

Г. Н. Дубровская и В. Х. Оганесян

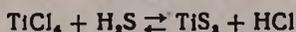
Получение и некоторые физические свойства соединений титана с серой

Сульфиды переходных металлов IV—VI групп периодической системы представляют интересный класс неорганических соединений. Они мало изучены, однако уже теперь наметились области реального или перспективного их применения для многих областей современной техники. Сульфиды некоторых переходных металлов могут использоваться в качестве высокостойких огнеупоров в прецизионной металлургии, а также в металлургии легкоплавких металлов [1]. Весьма перспективной областью применения сульфидов является техника полупроводников, в частности полупроводниковыми свойствами обладают сульфиды ZrS_2 , MoS_2 , ThS_2 [2]. Сульфиды титана и молибдена обладают выпрямляющими [3], а ZrS — фотоэлектрическими [4] свойствами.

Условия получения и физические свойства сульфидов переходных металлов изучены мало. В связи с этим в настоящей работе были уточнены режимы получения некоторых сульфидов титана и изучены их физические свойства.

В работах [5, 6] установлено, что титан образует с серой ряд соединений, отвечающих формулам TiS , Ti_2S_3 , Ti_3S_5 , TiS_2 . Пикон [8] обнаружил фазы Ti_4S_5 , Ti_3S_4 , Ti_3S_5 , но они, однако, не могут рассматриваться как соединения определенного состава.

Известно несколько способов получения сульфида титана. В работе [7] описано получение дисульфида — TiS_2 по реакции:



Известно также, что высший сульфид является исходным материалом для приготовления низших сульфидов. Клифнер [9] получил сульфид Ti_2S_3 прокаливанием TiS_2 в атмосфере азота при $1000^\circ C$. При дальнейшем нагревании Ti_2S_3 образуется твердый раствор Ti_2S_3 — TiS , причем состав, соответствующий формуле $TiS_{1,25}$, был получен при температуре 2000° .

Пикон [8] получил сульфид $TiS_{1,25}$ прокаливанием Ti_2S_3 в вакууме при 1300° или в среде водорода. Во время нагрева в атмосфере водорода до температур, превышающих 2000° , происходит взаимодействие сульфида с углеродом тигля, в результате чего образуется карбид титана; повышение температуры приводит к дальнейшей десульфидизации сульфида; реакция образования карбида заканчивается при температуре 2800° .

В таблице 1 приведены данные о свойствах сульфидов титана.

Таблица 1

Структура и некоторые свойства сульфидов титана

Фаза	Кристаллохимические свойства						Плотность, г/см ³		Электрофизические свойства			Коэффициент теплопроводности, кал/см·сек·град	Цвет
	Тип решетки	Периоды решетки, кХ					рентгеновская	пикнометрическая	удельное электро-сопротивление, ом·см	магнитная восприимчивость, $\chi \cdot 10^6$	термо-ЭДС, мкв/град		
		a	b	c	c/a	β°							
Ti ₃ S	—	—	—	—	—	—	—	—	0,0003 [10]	—	—	—	черный
TiS	ромбоэдр.	3,41 [6] 3,38*	—	26,14 [6] 26,25*	7,7 ₆ [6]	—	4,46 [6] 4,57*	4,05 [6] 4,09*	0,001 [10]	187 [11]	—	—	темно-коричн.
Ti ₂ S ₃	гексагон.	3,41 [6] 3,41*	—	11,3 ₆ [6] 11,3 ₆ *	3,66 [6]	—	3,87*	3,55 [6] 3,56*	0,001 [10] 0,0016*	178 [11]	—17*	0,0042*	черный
Ti ₃ S ₂	гексагон.	3,405 [6]	—	5,685 [6]	1,699 [6]	—	3,22 [6]	3,27 [6]	0,008 [10]	120 [11]	200 [10]	—	темно-бронз.
TiS ₂	монокл.	4,99 [17]	3,38 [17]	2×8,78 [17]	—	98,4° [17]	3,25 [10]	3,22 [6]	6,0 [10]	—13 [17]	600 [10]	—	как графит

* Настоящая работа.

В настоящей работе для получения сульфидов титана был выбран метод, основанный на сульфидизации металлического порошка титана сухим сероводородом. Использовался порошкообразный титан марки ИМП—IA, содержащий 99,8% Ti. Навески порошка в 1—1,5 г помещались в фарфоровые лодочки, которые устанавливались в фарфоровой трубке электропечи сопротивления. Через трубку непрерывно пропусклся сероводород в течение двух часов со скоростью 0,2 л/мин. Скорость тока сероводорода контролировалась реометром. Сероводород перед пропуском через печь проходил через соляную кислоту (1:3) для очистки от железа, после чего сушился хлористым кальцием с фосфорным ангидридом. Полученные при сульфидизации продукты охлаждались в токе сероводорода и анализировались на содержание металла, а также свободной и общей серы.

Результаты, полученные при исследовании взаимодействия металлического титана с сероводородом, представлены в таблице 2.

Таблица 2

Результаты опытов по взаимодействию порошкообразного титана с сероводородом (выдержка 2 часа)

Т. в °С	Химический состав, вес. %				Условная формула полученного сульфида	Ц в е т
	Ti _{общ.}	S _{общ.}	S _{своб.}	(Ti+S) _{общ.}		
600	89,0	10,40	0,10	99,5	TiS _{0,15}	серый
700	76,0	22,60	0,10	99,6	TiS _{0,43}	серо-голубой
800	68,5	31,1	0,15	99,75	TiS _{0,67}	серо-черный
900	60,5	39,1	0,20	99,80	TiS _{0,97}	серо-черный
1000	53,3	46,2	0,20	99,70	TiS _{1,29}	черный
1100	51,1	48,4	0,20	99,7	TiS _{1,42}	черно-зеленый
1200	49,3	50,2	0,10	99,60	TiS _{1,52}	черно-блест.

При температуре 600° содержание связанной серы составляет 10,3%; с ростом температуры сульфидизации содержание серы увеличивается. Так, при 900° образуется продукт, близкий по составу к моносульфиду, а при 1200°—к полуторному сульфиду. При более высоких температурах (1300—1500°) получающиеся продукты расплавляются, что вызывает взаимодействие сульфида с материалом лодочки.

Полученные продукты подвергались рентгеновскому анализу. Съемка образцов производилась в камере РКД диаметром 57,3 мм в медном излучении.

Как показывают данные рентгеновского исследования, продукты сульфидизации при температурах 900 и 1200° имеют гексагональную решетку. Периоды решеток и плотность исследованных сульфидов приведены в таблице 1.

Из полученных результатов следует, что продукт сульфидизации при 1200° имеет периоды решетки и плотность, близкие к известным из литературы для Ti₂S₃ [6].

Продукт сульфидизации, полученный при 900° и содержащий связанную серу примерно в том же количестве, что и TiS , имеет периоды решетки, близкие к найденным ранее для фазы TiS . Известно, что TiS кристаллизуется в двух модификациях: в нестабильной низкотемпературной форме типа $NiAs$ и стабильной высокотемпературной форме. Можно предположить, что продукт, полученный сульфидизацией при 900° , кристаллизуется в нестабильной форме.

Штрих-диаграммы рентгенограмм соединений приведены на рисунке 1. Продукты сульфидизации с малым содержанием серы, очевидно, представляют собой фазы с широкими областями гомогенности, что подлежит дальнейшему исследованию.

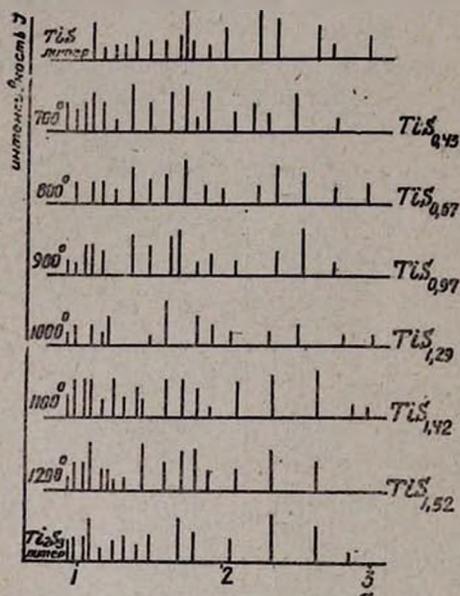


Рис. 1. Штрих-диаграммы рентгенограмм сплавов системы $Ti-S$.

Образцы для измерения физических свойств сульфида Ti_2S_3 готовились спеканием в среде сухого сероводорода предварительно спрессованных брикетов, так как спекание методом горячего прессования в графитовых пресс-формах не дает положительных результатов в связи с десульфидизацией и образованием карбида титана. Режим спекания был аналогичен режиму получения порошка Ti_2S_3 . После спекания пористость образцов составляла 18—20%. Образцы имели диаметр 8 мм, высоту 10 мм.

Нами измерены коэффициент термоЭДС, теплопроводность при комнатной температуре и удельное сопротивление при температуре до 700° . ТермоЭДС определялась в паре с электротехнической медью и пересчитывалась на абсолютное значение [12]. Удельное электросопротивление определялось потенциометрическим методом [13], а температурная зависимость электросопротивления измерялась на установке, описанной в [14], в вакууме 10^{-3} мм. Теплопроводность определялась стационарным методом [15].

Удельное электросопротивление Ti_2S_3 оказалось равным $(1,6 \pm 0,2) \cdot 10^3$ мком·см, коэффициент теплопроводности — $0,0042$ кал/см·сек·град., коэффициент термоЭДС — $(-17,0 \pm 0,5)$ мкв/град.

В связи с интенсивной десульфидизацией образцов в вакууме при температуре выше 700° температурная зависимость электросопротивления измерялась только до этой температуры. Из рисунка 2 видно, что электросопротивление Ti_2S_3 линейно зависит от температуры, что характерно для металлических проводников.

По-видимому, полупроводниковый сульфид титана Ti_2S_3 является примесным полупроводником, так как величина удельного электросопротивления его, равная $(1,6 \pm 0,2) \cdot 10^3$ мком·см, при комнатной температуре лежит на границе между значениями электросопротивления металлов и полупроводников, а температура 700° недостаточна для достижения области собственной проводимости. Аналогичная зависимость наблюдалась для нитрида тантала [16].

Кроме того, обращает внимание наличие малого, не характерного для металлических соединений значения коэффициента теплопроводности. Для выяснения природы этого соединения необходимы дальнейшие исследования в области более высоких температур.

В заключение авторы выражают благодарность члену-корреспонденту АН УССР Г. В. Самсонову за руководство в проведении настоящей работы.

В ы в о д ы

1. Изучены условия получения Ti_2S_3 при взаимодействии порошкообразного титана с сероводородом и показано, что начиная с температуры 600° образуются сульфиды титана с суммой содержания титана и серы, близкой к 100% . При температуре 900° образуется продукт, близкий по составу к моносулфиду, а при 1200° — к полупроводниковому сульфиду.

2. Определены удельное электросопротивление $(1,6 \pm 0,2) \cdot 10^3$ мком·см; коэффициент термоЭДС $(-17,0 \pm 0,5)$ мкв/град; коэффициент теплопроводности $0,0042$ кал/см·сек·град. полупроводникового сульфиды титана Ti_2S_3 .

Институт проблем материаловедения АН УССР

ЦНИ физико-техническая лаборатория

АН АрмССР

Поступило 3 II 1964

Գ. Ն. Դուրդուկյան և Վ. Խ. Հովհաննեսյան

ՏԻՏԱՆԻ ԵՎ ԾԾՈՒՄԲԻ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՍՏՄՈՒՄԸ ԵՎ ՆՐԱՆՑ
ՄԻ ՔԱՆԻ ՖԻԶԻԿԱԿԱՆ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Քննարկված են տիտանի և ծծումբի միացությունների ստացման պայմանները և մի քանի ֆիզիկական հատկությունները: Մշակված են տիտանի

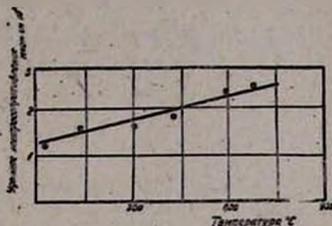


Рис. 2. Температурная зависимость электросопротивления сульфида Ti_2S_3 .

Продукт сульфидизации, полученный при 900° и содержащий связанную серу примерно в том же количестве, что и TiS , имеет периоды решетки, близкие к найденным ранее для фазы TiS . Известно, что TiS кристаллизуется в двух модификациях: в нестабильной низкотемпературной форме типа $NiAs$ и стабильной высокотемпературной форме. Можно предположить, что продукт, полученный сульфидизацией при 900° , кристаллизуется в нестабильной форме.

Штрих-диаграммы рентгенограмм соединений приведены на рисунке 1. Продукты сульфидизации с малым содержанием серы, очевидно, представляют собой фазы с широкими областями гомогенности, что подлежит дальнейшему исследованию.

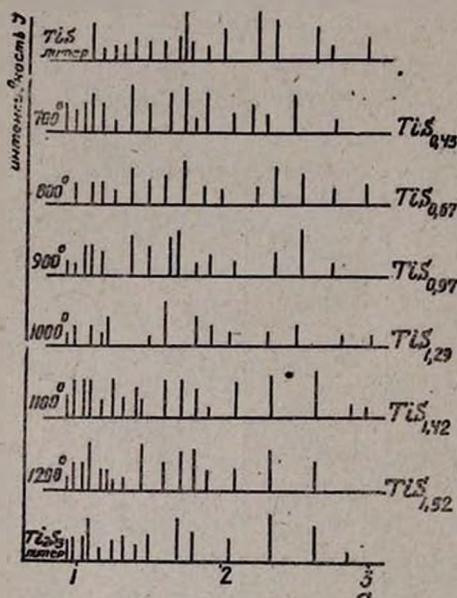


Рис. 1. Штрих-диаграммы рентгенограмм сплавов системы $Ti-S$.

Образцы для измерения физических свойств сульфида Ti_2S_3 готовились спеканием в среде сухого сероводорода предварительно спрессованных брикетов, так как спекание методом горячего прессования в графитовых пресс-формах не дает положительных результатов в связи с десульфидизацией и образованием карбида титана. Режим спекания был аналогичен режиму получения порошка Ti_2S_3 . После спекания пористость образцов составляла 18—20%. Образцы имели диаметр 8 мм, высоту 10 мм.

Нами измерены коэффициент термоЭДС, теплопроводность при комнатной температуре и удельное сопротивление при температуре до 700° . ТермоЭДС определялась в паре с электротехнической медью и пересчитывалась на абсолютное значение [12]. Удельное электросопротивление определялось потенциометрическим методом [13], а температурная зависимость электросопротивления измерялась на установке, описанной в [14], в вакууме 10^{-3} мм. Теплопроводность определялась стационарным методом [15].

Удельное электросопротивление Ti_2S_3 оказалось равным $(1,6 \pm \pm 0,2) \cdot 10^3$ мком·см, коэффициент теплопроводности — $0,0042$ кал/см·сек·град., коэффициент термоЭДС — $(-17,0 \pm 0,5)$ мкв/град.

В связи с интенсивной десульфидизацией образцов в вакууме при температуре выше 700° температурная зависимость электросопротивления измерялась только до этой температуры. Из рисунка 2 видно, что электросопротивление Ti_2S_3 линейно зависит от температуры, что характерно для металлических проводников.

սուլֆիդների TiS և Ti_2S_3 ստացման օպտիմալ պայմանները: Չափված են ցանցերի պարբերությունները և նշված ֆազերի խտությունը: Որոշված են Ti_2S_3 ֆազի էլեկտրադիմադրությունը ($(1,6 \pm 0,2) \cdot 10^3$ մկոմ·սմ), թերմաէլեկտրաշարժիչ ուժի գործակիցը ($-17,0 \pm 0,5$ մկվ/սստիճան) և ջերմահաղորդականության գործակիցը ($0,0042$ կալ/սմ·վար. սստիճան):

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Техника высоких температур. ИЛ, Москва, 1954, 226.
2. В. П. Жуев, С. М. Рыжков, ДАН СССР 82, 1 (1948).
3. J. Lagrenaudie, J. Phys. Radium 12, 38 (1951).
4. Yasuo Ugehara, J. Chem. Soc. Japan 63, 587 (1942).
5. W. Blitz, P. Ehrlich, K. Melsel, Z. anorg. Chem. 234, 97 (1937).
6. S. Hägg, W. Schönberg, Arkiv Kemi 7, 371 (1959).
7. Н. Г. Ключников, Руководство по неорганическому синтезу. Госхимиздат, Москва, 1953.
8. M. Picon, Bull. Soc. Chim. 1, 916 (1934).
9. I. Klejffner, Metall u. Erz. 31, 307 (1934).
10. T. McTaggart, Australian J. Chem. 11, 471 (1958).
11. Gmelins Handbuch der anorg. Chemie. Titanium. 8 Ver., Berlin, 1951, 41, 337.
12. А. А. Рудницкий, Термоэлектрические свойства благородных металлов и их сплавов. АН СССР, Москва, 1956.
13. С. Н. Львов, В. Ф. Немченко, Ежегодник научных работ по естествознанию Херсонского пединститута, 1960, 7.
14. В. С. Синельникова, В. А. Вировцев, Зав. лаб. 8, 1043 (1961).
15. В. С. Нешпор, И. Г. Баранцева, Инженерно-физ. журнал 1, 23 (1963).
16. В. С. Нешпор, Труды семинара по жаростойким материалам Б. АН УССР, Киев, 1960, 3.
17. H. Grimmelss, A. Rabenau, H. Hahn, P. Ness, Z. Elektrochem. 65, 776 (1961).