ОБЩАЯ И ПРИКЛАДНАЯ ХИМИЯ. ВЫПУСК 5

МИНСК 1972

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

$$[TiO_2] + [TiCl_2] \rightleftarrows 2[TiOCl] \qquad (1)$$

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 $TiCl_4$:

$$2[TiCl_3] \rightleftarrows [TiCl_2] + (TiCl_4), \qquad (2)$$

$$2[TiCl_3] + [TiO_2] \rightleftarrows 2[TiOCl] + (TiCl_4), \qquad (3)$$

$$4[TiOCl] + [TiO_2] \rightleftarrows 2[Ti_2O_3] + (TiCl_4). \qquad (4)$$

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, Å	I/I_0, %	*d*, 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

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

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. Сгругач 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 : ΔH°_{298}[TiOCl] = = —181,2±1 ккал/моль, S°_{298}[TiOCl]=17,9±1 э. е. Они практически совпадают с предложенными Шэфером [2] на основании приближенных расчетов.

Таблица 2

Термодинамические характеристики изученных процессов

Реакции	ΔH^0_T, ккал	ΔS^0_T, э. е.	Средняя температура, °К	Δc_p, кал/моль·град	ΔH^0_{298}, ккал	ΔS^0_{298}, э. е.
4	33,7±0,2	34,3±0,2	860	—4	35,9±0,7	38,5±1,2
6	44,9±0,3	39,8±0,2	1020	—6	49,2±1,0	47,2±1,5
7	47,7±0,8	38,1±0,6	1020	—6	52,0±1,5	45,5±1,9
8	65,7±1,0	46,9±1,0	1020	—8	71,5±1,7	56,7±2,3

Опыты показали, что практически полное удаление TiO_2 может быть достигнуто только в результате длительного прогрева вещества при температуре 750—800°С 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°С. 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:

$$4[TiOCl] + \frac{1}{9}[SiO_2] \rightleftarrows \frac{38}{27}[Ti_2O_3] + \frac{1}{27}[Ti_5Si_3] + (TiCl_4), \quad (6)$$

$$3[TiOCl] \rightleftarrows [Ti_2O_3] + (TiCl_3), \quad (7)$$

$$6[TiOCl] \rightleftarrows 2[Ti_2O_3] + (Ti_2Cl_6). \quad (8)$$

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

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

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

3 Зак. 875

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

$$[TiOCl] \rightleftarrows \frac{1}{3}[Ti_2O_3] + \frac{1}{3}[TiCl_3], \qquad (10)$$

$$\Delta G^\circ = 3\,400 + 1{,}3T.$$

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.

Литература

[1] *В. И. Бородин.* Канд. дисс. Запорожье, 1967. [2] *H. Schäfer, F. Wartenpfuhl, E. Weise.* Z. anorg. allgem. Chem., 295, 268, (1958). [3] *H. Schäfer, F. Wartenpfuhl, 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.