М., 1954. [12] G. B. Skinner, R. A. Rutherford. J. Phys. Chem., 59, 113 (1955). [13] Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Т. 2. М., 1962. [14] Термические константы веществ В. 2. М., 1966. [15] D. A. Robins, J. Jenkins. Acta metallurg, 3, 598 (1955).