

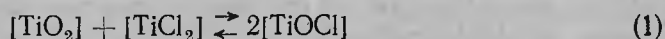
*Л. Д. ПОЛЯЧЕНОК, Г. И. НОВИКОВ, О. Г. ПОЛЯЧЕНОК*

### ПОЛУЧЕНИЕ И ТЕРМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ $TiOCl$

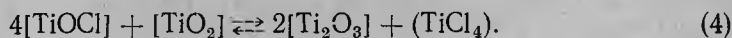
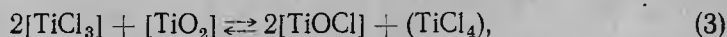
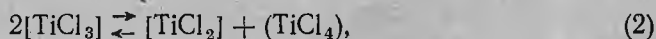
Сведения о низшем оксихлориде титана  $TiOCl$  весьма немногочисленны. Кроме самых первых указаний на существование  $TiOCl$ , относящихся еще к концу прошлого века, известны лишь три работы [1—3], авторы которых исследовали свойства и условия синтеза этого соединения. Ниже приведены результаты тензиметрического 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



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  $TiCl_4$ :



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	
$d, \text{Å}$	$I/I_0, \%$	$d, \text{Å}$	$I/I_0, \%$
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  $635^\circ C$  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

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

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  $\Delta H_{298}^\circ$  и  $S_{298}^\circ$  Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> (анатаз) и TiCl<sub>4</sub>: 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:  $\Delta H_{298}^\circ[\text{TiOCl}] = -181,2 \pm 1$  ккал/моль,  $S_{298}^\circ[\text{TiOCl}] = 17,9 \pm 1$  э. е. Они практически совпадают с предложенными Шэфером [2] на основании приближенных расчетов.

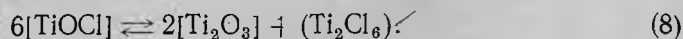
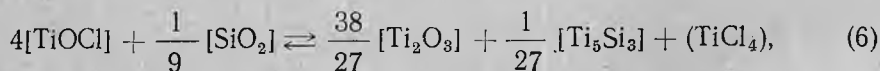
Таблица 2

## Термодинамические характеристики изученных процессов

Реакции	$\Delta H_T^\circ$ , ккал	$\Delta S_T^\circ$ , э. е.	Средняя температура, °K	$\Delta c_p$ , кал/моль·град	$\Delta H_{298}^\circ$ , ккал	$\Delta S_{298}^\circ$ , 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<sub>2</sub> может быть достигнуто только в результате длительного прогрева вещества при температуре 750—800°C с удалением образующегося TiCl<sub>4</sub> 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°C. После вымораживания TiCl<sub>4</sub> жидким азотом ампулу вскрывали и остаток исследовали рентгенографическим методом. Результаты, приведенные в табл. 1, свидетельствуют, что основной твердый продукт разложения TiOCl — Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. 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:

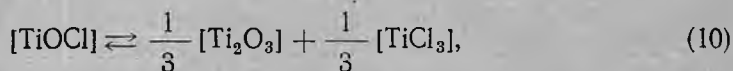


Результаты обработки полученных данных для общего давления пара над TiOCl в присутствии SiO<sub>2</sub>

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

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

Полученные значения термодинамических характеристик  $\text{TiOCl}$  дают возможность рассмотреть процесс его диспропорционирования в твердой фазе:



$$\Delta G^\circ = 3400 + 1,3T.$$

Таким образом,  $\text{TiOCl}$  оказывается термически устойчивым по отношению к разложению на твердые окисел и хлорид. Его разложение возможно при достаточно высокой температуре лишь вследствие образования газообразных продуктов.

#### Л и т е р а т у р а

[1] В. И. Бородин. Канд. дисс. Запорожье, 1967. [2] H. Schäfer, F. Wartenpfehl, E. Weise. *Z. anorg. allgem. Chem.*, 295, 268, (1958). [3] H. Schäfer, F. Wartenpfehl, E. Weise. *Angew. Chem.*, 69, 479 (1957). [4] Справочник химика, 2-е изд., т. 1. Л.—М., 1962. [5] М. Х. Карпетьянц, М. Л. Карпетьянц. Таблицы некоторых термодинамических свойств различных веществ. М., 1961.