

10. Powder Diffraction File Search Manual: Joint Committee of powder diffraction standards. Pennsylvania, 1973, p. 5—626.
11. Powder Diffraction File Search Manual: Joint Committee of powder diffraction standards. Pennsylvania, 1973, p. 8—372.

Институт общей и неорганической химии АН УССР,
Киев

Поступила 08.04.83

УДК 546.821:171.1+541.123.21

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ГЕКСАФТОРОТИТАНАТОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ С АММИАКОМ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

П. В. Нога, Ю. К. Делимарский

В работе [1, 2] впервые было обнаружено двухстадийное образование осадка гидроксида титана при взаимодействии водных растворов фторотитанатов щелочных металлов с аммиаком. При добавлении аммиака к раствору фторотитана щелочного металла выпадает осадок гидроксида титана. После его отделения из фильтрата через некоторое время (1—30 мин) выпадает второй осадок гидроксида титана. Такое двухстадийное выпадение его происходит только при наличии в растворе галогенидных ионов (Cl^- , Br^- , I^-). Время между выпадением первого и второго осадков тем больше, чем ниже температура. Так, при температуре 10° оно достигает 30 мин.

О причинах такого своеобразного явления была высказана гипотеза, в соответствии с которой двухстадийное образование осадка гидроксида титана связано с гидролизом комплексных анионов, обладающих различной прочностью [1]. В данной работе приведены результаты дополнительных исследований, подтверждающих справедливость этого предположения.

На первый взгляд сущность открытого в работе [1] явления можно было бы объяснить на основе коллоидно-химических представлений и двухстадийное образование осадка гидроксида титана объяснить процессами явной и скрытой коагуляции. Появление первого осадка — это процесс «явной» коагуляции. Благодаря пептизирующему действию хлористого аммония может иметь место еще и «скрытая» коагуляция, в результате чего появляется второй осадок.

В соответствии с коллоидно-химической гипотезой оба осадка могут образовываться в результате гидролиза ионов одного типа, например TiF_6^{2-} . При скрытой коагуляции всегда отмечается наличие эффекта Тиндаля в соответствующих коллоидных растворах [3], что наблюдалось и при образовании гидрозолей диоксида титана путем его пептизации [4, 5]. Для проверки справедливости коллоидно-химического объяснения двухстадийного образования гидроксида титана мы провели опыты по рассеиванию света в растворах после выпадения первого осадка.

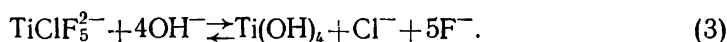
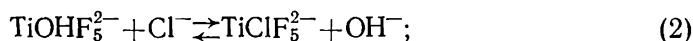
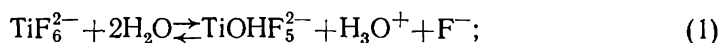
Для этого 50 мл 0,0491 М гексафторотитаната натрия, содержащего добавку HCl (при атомном соотношении $\text{Ti}:\text{F}:\text{Cl}=1:6:7$), и 50 мл раствора аммиака смешивали при температуре 10° . В этих условиях происходило двухстадийное образование гидроксида титана. Выпавший первый осадок отфильтровывали. Маточный раствор помещали в стеклянную кювету и при помощи линзы пропускали направленный пучок света. Опыты проводили в темной камере. При этом эффект Тиндаля не наблюдался. Следовательно, фильтрат после удаления первого осадка является не коллоидным, а молекулярным раствором. Таким образом, на основании коллоидно-химических представлений двухстадийное выпадение гидроксида титана не может быть объяснено. Кроме того, влияние галогенидных ионов здесь не учитывается.

Для проверки справедливости «химической концепции» двухстадийного образования гидроксида титана, упомянутой выше и изложенной в работе [1], были проведены следующие опыты.

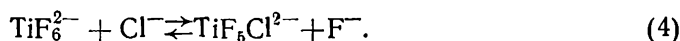
К 10 мл 0,04 н. раствора Na_2TiF_6 приливали 10 мл 0,04 н. раствора HCl , затем — 40 мл 0,08 н. раствора AgNO_3 . Избыток ионов серебра оттитровывали раствором NH_4CNS . Аналогичный опыт был проведен с таким же раствором соляной кислоты, не содержащем фторотитаната натрия. Различие в содержании хлора объясняется тем, что в растворах Na_2TiF_6 часть хлора входит во внутреннюю координационную сферу комплекса и не взаимодействует с AgNO_3 .

Анализ экспериментальных данных показывает, что в комплексном ионе TiF_6^{2-} часть ионов фтора замещается на эквивалентное количество ионов хлора. При этом атомное отношение $\text{Ti}:\text{Cl}$ оказалось равным 2:1. По-видимому, не во всех ионах TiF_6^{2-} фтор частично замещается на хлор.

Учитывая результаты аргентометрического исследования, процесс образования первого осадка гидроксида титана может быть описан следующим образом:

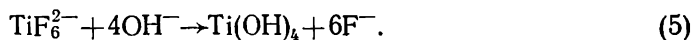


Равновесие (1) всегда имеет место во фторотитанатных растворах и описано в литературе [6]. При наличии в растворе ионов TiOHF_5^{2-} реакция (2) термодинамически более вероятна, чем реакция



Учитывая, что наличие ионов TiOHF_5^{2-} и TiClF_5^{2-} в исследованных нами растворах можно считать доказанным, образование первого осадка гидроксида титана в соответствии с уравнениями (1), (2) и (3) представляется нам наиболее вероятным.

Второй осадок образуется по схеме:



Увеличение времени стабильности раствора с понижением температуры объясняется не только уменьшением скорости химической реакции, но и образованием переохлажденного пересыщенного метастабильного раствора. Свойства таких систем рассмотрены в работе [7]. По-видимому, фильтрат после отделения первого осадка гидроксида титана и является таким раствором.

1. Чернов Р. В., Нога П. В. Взаимодействие фторотитанатных растворов с аммиаком.— Укр. хим. журн., 1968, 34, № 4, с. 351—356.
2. Чернов Р. В., Нога П. В. Поведение фторотитанатных ионов в водных растворах при низких температурах.— Журн. прикл. химии, 1976, 49, № 5, с. 1143—1144.
3. Песков Н. П. Физико-химические основы коллоидной науки.— Москва, ОНТИ, 1934.— 456 с.
4. Берестнева З. Я., Корецкая Г. А., Коргин В. А. Электронномикроскопическое исследование TiO_2 -золей и механизм образования коллоидных частиц.— Коллоид. журн., 1950, 12, № 5, с. 338—341.
5. Александрова Е. Н., Шиц А. А., Тюрикова О. Г. О кинетике коагуляции двуокиси титана.— Коллоид. журн., 1964, 26, с. 645—646.
6. Горощенко Я. Г. Химия титана: В 2-х т.— Киев: Наук. думка, 1970.— Ч. 1. 416 с.; 1972.— Ч. 2. 288 с.
7. Angell C. A. Viscous flow and electrical conductance in ionic liquids.— J. Chem. Phys., 1967, 46, N 12, p. 4673—4679.

Нежинский педагогический институт
Институт общей и неорганической химии АН УССР, Киев

Поступила 05.12.83