

Н. Е. ФИЛОНЕНКО, В. И. КУДРЯВЦЕВ и И. В. ЛАВРОВ

ОКИСЛЫ ТИТАНА В ИНТЕРВАЛЕ $TiO_2 - Ti_2O_3$

(Представлено академиком Д. С. Белянкиным 20 VII 1952)

А. А. Русаков и Г. С. Жданов (1) в результате рентгеноструктурного исследования аносовита установили, что он кристаллизуется в ромбической системе с постоянными: $a = 3,74 \text{ \AA}$, $b = 9,466 \text{ \AA}$ и $c = 9,715 \text{ \AA}$. На основе химического анализа, к сожалению не приведенного в статье авторов, и приближенных значений плотности они приписали аносовиту формулу Ti_3O_5 .

Д. С. Белянкин и В. В. Лапин (2), на основе детального химико-минералогического, дополненного рентгеноскопией, анализа аносовита, выделенного из высокотитанистых шлаков, пришли к заключению о том, что преобладающая роль в составе аносовита принадлежит $(Mg, Fe, Mn)O \cdot 2TiO_2$ или твердому раствору в нем TiO_2 .

Таким образом, вопрос о существовании Ti_3O_5 в качестве самостоятельного соединения остается до настоящего времени не выясненным. Как известно, сделанная в этом направлении попытка Эрлиха (3) не увенчалась успехом. Ему не удалось с помощью рентгеновского анализа установить фазовый состав окислов титана в интервале $TiO_2 - Ti_2O_3$.

Мы в своей работе попытались заполнить этот пробел. Исходным материалом для синтеза низших окислов титана служила двуокись титана химического состава: TiO_2 98,70%, SiO_2 0,59%, Al_2O_3 0,45%, Fe_2O_3 0,08%, CaO 0,21%, MgO 0,10%, сумма 100,13%.

Синтез осуществлялся в индукционной печи. Двуокись титана в виде запресованного цилиндрика ($h = 20$ мм, $d = 20$ мм) помещалась непосредственно в угольный тигель, служивший сопротивлением печи, и нагревалась до 1600—1680°. Затем температура снижалась и образцы выдерживались в течение 30 мин. при 1500—1600°.

Образцы 4, 5 и 10, нагретые до 1600° и подвергнутые выдержке при 1500°, имели форму слегка оплавленных цилиндриков размером $h = 12-13$ мм и $d = 13-15$ мм. Внешний слой их имел черный цвет с коричневатым оттенком, полуметаллический блеск и зернистое строение. Он легко отделялся от основной плотной массы, имевшей в изломе синевато-черный цвет и стеклянный блеск.

При исследовании полированных шлифов образцов в отраженном свете обнаруживалась одинаковая их микроструктура. Центральная часть цилиндриков была сложена светлосерой кристаллической фазой с умеренной отражательной способностью. Зерна ее настолько плотно примыкали друг к другу, что различить их границы почти не удавалось. Между зернами светлосерой фазы наблюдались небольшие неправильной формы участки стекла темносерого цвета и округлые поры (черные), в которых обнаруживались иногда белые зерна с высокой отражательной способностью (см. микрофотографию на рис. 1). К периферии цилиндриков окраска светлосерой фазы приобретала постепенно все более интенсивный синеватый оттенок.

Края цилиндриков были сложены розоватыми зернами, разбитыми на части трещинами спайности по призме или боковому и переднему пинакоидам. Отражательная способность их была выше таковой светлосерой фазы, а рельеф был несколько ниже рельефа последней. На микрофотографии (см. рис. 2) представлен контакт между синевато-серой (серая) и розовой (белая) фазами.

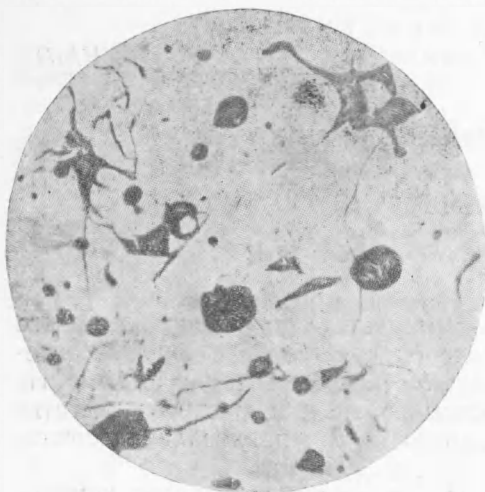


Рис. 1. Микрофотография светлосерой фазы. Отраженный свет. $\times 150$

на хрупкие зерна черного цвета с коричневатым оттенком. В полированных шлифах обнаруживались кристаллы неправильной формы розоватого цвета с характерной пинакоидальной спайностью. В кристаллах наблюдались включения синевато-серой фазы (5—10%) и стекла (см. микрофотографию на рис. 3).

Синтезированные образцы тонко измельчались и подвергались химическому анализу. Образцы 4, 5 и 10 предварительно тщательно очищались от внешнего слоя коричневатых зерен. В двух параллельных навесках каждого образца определялось содержание Ti_2O_3 по методике Э. М. Черномордик (4), в отдельной навеске определялось валовое содержание TiO_2 . Кроме того, для контроля правильности определения содержания Ti_2O_3 , в отдельных навесках производилось определение величины привеса образцов в результате окисления их при 1000° в течение 1 часа. Параллельно определялась плотность синтезированных образцов.

В табл. 1 приведены условия синтеза, результаты химического анализа образцов, их плотность и величина привеса, полученная опытным путем и расчетом на основе содержания Ti_2O_3 в образцах.

Более низкие значения привеса, полученные расчетным путем для образцов 4, 5 и 10, чем в опытных данных, свидетельствуют о несколько преуменьшенном значении содержания Ti_2O_3 в образцах. Это объяс-

Образец 3, нагретый до 1620° и подвергнутый выдержке при 1550° , имел вид деформированного, осевшего цилиндрика, черного цвета. Окраска его в изломе была неоднородная, пятнистая: синевато-черная и коричневатая-черная. Исследованием в отраженном свете было обнаружено, что образец сложен теми же синевато-серыми (30%) и розоватыми (70%) зернами, при отчетливом идиоморфизме последних. Образцы 2, 6 и 7, нагретые до 1680° и подвергнутые выдержке при 1600 — 1620° , имели вид плоско-выпуклых линз черного цвета. При растирании между пальцами они рассыпались

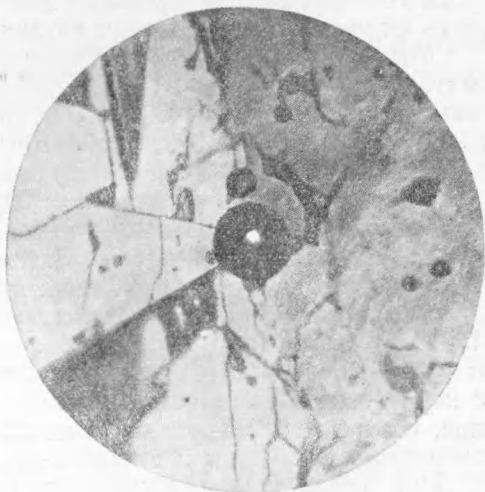


Рис. 2. Микрофотография контакта между синевато-серой и розовой фазами. Отраженный свет. $\times 150$

няется трудной растворимостью образцов, потребовавшей значительного времени для полного их разложения в серной кислоте в присутствии V_2O_5 . Очевидно, во время разложения часть Ti_2O_3 окислялась кислородом воздуха и поэтому не учитывалась химическим анализом.

Образцы 2, 6 и 7 легко растворились в серной кислоте, Ti_2O_3 не успевала окислиться кислородом воздуха, а поэтому результаты определения привеса расчетным и опытным путем имеют для этих образцов хорошее совпадение.

Нерастворимый остаток, полученный при разложении образцов 4, 5 и 10 серной кислотой, был подвергнут микроскопическому анализу, в результате которого было установлено, что он представлен мелкими (10—40 μ) бесцветными клиновидными зернами и слегка оплавленными кристаллами, представляющими собой комбинацию призмы с бипирамидой, с прямым погасанием и весьма высоким свето- и двупреломлением: $N_g = 1,97 \pm 0,01$, $N_p = 1,80 \pm 0,01$, $N_g - N_p = 0,170$.

Очевидно, эти кристаллы и наблюдались нами в полированных шлифах в виде мелких изометричных разрезов белого цвета с высокой отражательной способностью (рис. 1).

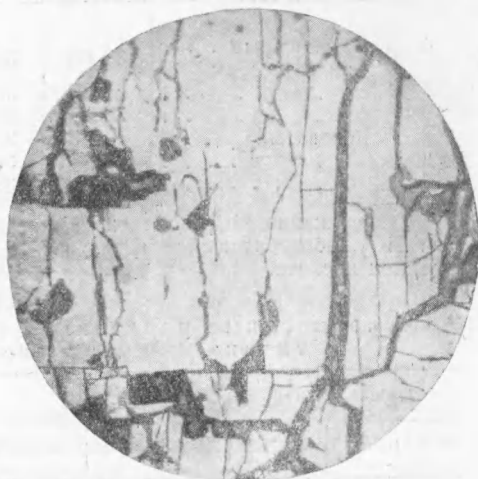


Рис. 3. Микрофотография розовой фазы. Отраженный свет. $\times 150$

Таблица 1*

№ образцов	Т-ра нагрева в °С	Т-ра выдержки в °С	Результат химического анализа в вес. %			Привес при окислении в вес. %		Плотность
			Ti_2O_3	нерастворим. остаток	TiO_2 (валовое содержание)	опытн.	расчетн.	
4	1600	1500	30,06	7,50	100,48	3,42	3,34	4,25
5	1600	1500	31,88	10,20	100,63	3,60	3,54	4,23
10	1600	1500	30,28	11,32	100,40	3,44	3,36	4,21
3	1620	1550	52,07	нет	103,46	5,78	5,73	—
2	1680	1620	58,88	"	102,82	6,55	6,54	4,39
6	1680	1600	57,71	"	102,97	6,41	6,41	4,37
7	1680	1600	57,37	"	102,85	6,36	7,37	4,36

* Аналитики В. Т. Иллиминская и М. А. Король.

Химический анализ кристаллов показал, что они состоят нацело из TiO_2 и, таким образом, являются новой модификацией двуокиси титана.

В табл. 2 представлены результаты расчета химического состава окислов титана.

Синтезированные образцы были подвергнуты рентгеносъемке. Результаты ее показали, что образцы 4, 5 и 10 обладают одинаковой структурой, отличной от структуры образцов 2, 6, 7, в свою очередь имеющих одинаковую структуру. В табл. 3 приведены результаты рентгенографического анализа образца 4 ($Ti_2O_3 \cdot 3-4TiO_2$) и 7 ($Ti_2O_3 \cdot TiO_2$).

В результате нашего исследования выявлено:

1. Существование в интервале $TiO_2 - Ti_2O_3$ двух кристаллических фаз состава $Ti_2O_3 \cdot TiO_2 (Ti_3O_5)$ и $Ti_2O_3 \cdot 3-4TiO_2$. Повышение содержа-

Таблица 2

№ образцов	Окраска в отраженном свете	Содерж. в вес. %		Мол. колич.		Формула
		Ti ₂ O ₃	TiO ₂ *	Ti ₂ O ₃	TiO ₂	
4	Светлосерый . . .	30,06	59,58	0,208	0,746	Ti ₂ O ₃ ·3,6 TiO ₂
5	Синевато серый . . .					
10	" " " " " "	31,88	55,01	0,222	0,687	Ti ₂ O ₃ ·3,1 TiO ₂
2	" " " " " "	30,28	55,44	0,211	0,692	Ti ₂ O ₃ ·3,3 TiO ₂
6	Розоватый . . .	58,88	37,40	0,408	0,467	Ti ₂ O ₃ ·1,1 TiO ₂
7	" " " " " "	57,71	38,85	0,402	0,486	Ti ₂ O ₃ ·1,2 TiO ₂
	" " " " " "	57,37	39,11	0,398	0,489	Ti ₂ O ₃ ·1,2 TiO ₂

* Содержание TiO₂ получено вычитанием из валового содержания двуокиси титана TiO₂, образовавшейся в результате окисления Ti₂O₃ и TiO₂, нерастворившейся в серной кислоте.

Таблица 3

Межплоскостные расстояния d и интенсивности I для окислов титана. (Съемка на Си-излучении, $d = 1,0$, $2R = 57,3$)

Ti ₂ O ₃ ·3-4 TiO ₂		Ti ₂ O ₃ ·TiO ₂		Ti ₂ O ₃ ·3-4 TiO ₂		Ti ₂ O ₃ ·TiO ₂	
I	d		d		d	I	d
ср.	3,452	с.	3,404	сл.	1,170	с.	1,166
ср:	265	сл.	3,215	оч. сл.	1,145	ср.	1,155
ср.	3,057	с.	3,036	ср.	1,095	оч. сл.	1,134
ср.	2,986	сл.	2,603	ср.	1,073	оч. сл.	1,100
оч. сл.	2,571	сл.	2,543			сл.	1,081
оч. сл.	2,513			ср. разм.	1,038	сл.	1,069
ср.	2,466					с.	1,040
оч. сл.	2,328					с.	1,030
оч. сл.	2,287	ср.	2,294			оч. сл.	1,022
ср.	2,161	с.	2,136	сл.	1,002	сл.	1,014
ср.	2,062	с.	2,053	сл.	0,972	оч. сл.	0,996
ср.	1,881	с.	1,859	ср.	0,958	оч. сл.	0,986
		оч. сл.	1,735			с.	0,956
		оч. сл.	1,705			с.	0,942
с.	1,677	ср.	1,679			ср.	0,934
с.	1,657	с.	1,657	сл.	0,914	ср.	0,924
с.	1,622	с.	1,609	ср. разм.	0,901	с.	0,910
		оч. сл.	1,518			с.	0,903
сл.	1,488	с.	1,484	ср.	0,882	ср.	0,888
с.	1,448	ср.	1,454	ср.	0,872	ср.	0,883
с.	1,420	с.	1,414	ср.	0,861	с.	0,866
ср. разм.	1,396	с.	1,388			с.	0,861
сл. разм.	1,378	оч. сл.	1,362	ср.	0,846	с.	0,857
сл.	1,347			ср.	0,830	с.	0,840
оч. сл.	1,307	ср.	1,320	ср.	0,825	оч. сл.	0,833
оч. сл.	1,286	ср. разм.	1,274	ср.	0,809		
ср.	1,243	с.	1,238	ср.	0,803	ср. разм.	0,803
		сл. разм.	1,199				

ния Ti³⁺ в последней фазе сопровождается изменением ее окраски в отраженном свете от светлосерой до синевато-серой.

2. Существование новой модификации двуокиси титана, значительно отличающейся по своим оптическим свойствам от известных.

Всесоюзный научно-исследовательский институт абразивов и шлифования

Поступило
30 III 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. А. Русаков, Г. С. Жданов, ДАН, 76, № 3 (1951). ² Д. С. Белянкин, В. В. Лапин, ДАН, 80, № 3 (1951). ³ P. Erlich, Z. Elektrochem., 45, No. 5, 362 (1939). ⁴ Э. М. Черномордик, Зав. лаб., № 9 (1945).