

УДК 546.824'32'21—39/824'36'21—39

С. А. КУТОЛИН, А. Е. ШАММАСОВА, А. И. ВУЛИХ

ПЕРОКСОМЕТАТИТАНАТЫ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Образование высших кислородных соединений титана типа истинных пероксокислот и пероксолей доказано рядом исследователей [1, 2]. Однако химическая природа подобных соединений, состав, строение, условия образования окончательно не выяснены. В процессе изучения каталитической активности метатитанатов щелочных металлов при разложении перекиси водорода нами было обнаружено существование в качестве промежуточных продуктов пероксометатитанатов щелочных металлов типа A_2TiO_4 [3].

В настоящей работе описывается методика синтеза и приводится идентификация некоторых свойств пероксометатитанатов щелочных металлов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных соединений для получения пероксометатитанатов щелочных металлов были использованы метатитанаты щелочных металлов, синтез которых осуществлялся методом, описанным ранее [4—6]. Все соединения были предварительно прокалены в атмосфере инертного газа (азота) при температуре 650°С в течение 2 ч. Некоторые свойства и состав исходных метатитанатов щелочных металлов приведены в табл. 1.

Таблица 1

Состав и свойства метатитанатов щелочных металлов

Соединение	Содержание, вес. %		Молекулярное отношение A_2O/TiO_2	Тип решетки	Параметры решетки, Å	Пикнометрическая плотность D_x , г/см ³	Плотность рентгеновская D_x' , г/см ³
	окисла щелочного металла, A_2O	двуокиси титана, TiO_2					
Li_2TiO_3	27,44	72,56	1,01	кубическая	8,28	3,41	3,42
Na_2TiO_3	43,79	56,21	1,00	тетрагональная	$a = 5,26$ $c = 31,50$	3,19	3,24
K_2TiO_3	54,09	45,81	1,01	тетрагональная	$a = 5,47$ $c = 16,60$	3,48	3,49
Rb_2TiO_3	70,10	29,88	1,01	тетрагональная	$a = 5,26$ $c = 31,50$	3,01	3,05
Cs_2TiO_3	77,9	22,0	1,00	тетрагональная	$a = 5,26$ $c = 31,50$	3,39	3,44

Метатитанаты щелочных металлов обрабатывали при сильном взбалтывании при 20—25°С в течение 60—90 мин 3%-ным раствором H_2O_2 квалификации «сп. ч.» (20 мл раствора на 1 ммоль метатитаната). Продукты реакции были отделены от жидкой фазы, промыты спиртом, эфиром и высушены при 18—20°С в течение двух суток в эксикаторе над серной кислотой.

Содержание активного кислорода в полученных образцах определялось титрованием 0,1 N раствором $KMnO_4$ в сернокислой среде при нагревании. Содержание воды определялось по разности между весом образца и суммарным весом остатка после прокаливания и активного кислорода. В остатке после прокаливания определяли содержание щелочного металла и титана весовым методом.

Отношение $Ti : O_{акт}$ оказалось равным $1,00 \pm 0,02$ для всех исследуемых образцов, атомное отношение $A : Ti$ (где $A = Li, Na, K, Rb, Cs$) составляло $2,00 \pm 0,03$. В продукте, полученном из метатитаната рубидия, воды не оказалось; в остальных образцах содержание воды соответствовало молярному отношению $H_2O : TiO_2 = 1,00 \pm 0,05$.

Результаты анализа позволили приписать полученным соединениям формулы: $Li_2TiO_4 \cdot nH_2O$, $Na_2TiO_4 \cdot nH_2O$, $K_2TiO_4 \cdot nH_2O$, $Rb_2TiO_4 \cdot nH_2O$, $Cs_2TiO_4 \cdot nH_2O$.

Результаты индирования рентгенограмм

№ п/п	$I_{отн}$	$d_{\text{эксп}}$	$1/d^2_{\text{эксп}}$	$1/d^2_{\text{теор}}$	hkl
$\text{Li}_2\text{TiO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$					
1	100	5,905	0,0287	0,0286	100
2	7	4,657	0,0461	0,0462	104
3	22	4,140	0,0583	0,0582	111
4	6	3,916	0,0652	0,0650	113
5	22 _{III}	3,60	0,0772	0,0782	106
6	58	3,497	0,0818	0,0824	107
7	58	3,220	0,0964	0,0967	116
8	10	2,913	0,1178	0,1176	109
9	12	2,794	0,1281	0,1274	118
10	8	2,622	0,1455	0,1440	211
11	10	2,425	0,1700	0,1704	215
12	12	2,264	0,1951	0,1967	217
13	8	2,065	0,2345	0,2330	222
14	8	1,969	0,2579	0,2579	300
15	19	1,916	0,2724	0,2747	304
16	15	1,883	0,2820	0,2824	227
17	10	1,819	0,3022	0,3043	314
18	12	1,654	0,3655	0,3670	30(10)

 $\text{Na}_2\text{TiO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

1	22	3,443	0,0843	0,0846	115
2	100	2,755	0,1318	0,1319	204
3	40	2,660	0,1413	0,1418	205
4	48	2,630	0,1446	0,1440	211
5	22	2,228	0,2015	0,2023	209
6	32	2,052	0,2375	0,2385	223
7	16	1,910	0,2741	0,2747	304
8	5	1,653	0,3660	0,3670	30(10)
9	10	1,637	0,3732	0,3725	321
10	15	1,602	0,3897	0,3890	324
11	5	1,409	0,5037	0,5044	32(11)
12	4	1,370	0,5328	0,5330	31(15)

 $\text{K}_2\text{TiO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

1	31	4,13	0,0586	0,0582	111
2	40	3,65	0,0751	0,0747	114
3	26	3,48	0,0826	0,0824	107
4	100	2,95	0,1149	0,1143	200
5	70	2,84	0,1240	0,1242	203
6	23	2,61	0,1468	0,1473	212
7	16	2,079	0,2314	0,2319	219
8	20	1,882	0,2823	0,2824	227
9	10	1,793	0,3111	0,3109	307
10	10	1,651	0,3659	0,3670	30(10)

 $\text{Rb}_2\text{TiO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

1	20	4,03	0,0616	0,0615	112
2	37	3,59	0,0776	0,0782	106
3	48	3,48	0,0826	0,0824	107
4	100	3,02	0,1110	0,1109	117
5	50	2,909	0,1182	0,1187	202
6	65	2,839	0,1241	0,1242	203
7	28	2,757	0,1316	0,1319	204
8	18	2,517	0,1578	0,1582	00(12)
9	28	2,341	0,1825	0,1825	216
10	21	1,910	0,2741	0,2747	304
11	21	1,882	0,2823	0,2824	227
12	10	1,794	0,3107	0,3109	307

Таблица 2 (продолжение)

№ п/п	$I_{отн}$	$d_{э/n}$	$1/d^2_{эксп}$	$1/d^2_{теор}$	hkl
$Cs_2TiO_4 \cdot H_2O$					
1	100	4,15	0,0581	0,0582	111
2	60	3,66	0,0747	0,0747	114
3	50	3,22	0,0964	0,0967	116
4	53	3,16	0,1001	} 0,1109	117
5	16	2,993	0,1116		
6	100	2,840	0,1240	0,1242	203
7	43	2,797	0,1278	0,1274	118
8	35	2,630	0,1446	0,1440	211
9	20	2,448	0,1669	0,1670	11(10)
10	23	2,252	0,1972	0,1967	217
11	23	2,224	0,2022	0,2023	209
12	34	2,118	0,2229	0,2242	20(10)
13	20	1,992	0,2520	0,2528	21(10)
14	11	1,791	0,3118	0,3109	307

Синтезированные соединения были исследованы рентгеновским, ИК-спектроскопическим, термографическим и оптическим методами анализа.

Рентгеновское исследование пероксометатитанатов щелочных металлов осуществлялось на аппарате УРС-50И. Применялось как отфильтрованное (Ni-фильтр), так и неотфильтрованное излучение Cu. Скорость вращения образца составляла 2,0 град/мин. Во всех случаях просчитывались β -линии. Интенсивность линий оценивалась по 100-балльной шкале. Значения рентгенометрических констант, характеризующихся особенно большой интенсивностью (пероксометатитанат лития) в области малых углов, уточнялись путем многократной съемки одного образца и разных опытных образцов одного и того же соединения.

ИК-спектроскопическое исследование соединений проводилось на спектрометре UR-10 в области 500—5000 $см^{-1}$. Образцы для съемки готовились прессованием 3 мг вещества в 800 мг КВг.

Термографическое исследование проводили на термометре ФПК-59. В качестве эталона использовали окись алюминия. Скорость нагрева принималась стандартной (10 град/мин).

Показатели преломления исследуемых веществ лежат в пределах обычного иммерсионного набора ИЖ-1. Однако они не были определены, так как исследуемые пероксометатитанаты щелочных металлов довольно быстро взаимодействуют с иммерсионными жидкостями.

Пероксометатитанаты щелочных металлов являются двусосными кристаллами с прямым погасанием, представляющими собой удлиненные прямоугольные или игольчатые пластинки.

Значения плотностей определялись в пикнометре с бензолом при 20° С. Значения плотностей соединений хорошо воспроизводились с точностью $\pm 0,005 г/см^3$. Однако в целях большей надежности приводятся значения плотностей с точностью $\pm 0,01 г/см^3$. Ниже даны величины пикнометрической плотности, сопоставляемые со значениями рентгеновской плотности:

	$D_x (г/см^3)$	$D_m (г/см^3)$
$Li_2TiO_4 \cdot H_2O$	2,26	2,24
$Na_2TiO_4 \cdot H_2O$	2,49	2,39
$K_2TiO_4 \cdot H_2O$	2,29	2,27
Rb_2TiO_4	2,72	2,62
$Cs_2TiO_4 \cdot H_2O$	3,11	2,89

В табл. 2 собраны результаты рентгеновских исследований и индирования рентгенограмм пероксометатитанатов щелочных металлов.

В табл. 3 приведены характерные полосы поглощения в инфракрасной области для пероксометатитанатов и дано сравнение с соответствующими данными для метатитанатов щелочных металлов.

Сопоставление полос поглощения, полученных в инфракрасной области, для метатитанатов и пероксометатитанатов щелочных металлов

Метатитанаты щелочных металлов	Полосы поглощения		Пероксометатитанаты щелочных металлов	Полосы поглощения, см ⁻¹
	валентное колебание, ν_1 , см ⁻¹	деформационное колебание, ν_2 , см ⁻¹		
Li ₂ TiO ₃	540 (ср)	410 (ср)	Li ₂ TiO ₄ · H ₂ O	540 (ср), 420 (ср), 870 (ср), 1620 (ср), 3450 (с).
Na ₂ TiO ₃	505 (ср)	435 (ср)	Na ₂ TiO ₄ · H ₂ O	510 (ср), 440 (ср), 870 (ср), 1620 (ср), 3450 (с).
K ₂ TiO ₃	495 (ср)	440 (ср)	K ₂ TiO ₄ · H ₂ O	500 (ср), 450 (ср), 870 (ср), 1620 (ср), 3450 (с).
Rb ₂ TiO ₃	505 (ср)	410 (ср)	Rb ₂ TiO ₄	510 (ср), 420 (сл), 870 (ср)
Cs ₂ TiO ₃	505 (ср)	410 (ср)	Cs ₂ TiO ₄ · H ₂ O	510 (ср), 420 (сл), 870 (ср), 1620 (ср), 3450 (с).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Приведенные результаты исследования позволяют сделать вывод о том, что пероксометатитанаты являются индивидуальными соединениями структурного ряда и относятся к тетрагональной системе с параметрами: $a = 5,92 \pm 0,01 \text{ \AA}$ и $c = 30,16 \pm 0,01 \text{ \AA}$ ($a^2 = 35,00 \text{ \AA}$, $c^2 = 910,00 \text{ \AA}$).

Термографическое исследование пероксометатитанатов щелочных металлов позволило обнаружить два эндотермических эффекта у моногидратов этих соединений: один незначительный при 80° С, переходит затем в большой эндотермический эффект, начинающийся выше 120° С. У пероксометатитаната рубидия наблюдается лишь один большой эндотермический эффект, начинающийся выше 120° С.

Сопоставление результатов термографического исследования с результатами химического анализа и рентгеновскими данными позволяет утверждать, что пероксометатитанаты щелочных металлов относятся к истинным перекисям, а вода, присутствующая в этих соединениях, является кристаллогидратной.

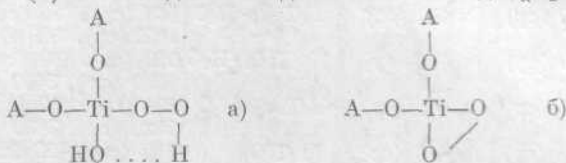
Высказанные соображения хорошо согласуются с ИК-спектроскопическими исследованиями этих соединений. Наблюдаемые у моногидратов пероксометатитанатов щелочных металлов полосы поглощения 1620 и 3450 см⁻¹ соответствуют поглощению воды в области деформационных колебаний НОН и валентных колебаний связи ОН, что указывает на присутствие в исследуемых соединениях молекул воды как таковых и свидетельствуют о кристаллогидратном характере этих соединений [7, 8]. Положение в моногидрате полосы 3450 см⁻¹ соответствует наличию молекул воды, связанных водородной связью. У пероксометатитаната рубидия эти полосы отсутствуют, что подтверждает отсутствие гидратной воды в его молекуле. ИК-спектроскопическое исследование отожженных при 105° С моногидратов пероксометатитанатов позволило обнаружить почти полное исчезновение полос 1620 и 3450 см⁻¹, что соответствует образованию безводных пероксометатитанатов.

Наличие характерной для пероксометатитанатов полосы поглощения при 870 см⁻¹ следует, вероятно, отождествить с образованием в этих соединениях валентной связи О—О, обнаруженной Жигером [9] для перекиси водорода (877 см⁻¹). Интенсивность этой полосы поглощения уменьшается по мере нагревания пероксометатитанатов выше 120° С. Но даже у образцов, отожженных выше 400° С, можно обнаружить эту полосу поглощения, которая проявляется в интервале 850—870 см⁻¹. У исходных метатитанатов щелочных металлов, полученных вышеуказанным способом, эта полоса отсутствует.

Однако полное разложение пероксометатитанатов в 0,1 N H₂SO₄ происходит нацело уже при нагревании до 60—70° С.

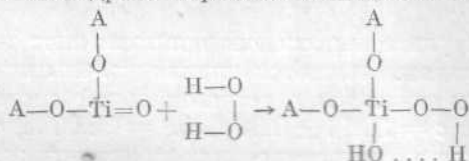
Полосы поглощения пероксометатитанатов, лежащие в области малых частот, позволяют отождествить их с валентным и деформационным колебаниями октаэдра [TiO₆], несколько деформированными по сравнению с колебаниями октаэдра [TiO₆] у метатитанатов щелочных металлов.

На основании приведенных исследований логично рассматривать структурную формулу моногидратов пероксометатитанатов щелочных металлов в виде формулы (а) и безводных соединений — в виде формулы (б):

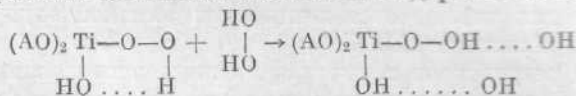


Наиболее вероятный механизм разложения перекиси водорода на метатитанатах щелочных металлов, ввиду способности последних образовывать пероксосоединения с водородной связью, сводится к следующему:

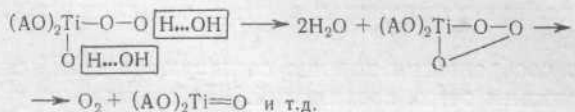
1. Образование моногидрата пероксометатитаната щелочного металла:



2. Увеличение числа водородных связей в пероксометатитанате щелочного металла благодаря хемосорбции молекулы перекиси водорода и образованию пероксометатитаната с большим содержанием кислорода [1]:



3. Распад пероксометатитаната, богатого кислородом:



ВЫВОДЫ

1. Осуществлен синтез пероксометатитанатов щелочных металлов из метатитанатов щелочных металлов и перекиси водорода.

2. Методами химического, оптического, рентгеновского, термографического и ИК-спектроскопического анализа изучены некоторые свойства и структура пероксометатитанатов щелочных металлов.

3. На основании проведенных исследований приводится вероятный механизм каталитического разложения перекиси водорода на метатитанатах щелочных металлов.

Литература

1. H. J. Walton. J. Amer. Chem. Soc., 29, 481 (1907).
2. У. Шамб, Ч. Сеттерфилд, Р. Вентворс. Перекись водорода. М., ИЛ, 1958.
3. С. А. Кутюлин, А. Е. Сергеева. Ж. физ. химии, 40, 2863 (1966).
4. С. А. Кутюлин и др. Авт. свид. СССР, № 157967; Бюлл. изобр. № 20, 12 (1963).
5. С. А. Кутюлин, А. И. Вулих. Ж. неорган. химии, 10, 140 (1965).
6. С. А. Кутюлин, А. И. Вулих и др. Ж. неорган. материалы, 1, 388 (1965).
7. Л. Беллами. Инфракрасные спектры сложных молекул. М., ИЛ, 1963, стр. 137.
8. Е. Д. Ручкин. Диссертация. Новосибирск, 1964, стр. 86.
9. Giguere. J. Chem. Phys., 18, 88 (1950).

Поступила в редакцию
4 февраля 1966 г.