

ИК-СПЕКТР ГИДРАТИРОВАННОГО ДИОКСИДА ТИТАНА

**А.В. Кострикин, Р.В. Кузнецова, О.В. Косенкова,
А.Н. Меркулова, И.В. Линько**

ФГОУ ВПО «Мичуринский государственный аграрный университет»; Российский университет дружбы народов, г. Москва

Рецензент А.И. Завражнов

Ключевые слова и фразы: гидратированный диоксид титана; интенсивность ИК-спектров; область поглощения; продукт термолиза.

Аннотация: Целью настоящей работы является синтезировать и изучить методом ИК-спектроскопии гидратированный диоксид титана.

Несмотря на достаточно большое число работ, посвященных строению гидратированного диоксида титана, данный вопрос окончательно не разрешен.

Цель настоящей работы синтезировать и изучить методом ИК-спектроскопии гидратированный диоксид титана.

Гидратированный диоксид титана состава $TiO_2 \cdot H_2O$ был приготовлен следующим образом: навеску диоксида титана квалификации «х. ч.» смешивали с трехкратным мольным избытком твердого гидроксида натрия и нагревали в алундовом тигле при температуре 600...650 °С в течение 1 часа. Образовавшийся плав выщелачивали хлороводородной кислотой, разбавленной 1:1.

Из полученного прозрачного раствора концентрированным раствором аммиака осаждали гидратированный диоксид титана. Осадок промывали декантацией до отрицательной пробы на хлорид-ион и высушивали до состояния ксерогеля при температуре 50 °С.

ИК-спектры $TiO_2 \cdot H_2O$ и продукта его термолиза, выделенного при 1000 °С, записаны на приборе Specord 82M в матрице из бромиды калия. Отнесение наблюдаемых полос поглощения (табл. 1) выполнено на основе

Кострикин А.В. – кандидат химических наук, доцент МичГАУ; Кузнецова Р.В.; Косенкова О.В.; Меркулова А.Н. – сотрудники МичГАУ; Линько И.В. – сотрудник РУДН, г. Москва.

Таблица 1

**Максимумы полос поглощения (в см⁻¹)
и их относительная интенсивность и отнесение в ИК-спектрах
TiO₂ · H₂O и продукта его термоллиза**

50 °С	1000 °С	Отнесение	50 °С	1000 °С	Отнесение
3856 ср.		ν(OH)	1562 ср.	1547 ср.	δ(H ₂ O)
			1520 ср.	1526 ср.	
3740 ср.			1443 пл.	1477 сл.	δ(Ti–O(H)–Ti)
3594 ср.			1413 пл.		
	3437 ср.		1403 с.	1401 сл.	
	3390 ср.			1367 сл.	2ν(TiO)
3325 с.	3313 сл			1321 пл.	
	3254 сл.			1283 пл.	1283 пл.
	3210 сл.				1173 пл.
	3161 сл.			1089 пл.	
3097 с.	3084 сл		911 пл.		
2901 с.			855 пл.		
	2851 сл.	ν(H ₃ O ⁺)		838 пл.	ν(TiO)
	2812 сл.		821 пл.		
	2762 сл.		775 пл.		
2642 пл.			737 пл.		
	2595 сл.		725 пл.		
	1738 ср.	δ(H ₃ O ⁺)	697 пл.		
	1702 сл.			691 с.	
1696 сл.				646 пл	
1685 сл.	1680 сл.			609 с.	
1656 с		δ(H ₂ O)		568 с	
	1626 сл.		554 с.		
1590 пл.				529 с	

литературных данных, а также вследствие изменения их интенсивности в результате термоллиза образца. В спектре TiO₂ · H₂O в области поглощения ν(OH) колебаний 3800...2600 наблюдается широкая интенсивная полоса поглощения, имеющая несколько максимумов. Обращает на себя внимание присутствие полос поглощения ν(OH) с аномально высокими (3856 ср., 3740 ср, 3898 сл.) и низкими (2642 пл.) значениями максимумов. Отметим, что полосы поглощения с максимумами около 3700 см⁻¹ в ИК-спектрах образцов гидратированного диоксида титана наблюдали также авторы [1, 2]. Данный факт может быть обусловлен присутствием в структуре TiO₂ · H₂O трех типов гидроксогрупп: а) концевые ОН-группы, не участвующие в водородном связывании – максимумы полос поглощения их колебаний 3856, 3747 см⁻¹. Известно, что в спектре LiOH полоса ν(OH) наблюдается при 3678 см⁻¹ [3]. Теоретический расчет положения ν(OH) в гидроксиде Mg(OH)₂ показывает еще более высокое значение [4]; б) ОН-группы, принимающие участие в интенсивном водородном связывании. Полосы поглощения ν(OH) колебаний таковых групп лежат в пре-

делах 3600...2900 см⁻¹ [5, 6]; в) аномально низкие значения $\nu(\text{OH})$, проявляющиеся в названном спектре, позволяют предполагать присутствие в структуре $\text{TiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ атомных групп по своим характеристикам близким к H_3O^+ . Это предположение основано на следующем. Присутствие иона H_3O^+ в структуре гидрата $\text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ обуславливает появление в его ИК-спектре полосы $\nu(\text{OH})$ с максимумом при 2780 см⁻¹ [7]. В гидрате хлорной кислоты $\text{HClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ полосы поглощения колебаний $\nu(\text{OH})$, обусловленные присутствием в структуре иона H_3O^+ , наблюдаются в интервале 2820...2400 см⁻¹ [8]. Однако полосы поглощения иона H_3O^+ , которые можно было бы считать аналитическими по факту его присутствия, лежат в иной области поглощения [5]. В спектре продукта термолиза интенсивность полос поглощения в обсуждаемой области сильно уменьшена. Имеющиеся здесь слабоинтенсивные полосы, вполне вероятно, обусловлены гидратацией образца парами воды атмосферы.

В области поглощения $\delta(\text{H}_2\text{O})$ колебаний в спектре $\text{TiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ наблюдается группа полос с максимумами 1696, 1685, 1656 и 1590 см⁻¹. Такое количество разрешившихся максимумов указывает на разнообразие энергии взаимодействия молекул воды с элементами структуры гидратированного диоксида. Обращают на себя внимание полосы с максимумами при 1696 и 1685 см⁻¹, которые вполне могут служить аналитическими на присутствие в структуре TiO_2 иона гидроксония H_3O^+ . Известно, что деформационные колебания $\delta(\text{HOH})$ иона H_3O^+ проявляются в области 1670...1800 см⁻¹ [5]. Так, например, для гидрата $\text{HClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ они наблюдаются при 1670 см⁻¹, для гидрата $\text{HClO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ деформационные колебания $\delta(\text{HOH})$ иона H_3O_2^+ лежат при 1680 см⁻¹ [8]. Названные колебания в ИК-спектре $\text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ наблюдаются при 1680 см⁻¹ [7], а у содержащего воду жидкого SO_2 при 1700 см⁻¹ [9]. Причем необходимо отметить, что вместе с указанными $\delta(\text{HOH})$ в спектрах перечисленных соединений присутствуют низкочастотные максимумы полос поглощения $\nu(\text{OH})$, проявляющиеся ниже 2900 см⁻¹, то есть именно так, как мы видим в спектре $\text{TiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (см. табл. 1).

Таким образом, присутствие в двух областях спектра полос поглощения, характерных для иона гидроксония служит достаточно убедительным указанием на присутствие в структуре образца $\text{TiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ атомных групп H_3O^+ . Присутствие частиц H_3O^+ в гидратированном диоксиде титана доказывается также его высокой протонной проводимостью [10], а также слабыми кислотными свойствами его водных суспензий [2]. Присутствие иона H_3O^+ следует также из данных ПМР, которые «не позволяют представить первую производную формы линии ПМР образцов гидратированного диоксида титана в виде суммы только двух сигналов от изолированных протонов OH групп и молекул воды» [2]. Полосы поглощения с максимумами при 1590...1520 см⁻¹ обусловлены $\delta(\text{H}_2\text{O})$ молекул воды располагающихся в микро- и макропорах, присутствие которых в образцах гидратированного диоксида титана указывается авторами [10].

Полосу поглощения с максимумом при 1403 см⁻¹, имеющую, однако, два плеча при 1443 и 1413 см⁻¹, интенсивность которой сильно уменьша-

ется при нагревании можно отнести к мостиковым колебаниям $\delta(\equiv \text{Ti} - \text{O}(\text{H}) - \text{Ti} \equiv)$. Отметим, что полосы поглощения с максимумом при 1420 см^{-1} наблюдалась авторами [11] в ИК-спектре соединения, определенного ими, как $\text{TiO}(\text{OH})_2$ и отнесена к $\delta(\text{TiOH})$. Вне сомнения эти полосы располагаются несколько ниже, а именно, при 1283 см^{-1} (плечо) и при 1089 см^{-1} , интенсивность которых сильно уменьшается при нагревании образца. Вторая полоса, а именно при 1089 см^{-1} , проявляется в виде слабовыраженного плеча и поэтому требует особых пояснений. Как видно из сравнения спектров интенсивность полос поглощения в спектре $\text{TiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в этой области наблюдается с 1169 см^{-1} в виде единой диффузной полосы, обусловленной наложением целого ряда полос колебаний $\delta(\text{TiOH})$ и $\nu(\text{TiO})$. В ИК-спектре продукта термолитиза, выделенного при $1000 \text{ }^\circ\text{C}$, интенсивное поглощение наблюдается с 1043 см^{-1} . Такое различие в положении частот начала интенсивного поглощения обусловлено уменьшением интенсивности полосы $\delta(\text{TiOH})$, проявляющейся в виде слабовыраженного плеча, вплоть до полного исчезновения. Отметим, что появление названных колебаний в этой области вполне согласуется с таковыми, наблюдаемыми для различных соединений других элементов (табл. 2).

Колебания $\nu(\text{TiO})$ октаэдра TiO_6 проявляются в ИК-спектрах $\text{TiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и продукта его термолитиза в виде широкой диффузной полосы поглощения в области $900 \dots 500 \text{ см}^{-1}$, имеющей несколько максимумов, что указывает на сильные искажения титан-кислородного октаэдра в структурах соединений.

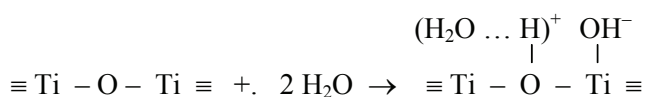
Сравнение интенсивностей $\nu(\text{OH})$ с $\nu(\text{H}_3\text{O}^+)$ и $\delta(\text{H}_2\text{O})$ с $\delta(\text{H}_3\text{O}^+)$ ИК-спектров образцов $\text{TiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и продукта его термолитиза, позволяет констатировать, что в ИК-спектре продукта термолитиза интенсивность полос поглощения, обусловленных частицами H_3O^+ выше, что может свидетельствовать о повышении доли частиц H_3O^+ в продукте термолитиза по сравнению с таковой для $\text{TiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Учитывая, что продукт термолитиза адсорбировал молекулы воды атмосферы, мы можем предполагать их сильные изменения именно на поверхности кристаллитов TiO_2 . Обладающий высо-

Таблица 2

Волновые числа (в см^{-1}) полос поглощения $\delta(\text{MOH})$ в ИК-спектрах различных соединений

Соединение	$\delta(\text{ЭOH})$	Литература	Соединение	$\delta(\text{ЭOH})$	Литература
$\text{B}(\text{OH})_3$	1193	[12]	$\text{Rb}_2\text{Pb}(\text{OH})_6$	1034...934	[14]
$\text{E-Zr}(\text{OH})_2$	1092	[12]	$\text{K}_2\text{Pt}(\text{OH})_6$	1055	[15]
$\text{NaSb}(\text{OH})_6$	1107	[12]	$\text{Ba}_2\text{Zn}(\text{OH})_6$	1065...652	[16]
$\text{Te}(\text{OH})_6$	1228; 1134	[12]	$\text{K}_2\text{Hf}(\text{OH})_6 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$	1036; 940	[17]
$\text{MgSn}(\text{OH})_6$	1172...1095	[13]	$\text{Na}_2\text{Hf}(\text{OH})_6$	1093...867	[17]
$\text{Rb}_2\text{Sn}(\text{OH})_6$	1015...935	[14]	$\text{Na}_2\text{GeO}_2(\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1124...887	[14]

кими электростатическими характеристиками ион титана поляризует адсорбированные молекулы воды, что и приводит к появлению ионов оксония по возможной схеме [2]:



Отметим, что в [18] констатируется образование при диссоциативной хемосорбции воды ионов H^+ и OH^- . Вполне вероятно, что к такому взаимодействию способны координационно насыщенные атомы титана поверхности.

Список литературы

1. Первушин, В.Ю. [и др.] // Журн. неорг. хим. – 1985. – Т. 30, вып. 4. – С.855.
2. Плетнев, Р.В. Гидратированные диоксиды элементов IV и V групп / Р.В. Плетнев [и др.]. – М. : Наука, 1986. – 160 с.
3. Wickerheim K.A. // J. Chem. Phys. – 1959. – V.81. – P. 863.
4. Рамбиди Н.Г. [и др.] // Журн. неорг. хим. – 1984. – Т. 29. – С. 2009.
5. Макагун, В.Н. Химия неорганических гидратов / В.Н. Макагун. – Минск : Наука и техника, 1985. – 246 с.
6. Зайцев, Б.Е. Спектрохимия координационных соединений / Б.Е. Зайцев. – М. : Изд-во РУДН, 1991.- 536 с.
7. Sovaie R., Giguere P.A. // J. Chem. Phys. –1964. – V. 41. – P. 2698.
8. Зайцев, Б.Е. Спектроскопические методы в неорганической химии. Часть 1. Колебательные и электронные спектры / Б.Е. Зайцев. – М. : Изд-во Рос. ун-та дружбы народов, 1974. – 185 с.
9. Giguere P.A., Madec C. // Chem. Phys. Letter. – 1976. – V. 37. – P. 569.
10. Slade R.C.T., Cross M.G., England W.A. // Solid State Ionics. –1982. – № 6. – P. 225.
11. Лимарь, Т.Ф. [и др.] // Журн. неорг. хим. – 1969. – Т. 14, вып. 9. – С. 2307.
12. Maltese, M. The infrared spectra and structure of complex hydroxosalts / M. Maltese, W.J. Orville-Tromas. – J. Inorg. Nucl. Chem. – 1967. – V. 29, – Pp. 2533-2544.
13. Баличева, Т.Г., Петрова Г.А. [и др.] // В сб. Проблемы современной химии координационных соединений. – Л., 1970. – С. 162.
14. Кострикин, А.В. Синтез, строение и некоторые физико-химические свойства гидроксолей элементов подгруппы Германия и щелочных металлов : дис. ... канд. хим. наук / А.В. Кострикин. – М. : Изд-во МГПИ, 1988. – 180 с.
15. Венсковский, Н.У. Синтез и физико-химическое исследование гидроксо соединений палладия (IV) : дис. ... канд. хим. наук / Н.У. Венсковский. – М. : Изд-во Рос. ун-та дружбы народов, 1977. – 180 с.
16. Петрищева, Л.П. Синтез, свойства и строение гидроксометаллатов (II) : дис. ... канд. хим. наук / Л.П. Петрищева. – М. : ТХТ, 1985. – 150 с.

17. Кузнецова, Р.В Синтез, строение и физико-химические свойства оксо-, оксогидрокси- и гидроксо соединений гафния с некоторыми щелочными и щелочноземельными металлами : дис. ... канд. хим. наук / Р.В. Кузнецова. – М. : Изд-во Рос. ун-та дружбы народов, 2000. – 105 с.
18. Хауфе, К. // Журн. физ. хим. – 1978. – Т.52, № 12. – С. 3058.
-

IR-Spectrum of Hydrated Titanium Dioxide

**A.V. Kostrikin, R.V. Kuznetsova, O.V. Kosenkova,
A.N. Merkulova, I.V. Linko**

*Michurinsk State Agrarian University
Russian University of Peoples' Friendship, Moscow*

Key words and phrases: hydrated titanium dioxide; intensity of IR-spectra; absorption area; product of thermolysis.

Abstract: The purpose of the given work is to synthesize and examine hydrated titanium dioxide using IR-spectroscopy method.

© А.В. Кострикин, Р.В. Кузнецова, О.В. Косенкова,
А.Н. Меркулова, И.В. Линько, 2007