

(서울대학교 工科大学 化學工學科) (4290. 5. 受理)

## 鹽化티타닐 製造에 關한 研究

申 允 卿                      千 柄 斗

### Preparation of Titanyl Chloride

#### 1. Preparation of Titanium tetrachloride;

The following processes were strictly followed as the preliminary step to obtain pure  $TiOCl_2$ , titanil chloride;

First, pure Titanium Oxide mixed with carbon is rolled into pills. After drying up perfectly, these pills are heated at  $900\sim 1000^\circ C$ . And then the pills are subjected to the flow of  $Cl_2$  gas in a quartz tube heated to  $900-1000^\circ C$ . Thus Titanium tetrachloride is obtained.

#### 2. Preparation of $TiOCl_2$ ;

Yellowish brown solution is made by pouring 80 g of conc. HCl (sp.gr. 1.19) to 45 gr of Titanium tetrachloride (approx. 2 times of theoretical amount). Then this solution is kept settled for 5-days in a desiccator filled with phosphorous pentoxide at room temperature. As the colorless amorphous solid thus obtained is washed with acetone, 36.5 g of the pure salt are obtained.

#### 3. Determination of composition.

The analysis of the sample taken from the deposit desiccated gives the following data:

##### (A) Qualitative analysis;

- a)  $Ti(OH)_4$  is precipitated by adding NaOH in water solution of the salt.
- b) Adding  $AgNO_3$  solution, the water solution of the salt gives white precipitate of AgCl.
- c) When acid and  $H_2O_2$  are added, the solution turns its color to redish brown

(This proves that  $TiO^{++}$  was converted into  $TiO_2^{++}$  by oxidation of  $H_2O_2$ ).

##### (B) Quantitative analysis;

a)  $Ti(OH)_4$  precipitated by 10%NaOH is subjected consecutively to the filtration and ignition in porcelain crucible at approx.  $1000^\circ C$ , then  $TiO_2$  thus formed is weighed and calculated into Ti content.

b) Chlorine involved in water solution of the salt is determined by Vorhardt method.

Result: The values obtained from previous analysis, devied by their atomic weight gives the following composition: Ti : Cl-  
1 : 2

Therefore  $TiOCl_2$  should be given as its molecular formula.

#### 4. Summary.

When  $TiCl_4$  is added into conc. HCl,  $TiO^{++}$  formed exists as a stable form, and forms  $TiOCl_2$ . However  $TiOCl_2$  is unstable to heating. When the temperature is raised to  $65^\circ C$ , the decomposition of the solution is accelerated, and gives  $TiO_2$  aq.

$TiOCl_2$  in addition is highly hygroscopic.

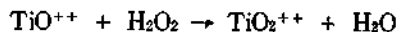
Dept. of Chem. Engineering,  
Coll. of Eng., Seoul National  
University

Yoon Kyung Shin  
Byong Doo Chyun

#### [. 總 說

1954 年에 Jahr 와 <sup>(1)</sup>申은 처음으로 純粹한 可溶性鹽인  $TiO(ClO_4)_2$  와 그前부터 알려져 있는

TiOSO<sub>4</sub>를 만들어 研究한 結果 티탄은 가장 簡單한 이온의 形態인 TiO<sup>++</sup>로서만 過酸化水素와 反應하여 赤褐色(TiO<sub>2</sub><sup>++</sup>)을 呈하며;



또한 티탄鹽은 全部 加水分解하기 쉬우므로 前記 反應이 定量的으로 進行되기 爲해서는 적어도 溶液中에 티탄 1몰에 對하여 180 몰의 水素이온이 存在하여야 함을 指摘하였다.<sup>(7)</sup>

本 研究에서는 TiOCl<sub>2</sub>를 製造함에 其 目的을 두고 먼저 純粹한 四鹽化티탄을 만들어 本實驗에 들어갔다.

### 1. 實驗

#### (1) 四鹽化티탄의 製造

二酸化티탄 320 g 에 活性炭素 100 g 을 加하여 均一히 混合시킨 後 물을 加하여 攪拌한 것을 直徑 5~7mm 의 丸으로 만들어 乾燥器內에서 水分을 乾燥시킨 後 石英管에 裝入하고 電氣爐에 넣어서 1000°C로 加熱하면서 精製된 鹽素가스를 通하여 四鹽化티탄을 얻었다.



生成된 四鹽化티탄은 冷却器를 通하여 受器로 보낸다. 受器는 鹽化칼슘을 채운管에 連結하여 外部의 濕氣 侵入을 防止하였다. 이때 副生가스들은 乾燥器의 一端에 水流펌프를 連結하여 水洗 除去하였다. 生成된 四鹽化티탄은 初期生成物은 버리고 中間의 것을 取하여 다음實驗에 利用하였으므로 結果적으로 原料에 依하여 520 g 의 四鹽化티탄을 얻었음에 不過하다.

#### (2) 鹽化티타닐의 製造

操作:

總說에서 著述한 Jahr 와 申의 TiO(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, TiOSO<sub>4</sub> 등의 製法을 擇하여 本實驗에서는 理論量的의 約倍에 該當하는 量의 濃鹽酸(比重 1.19)을 容器에 取하여 四鹽化티탄을 滴加하여 反應시켰다.

反應後 溶液은 黃褐色을 띠었으며 이는 곧 Jahr 와 申에 依하여 製造된 TiO(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 及 TiOSO<sub>4</sub> 와 비슷한 色과 粘性을 表示하였다. 다음에 生成

物質을 50°~70°C에서 眞空蒸溜하였으나 漸次的으로 일어나는 加水分解에 依하여 TiO<sub>2</sub>aq. 가 生겼으므로 이와같은 溶液의 加水分解를 促進하는 溫度를 大氣壓下에 實驗한 結果 約 65°C에서 分解作用이 促進됨을 確認하였다.

따라서 生成物의 結晶을 얻기 爲하여는 다음 方法에 依存하게 되었다.

가) 이溶液을 五酸化磷을 넣은 乾燥器속에 넣어서 5日間 常溫에서 放置하면 無色の 無定形物質이 析出함.

나) 이溶液을 電氣恒溫槽속에서 40°~50°C로 3日間 放置하면 역시 無定形物質이 析出된다.

結果:

(가), (나)에서 얻은 物質을 아세톤으로 씻어서 無色, 無定形粉末로서 精製하였다. 이 無色, 無定形析出物은 물에 잘 溶解하며 強한 酸性溶液에서는 過酸化水素와 反應하여 赤褐色을 띠었다. 現在까지의 實驗結果에 依하면 이 析出物은 恒常 無定形으로서 나타났으며 TiO(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>와 같이 極히 吸濕性이 強하였다.

#### (3) 生成鹽의 組成決定

(가) 操作.

試料를 精秤하여 一定量의 물에 溶解시킨 後 그中 一定量을 分取하여 10%NaOH 溶液으로 水酸化티탄을 沈澱시켰다. 沈澱은 물로 잘 씻은 다음에 100°C에서 乾燥시킨後 磁製도가니에 넣어 電氣爐(1000°C)속에서 灼熱하여 TiO<sub>2</sub> 로서 秤量하여 티탄量을 換算하였다. 다음에 前과 同量의 溶液을 取하여 티탄을 前과 같이 沈澱시킨 後 鹽基의 餘分量을 胥닐후타렌을 指示藥으로 하여  $\frac{N}{10}$ HNO<sub>3</sub>로 中和시킨 後 Vorhard 法에 依하여 鹽素를 定量하였다. 이때 試料溶液에 直接 硝酸銀規定液을 加하면 鹽化銀의 沈澱이 不完全하였으며 Mohr 法이나 Fajans 法에 依해서는 一定한 測定值을 얻을수 없었다. 한편 Vorhard 法에서는 처음에 餘分の 硝酸銀規定液을 加한 後 몇分間 攪拌後에 餘分の 硝酸銀을  $\frac{N}{10}$ KSCN로 滴定하였다.

나) 結果:

		分取量 cc	Ti O <sub>2</sub> g (Ti 換算)	처음 加한 $\frac{N}{10}$ AgNO <sub>3</sub> cc	適加한 $\frac{N}{10}$ KSCN cc	反應된 $\frac{N}{10}$ AgNO <sub>3</sub> cc	鹽素로 換算 g	原試料에 對 한 不足量%
分析 1	試料 0.3396 g을 물 100 cc에 溶解	50	0.0941 (0.0564)					7.6 %
		50		29.3	6.33	22.97	0.0815	
2	試料 0.3690 g을 물 100 cc에 溶解	50	0.0953 (0.0571)					13.6 %
		50		29.3	5.82	23.48	0.0833	
3	試料 1.698 g을 물 250 cc에 溶解	25	0.0929 (0.0557)					8 %
		25	0.0925 (0.0555)					
		25	0.0931 (0.0558)					
		25		30	6.95	23.05	0.0817	
		25		30	6.88	23.12	0.0819	
		25		30	6.95	23.05	0.0817	

上記表에 依한 티탄과 鹽素의 含量을 各々 그 原子量으로 除한 값의 比는 다음과 같다.

- 分析 1: 1:1.94
- “ 2: 1:1.97
- “ 3: 1:1.992

即 티탄 1原子에 對하여 鹽素는 2原子包含되어 있음을 알수 있다. 따라서 이 物質은 TiOCl<sub>2</sub>이며 原試料에 對하여 各々 不足되고 있는 量은 鹽中에 不規則적으로 含有되어 있는 水分으로 解釋된다.

IV 結論

本 實驗結果에 依하면 4 鹽化티탄과 濃鹽酸을

作用시키면 各 反應物質의 量 如何를 莫論하고 恒常 그 溶液內에서는 鹽化티타닐(TiOCl<sub>2</sub>)이 生成되는 것이 確認되었다. 鹽化티타닐은 現在까지의 實驗에 依하면 無色の 潮解性이 強한 無定形 物質로서 析出되며 熱에 對하여 大端히 不安定하다.

Literatures Cited:

- (1) *Natur Forschung Und Medizin in Deutschland* 1939~1946 BD. 25 P 170  
Jander Spandau: *Kurzes Lehrbuch der Anorg. Und Allge. Chem* P 336
- (2) *Nat. Forsch. Und Med. in Deutschland* 1935~1946 BD. 25~P 172