

- 1973р. Р.В. Чернов, О.П. Перепелица, Б.С. Хоменко.
Фтортитанати тривалентного титану з натрієм і калієм.
- 1973г. Р.В. Чернов, А.П. Перепелица, Б.С. Хоменко.
Фтортитанаты трехвалентного титана с натрием и калием.
- 1973у. R. V. Chernov, A. P. Perepelytsya, B. S. Homenko.
Flurtitanates of trivalent titanium with natrium and kalium.

Методами термічного рентгенофазного аналізу досліджені системи NaF-TiF₃ і KF-TiF₃, встановлено утворення сполук Na₃Ti₂F₆ зі структурою криоліту і Na₃Ti₂F₉, K₃TiF₆, K₂TiF₅ і K₂Ti₂F₉, одержана сполука Na₂K₂TiF₆ зі структурою ельпасоліту, $a = 8,368 \text{ \AA}$.

Методами термического и рентгенофазового анализа исследованы системы NaF-TiF₃ и KF-TiF₃, установлено образование соединений Na₃Ti₂F₆ со структурой криолита и Na₃Ti₂F₉, K₃TiF₆, K₂TiF₅ и K₂Ti₂F₉, получено соединение Na₂K₂TiF₆ со структурой эльпасолита, $a = 8,368 \text{ \AA}$.

System NaF-TiF₃ and KF-TiF₃ are investigated by methods thermal and X-ray analysis, formation of compounds Na₃Ti₂F₆ with structure of creolyte and Na₃Ti₂F₉, K₃TiF₆, K₂TiF₅ and K₂Ti₂F₉ are established, compound Na₂K₂TiF₆ with structure of elpasolyte, $a = 8,368 \text{ \AA}$ is prepared.

Ключові слова: термічний аналіз, рентгенофазовий аналіз, система NaF-TiF₃, KF-TiF₃, плавлення, сполуки.

Ключевые слова: термический анализ, рентгенофазовый анализ, система NaF-TiF₃, KF-TiF₃, плавление, соединение.

Key words: thermal analysis, X-ray analysis, system NaF-TiF₃, KF-TiF₃, melting, compounds.

ФТОРТИТАНАТИ ТРИВАЛЕНТНОГО ТИТАНУ З НАТРІЄМ І КАЛІЄМ

Р. В. Чернов, О. П. Перепелиця, Б. С. Хоменко

Електроліз йонних розплавів галогенідів лужних металів, які містять розчинні сполуки титану, супроводиться утворенням проміжних, сполук TiF_3 , TiF_2 , які при надмірі фтор-йонів утворюють комплекси TiF_6^{3-} , TiF_4^{2-} і інші [1-3].

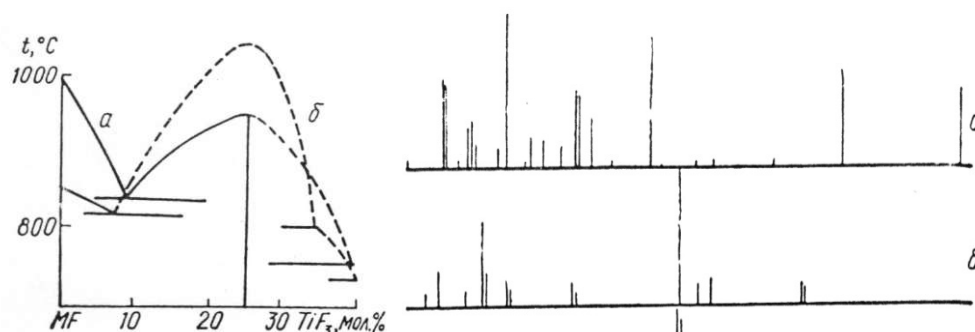


Рис. 1. Діаграми плавкості систем $NaF-TiF_3$ (а) і $KF-TiF_3$ (б).

Рис. 2. Штрих-рентгенограми Na_3TiF_6 (а), $Na_3Ti_2F_9$ (б), K_3TiF_6 (в), K_2TiF_5 (г) і $K_3Ti_2P_9$ (д).

1,5 2,0 2,5 3,0 3,5 4,0 4,5 d,кλ

Фізико-хімічні властивості солей M_2TiF_6 , M_3TiCl_6 , $TiCl_3$, $TiBr_3$, M_3TiBr_6 , а також діаграми плавкості з їх участю вивчено досить повно [4-9]. З розплавів, які містять TiF_3 , у літературі описано лише системи M_2F-TiF_3 [10-11]. Враховуючи це, ми досліджували системи $NaF-TiF_3$ і $KF-TiF_3$ методом термічного і рентгенофазового аналізу. В експерименті користувалися не простим фторидом титану-3, одержати який досить складно [12], а його комплексними сполуками з фторидами лужних металів: M_3TiF_6 [13] або $M_3Ti_2F_9$. Одержані солі піддавали хімічному аналізу [14]. Як правило, вміст основної речовини складав більше 97,7%. Фториди натрію і калію після попереднього очищення переплавляли у платиновій чашці. Діаграму плавкості системи $NaF-TiF_3$ до 40 мол.% TiF_3 вивчали диференціально-термічним методом. Розплави для вимірювань готували сплавленням обчислених кількостей NaF і Na_3TiF_6 або $Na_3Ti_2F_9$. Зміну температури записували на багатокрапковому потенціометрі ЕПП-09-МЗ. Температуру перетворень вимірювали платиновою термопарою, гарячий спай якої перебував безпосередньо у розплаві, а холодний – при 0° . Розплав (2 г) перебував у графітовому тиглі, над яким постійно підтримували атмосферу очищеного аргону. Теплові ефекти визначали по кривих охолодження. Швидкість охолодження не перевищувала 10 град/хв. Рентгенофазовий аналіз захолодих сплавів провадили установкою УРС-50-ИМ на мідному випромінюванні.

На рис. 1, *a* показано діаграму плавлення системи NaF-TiF₃. У вивченому інтервалі концентрацій TiF₃ знайдено утворення сполуки Na₃TiF₆, яскраво-фіолетового кольору, яка плавиться конгруентно при 947°, і сполуки Na₃Ti₂F₉, темно-коричневого кольору, яка плавиться інконгруентно при 750°. Евтектику розміщено при 8 мол.% TiF₃ з т.пл. 830°.

Рентгенофазовому аналізу піддавали зразки із вмістом 6,3; 25; 28,7; 33,3; 36,3; 40 мол.% TiF₃. Останні чотири проби готували спіканням Na₃TiF₆ і Na₃Ti₂F₉ при 700—730° протягом чотирьох год. Тоді суміші розплавляли, і захолили проби піддавали аналізу. Встановлено, що індивідуальними фазами є зразки із вмістом 25 і 40 мол.% TiF₃ (рис. 2, *a* і *б*), які являють собою Na₃TiF₆ і Na₃Ti₂F₉. Сіль Na₃TiF₆ кристалізується у моноклінній сингонії та ізоструктурна криоліту.

Na ₃ TiF ₆		Na ₃ Ti ₂ F ₉		K ₃ TiF ₆		K ₂ TiF ₅		K ₃ Ti ₂ F ₉		NaK ₂ TiF ₆	
<i>I/I</i> ₀	<i>d</i> , кХ	<i>I/I</i> ₀	<i>d</i> , кХ	<i>I/I</i> ₀	<i>d</i> , кХ	<i>I/I</i> ₀	<i>d</i> , кХ	<i>I/I</i> ₀	<i>d</i> , кХ	<i>I/I</i> ₀	<i>d</i> , кХ
45	4,673	5	6,108	26	4,390	33	5,776	6	6,519	21	4,594
68	3,972	15	5,405	16	4,349	8	3,381	8	6,325	100	2,876
6	3,507	25	5,155	6	3,349	96	3,220	11	6,176	39	2,418
87	2,837	14	3,801	70	3,080	100	2,892	17	6,033	89	2,097
28	2,495	17	3,723	100	3,025	8	2,738	18	5,490	34	1,710
45	2,416	3	3,548	11	2,488	12	2,576	18	5,376	35	1,480
52	2,392	10	3,186	13	2,443	7	2,462	58	5,129	12	1,324
9	2,309	98	3,038	11	2,398	6	2,408	2	4,427	6	1,209
18	2,202	3	2,656	13	2,356	30	2,221	3	4,238	11	1,119
17	2,141	4	2,569	16	2,269	16	2,173	3	3,929	7	0,987
100	1,983	4	2,535	9	2,235	15	1,933	15	3,734		
10	1,941	4	2,447	60	2,183	37	1,791	5	3,552		
17	1,807	8	2,404	9	2,102	3	1,689	13	3,177		
25	1,790	23	2,250	11	1,988	11	1,658	15	3,112		
21	1,766	4	2,222	32	1,771	8	1,609	100	3,091		
53	1,647	111	2,044	12	1,738	2	1,447	2	2,755		
51	1,617	13	2,023	9	1,679			4	2,644		
48	1,610	8	1,986	4	1,659			8	2,565		
		2	1,925	5	1,625			4	2,535		
		40	1,543	66	1,543			8	2,404		
		34	1,852	16	1,514			10	2,389		
		2	1,793					10	2,243		
		3	1,762					3	2,118		
		2	1,749					12	2,039		
		6	1,678					9	2,021		

Діаграма плавкості системи KF-TiF₃ характеризується наявністю евтектики при 7,5 мол.% TiF₃ з т. пл. 815°, сполуки K₃TiF₆, яка плавиться конгруентно при 1048° та двох солей K₂TiF₅ і K₃Ti₂F₉, темно-коричневого кольору, стійкі нижче 800 і 730° відповідно. Встановити положення лінії ліквідусу у цій системі нам вдалось лише до 8 мол.% TiF₃. Для решти сумішей чітких даних про температури початку кристалізації не одержано, хоч евтектична точка і перітектичні перетворення фіксуються досить чітко. Тому лінію ліквідусу показано орієнтовно. Температуру плавлення K₃TiF₆ визначали візуально-політермічним методом як середнє значення з трьох дослідів, яке виявилось рівним 1048°.

Рентгенофазовому аналізу піддавали проби із вмістом TiF₃ 12,6; 2

28,3; 32,5; 36,1 і 40 мол.%. У пробах із вмістом 32,5 і 36,1 мол.% Ті знайдено лінії нової фази, які можуть належати K_2TiF_5 [15]. Проби вмістом 25 і 40 мол.% TiF_3 є індивідуальними фазами. K_3TiF_6 , як K_3AlF_6 , відноситься до тетрагональної сингонії; структурного типу солі K_2TiF_5 і $K_3Ti_2F_9$ поки що не встановили.

Солі Na_3TiF_6 і K_3TiF_6 утворюють у твердій фазі (при спіканні) сполуку NaK_2TiF_6 [13], яка кристалізується у кубічній сингонії по типу ельпасоліту [16] з параметрами ґратки $a = 8,368$ А. NaK_2TiF_6 за нашими даними плавиться при 914° . У табл. подано інтенсивності ліній і міжплощинні віддалі одержаних нами сполук.

Таким чином, встановлено, що фторид титану-3 утворює з фторидами натрію і калію кілька сполук. Зіставлення одержаних результатів даними дослідження складу і властивостей продуктів електролітичних ванн титанового виробництва показує, що однією з основних причин нагромадження сольової маси у катодному продукті є кристалізація комплексних фторидів титану нижчої валентності.

ЛІТЕРАТУРА

1. I. Wurm, L. Gravel, R. Potvin, J. Electrochem. Soc., 104, 201 (1957).
2. М. Смиронов, Л. А. Циовкина, Изв. СО АН СССР, № 10, 74 (1959).
3. P. Drossbach, E. Rossberger, Z. Electrochem., 60, 470 (1956).
4. Делимарский, Р. В. Чернов, Укр. хим. ж., 32, 25 (1966).
5. Р. В. Чернов, И. М. Ермоленко, Ж. неорг. х., 15, 1962 (1970).
6. Р. В. Чернов, А. П. Низов, И. М. Ермоленко, Ж. неорг. х., 15, 5 (1970).
7. Р. В. Чернов, Автореф. дис., ЮНХ АН УРСР, К., 1963.
8. С. А. Щукарев, И. В. Васильева, Д. В. Корольков, Ж. неорг. 9, 1810 (1964).
9. С. А. Щукарев, И. В. Васильева, Д. В. Корольков, Ж. неорг. 9, 1933 (1963).
10. J. Raves, M. Vassiliadis, P. Hagenmuler, C. r., C 268, 1876 (1969).
11. J. Raves, M. Vassiliadis, C. r., C 270, 219 (1970).
12. P. Ehrlich, G. Pietzka, Z. anorg. Ch., 275, 121 (1954).
13. N. Bright, J. Wurm, Canad. J. Chem., 36, 615 (1958).
14. А. П. Крешков, Основы аналитической химии, «Химия», М., 1965, стор. 248.
15. Окада, Кавинэ, Хасико, Кето дайгаку кагаку кэнкюсе ихо, 9, 25 (1956), (РЖХим., № 9, реф № 30137, 1957).
16. В. Ф. Чухров, Минералы (справочник), т. 2, вип. 1, Вид-во АН СРСР, М., 1960, стор. 30.

Інститут загальної і неорганічної хімії
АН УРСР

Надійшло до редакції
15 листопада 1971

Надійшла _____ 2013р. Р.В. Чернов, О.П. Перепелица, Б.С. Хоменко.
Український хімічний журнал. 1973. Т. 49. № 9. с. 874-876.

Р.В. Чернов, А.П. Перепелица, Б.С. Хоменко.