

К ВОПРОСУ О РАСТВОРИМОСТИ В СИСТЕМЕ $\text{Na}_2\text{O}-\text{TiO}_2-\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$ ПРИ 25 °С

**А.В. Кострикин, С.В. Тарасова, Ф.М. Спиридонов,
И.В. Линько, О.В. Косенкова, П.А. Кострикин**

ФГОУ ВПО «Мичуринский государственный аграрный университет», г. Мичуринск; ГОУ ВПО «Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова»; ГОУ ВПО «Российский университет дружбы народов», г. Москва

Рецензент С.И. Дворецкий

Ключевые слова и фразы: гидрат; изотерма растворимости; продукт термолиза; растворимость; система растворимости; титанат натрия.

Аннотация: Изучена растворимость в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{TiO}_2-\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$ при 25 °С. Изотерма имеет два максимума растворимости. Установлено образование двух титанатов натрия $\text{Na}_2\text{Ti}_5\text{O}_{11} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Широкое использование титанатов и цирконатов щелочноземельных металлов в качестве сегнето-электрической керамики и протонных проводников потребовало уменьшения энергетических затрат на их получение. Одним из направлений понижения температуры их синтеза является использование щелочных растворов. Так, например, титанат стронция SrTiO_3 и нанокристаллический титанат бария BaTiO_3 в концентрированных щелочных растворах синтезированы уже при 80 °С [1], нанокристаллический цирконат бария BaZrO_3 – при 120 °С [2], цирконат стронция SrZrO_3 – при 100 °С [3], последний, однако, содержал в своем составе значительные количества натрия. Подробное исследование форм ионов титана и циркония, существующих в щелочных растворах, несомненно, позволило бы более точно подобрать условия синтеза, и с высоким выходом получать желаемые препараты. Однако вопрос о растворимости диок-

Кострикин А.В. – кандидат химических наук, доцент кафедры химии МичГАУ; Тарасова С.В. – старший преподаватель кафедры химии МичГАУ, г. Мичуринск; Спиридонов Ф.М. – кандидат химических наук, доцент кафедры «Неорганическая химия» химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова, г. Москва; Линько И.В. – кандидат химических наук, доцент кафедры «Неорганическая химия» РУДН, г. Москва; Косенкова О.В. – ассистент кафедры химии МичГАУ; Кострикин П.А. – сотрудник МичГАУ, г. Мичуринск.

сида титана в щелочах изучен недостаточно. Так, в работе [4] отмечается, что в 36 %-ном растворе гидроксида натрия растворимость TiO_2 незначительна и составляет 60...100 мг/л ($7,5 \cdot 10^{-4} \dots 1,25 \cdot 10^{-3}$ моль/л). Использование в качестве реагента гидратированного диоксида титана вполне может привести к увеличению содержания титана в щелочном растворе.

При взаимодействии гидратированного диоксида титана с растворами гидроксида натрия авторами работы [5] зафиксировано большое разнообразие кристаллических образований: прямоугольные, ромбические, неправильной шестиугольной, восьмиугольной формы, а также игольчатые и спутано-волокнистые кристаллы. Соединения же, соответствующие данным кристаллическим формам, установлены не были. Подобные исследования, предпринятые авторами работы [6], также не содержат четких указаний на образование титанов натрия стехиометрического состава. И только в работе [7] на основании данных КР-спектроскопии указывается на образование гидрата трититаната натрия $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7 \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$.

Таким образом, анализ литературных данных позволяет констатировать недостаточную изученность вопроса о растворимости гидратированного диоксида титана в растворах щелочей и, в частности, в растворах гидроксида натрия. Отсутствуют также надежные сведения о соединениях, в этих растворах образующихся.

Цель настоящей работы заключается в изучении растворимости гидратированного диоксида титана в широком диапазоне концентраций растворов гидроксида натрия, в выделении и идентификации образующихся соединений.

Экспериментальная часть

Гидратированный диоксид титана состава $\text{TiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ был приготовлен следующим образом [8]: 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 одного 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 120 °С. Полученный продукт растирали в порошок в яшмовой ступке.

Полученные образцы $\text{TiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ рентгеноаморфны (прибор ДРОН-3,0, метод порошка, CoK_α -излучение, Fe^β -фильтр) и представляют собой однофазные прозрачные зерна, оптически слабо анизотропные, $n_g > 1,60$; $n_p < 1,60$ (поляризационный микроскоп МИН-8, набор иммерсионных жидкостей ИЖ-1). Эти образцы использовали для насыщения растворов гидроксида натрия.

Для ускорения достижения состояния равновесия растворы системы в герметизированных тефлоновых сосудах выдерживали в течение нескольких часов при температуре 120 °С, а затем термостатировали при

25 ± 0,5 °С. Временной промежуток между последовательными определениями состава для каждого раствора системы составлял от двух до пяти месяцев, а в отдельных точках до двух лет. Во всех случаях нами наблюдалось образование только истинных растворов (эффект Фарадея–Гиндаля отсутствовал). Для предупреждения попадания в систему углекислого газа атмосферы отбор проб проводили в боксе над гидроксидом калия.

Анализ аликвотной пробы на содержание в растворе гидроксида натрия осуществляли титрованием раствором серной кислоты в присутствии индикатора фенолрот, на содержание диоксида титана – гравиметрически [9]. Гравиметрическая форма – TiO_2 . Твердые фазы, находящиеся в равновесии с растворами системы, отделяли фильтрованием через фильтр Шотта №4, промывали абсолютным этаноном и высушивали под вакуумом над гидроксидом натрия. Полученные образцы подвергали кристаллооптическому, рентгенофазовому, химическому анализу, электронной микроскопии (сканирующей электронной микроскоп YSM-850, ×400–4000-кратное увеличение), а в отдельных случаях и термогравиметрии (дериватографы ОД-102 и Q-1500Д, нагрев на воздухе в динамическом режиме, скорость нагрева 10 °С/мин до 1000 °С, использовали платиновый и алундовый тигли, эталоном служил свежепрокаленный оксид алюминия Al_2O_3 , навеска варьировалась в пределах 100...200 мг). Последовательность операций химического анализа следующая. Навеску образца растворяли в соляной кислоте, разбавленной 1:1, и концентрированным раствором аммиака осаждали гидратированный диоксид титана. Осадок промывали декантацией горячей водой, фильтровали, сушили, переносили в фарфоровый тигель и нагревали до 800 °С. Гравиметрическая форма – TiO_2 . Содержание натрия в фильтрате определяли также гравиметрически [10], гравиметрическая форма – сульфат натрия Na_2SO_4 . Содержание воды устанавливали по данным термогравиметрии.

Результаты и их обсуждение

Найденные составы твердых и жидких фаз в системе $Na_2O-TiO_2 \cdot H_2O-H_2O$ сведены в табл. 1. Изотерма растворимости представлена на рис. 1.

Как видно из рис. 1, растворимость гидратированного диоксида титана в растворах гидроксида натрия имеет сложный характер. Во всем изученном интервале концентраций наблюдаются два максимума и два минимума растворимости. Первый максимум растворимости отмечен при концентрации раствора $NaOH$ 2,3 моль/л и составляет $3,90 \cdot 10^{-2}$ моль/л TiO_2 . При дальнейшем увеличении концентрации щелочи растворимость гидратированного диоксида титана в растворе гидроксида натрия уменьшается до $1,43 \cdot 10^{-2}$ моль/л TiO_2 . Второй максимум растворимости наблюдается при концентрации щелочи 9,5 моль/л и составляет $10,90 \cdot 10^{-2}$ моль/л TiO_2 . При дальнейшем росте концентрации раствора щелочи растворимость гидратированного диоксида титана также уменьшается, и при концентрации раствора $NaOH$ около 12,5 моль/л составляет $2,37 \cdot 10^{-2}$ моль/л TiO_2 – это второй минимум растворимости. При последующем увеличении концентрации раствора щелочи растворимость гидратированного диоксида титана

Таблица 1

**Составы жидкой и твердой фаз в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{TiO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$
при 25 °С**

№	Состав раствора, моль/л		Состав осадка			Отношение осадка к рентгеновскому излучению
	NaOH	$\text{TiO}_2 \cdot 10^{-2}$	Na, %	Ti, %	Соотношение Na : Ti	
1	0,29	0,90	–			Ренгеноаморфное
2	0,53	1,42	6,00	32,09	1:2,6	
3	1,20	2,20	8,99	30,76	1:1,64	
4	1,77	2,80	5,24	29,69	1:2,70	
5	2,20	3,30	7,67	37,50	1:2,40	
6	2,80	2,02	8,45	37,84	1:2,14	
7	2,80	2,07	9,47	37,42	1:1,85	
8	2,84	2,21	5,82	20,51	1:1,69	
9	2,91	3,03	8,61	36,86	1:2,05	
10	3,20	2,58	7,15	38,29	1:2,57	
11	3,65	1,43	6,43	37,52	1:2,80	
12	3,99	1,55	7,63	39,59	1:2,49	
13	4,78	3,56	7,90	12,53	1:0,762	
14	5,2	5,50	12,10	35,94	1:1,42	
15	5,8	7,10	11,77	34,78	1:1,41	
16	6,10	6,40	10,49	27,34	1:1,25	
17	7,20	8,00	6,75	25,68	1:1,82	
18	7,58	6,80	16,10	29,20	1:0,87	
19	8,50	3,97	11,47	34,78	1:1,45	
20	9,80	9,09	14,96	29,84	1:0,96	
21	10,03	4,22	10,60	33,50	1:1,51	
22	11,82	8,50	7,84	30,81	1:1,88	
23	12,01	2,60	6,46	34,03	1:2,52	
24	12,53	2,37	8,75	28,15	1:1,54	
25	13,56	2,47	9,09	30,95	1:1,63	
26	15,40	3,40	10,47	31,17	1:1,42	
27	17,43	6,07	14,68	22,59	1:0,74	

вновь резко возрастает. Такая форма изотермы растворимости может указывать на образование в данной системе трех различных титанов натрия. К сожалению, при наблюдаемых невысоких значениях растворимости диоксида титана метод остатков Скрейнемакенса не позволяет надежно установить состав образующихся в системе соединений. В то же время данный метод указывает, что в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{TiO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$ при 25 °С образуются различно гидратированные пента-, три- и дититанаты натрия $\text{Na}_2\text{Ti}_5\text{O}_{11} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Охарактеризовать эти соединения с помощью метода рентгенофазового анализа не представляется возможным, поскольку (см. табл. 1) все образцы ренгеноаморфны. Нами предпринята попытка идентифицировать их с помощью электронной микроскопии. Фотографии наблюдаемых

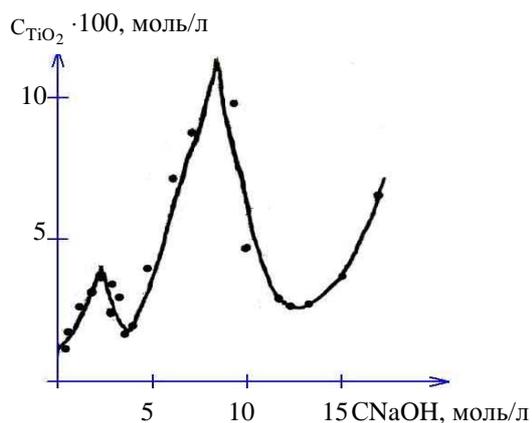


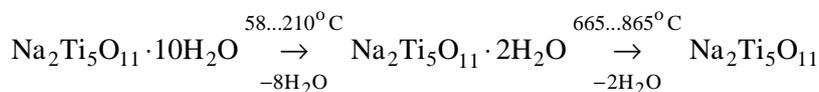
Рис. 1. Изотерма растворимости в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{TiO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$ при 25 °С

тыми образованиями (см. рис. 2, фото 2, 3). Создается впечатление, что осколки ксерогеля под действием щелочи переходят (рассыпаются) в мелкие образования, не имеющие, однако, ярко выраженного кристаллического характера. В абсолютном большинстве случаев соотношение элементов Na:Ti в твердых фазах, соответствующих данному участку изотермы растворимости, превышает 1:2 (см. табл. 1). Состав этих мелких образований может быть определен как гидрат пентатитаната натрия $\text{Na}_2\text{Ti}_5\text{O}_{11} \times 10\text{H}_2\text{O}$ (см. рис. 2, фото 3). Это соединение выделено нами из раствора системы с концентрацией щелочи 2,20 моль/л. Согласно данным кристаллооптического анализа, кристаллические агрегаты фазы представляют собой косоугольные таблички, анизотропные, с низкими цветами интерференции, показатель преломления много больше 1,60.

Результаты химического анализа соединения приводятся ниже:

	Na%	Ti%	H ₂ O%
найдено:	7,67	37,50	27,9
для $\text{Na}_2\text{Ti}_5\text{O}_{11} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ вычислено:	7,17	37,34	28,1

При нагревании гидрат пентатитаната натрия $\text{Na}_2\text{Ti}_5\text{O}_{11} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ теряет воду в две стадии, сопровождающимися эндотермическими минимумами на кривой ДТА. На первой стадии (min 118 °С) удаляется 8 моль воды. На второй – еще 2 моль воды (min 800 °С). Таким образом, процесс дегидратации соединения отвечает следующей схеме:



Убыль в массе:	найдено	22,1 %	5,8 %
	вычислено	22,5 %	5,6 %

С увеличением концентрации раствора щелочи с 3,65 до 9,5 моль/л отмечается переход мелких агрегатов в кристаллические образования столбчатого габитуса (см. рис. 2, фото 4, 5). В растворах системы с концентрациями растворов щелочи, превышающей 9,5 моль/л, наблюдаются агрегаты удлиненной формы, явно кристаллического характера (фото 5).

твердых фаз представлены на рис. 2. Как видно на фото 1 ($C_{\text{NaOH}} = 1,77$ моль/л, $C_{\text{TiO}_2} = 2,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л) в составе осадка присутствуют, подвергшиеся сильному травлению раствором щелочи, зерна $\text{TiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

После точки первого максимума в системе с концентрациями растворов NaOH, соответствующими первой нисходящей ветви изотермы растворимости, твердые фазы представлены мелкозерни-

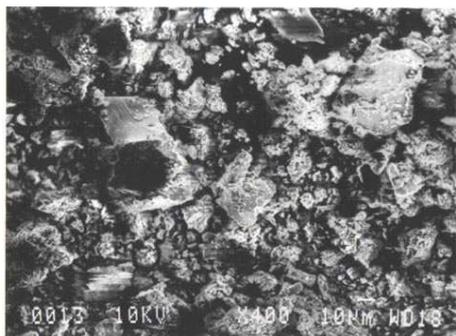


Фото 1

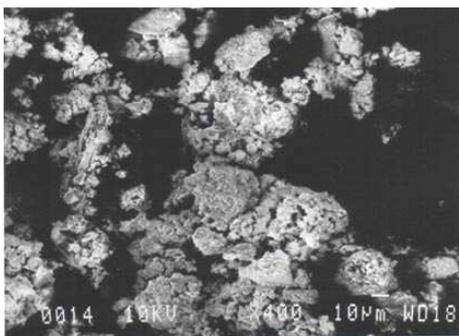


Фото 2

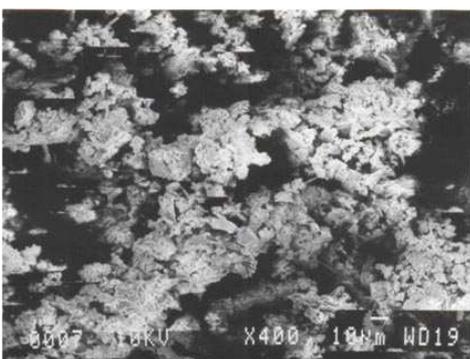


Фото 3



Фото 4

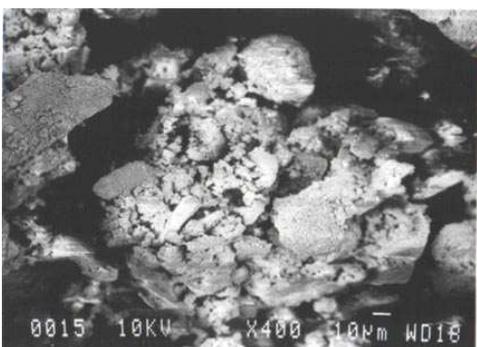


Фото 5

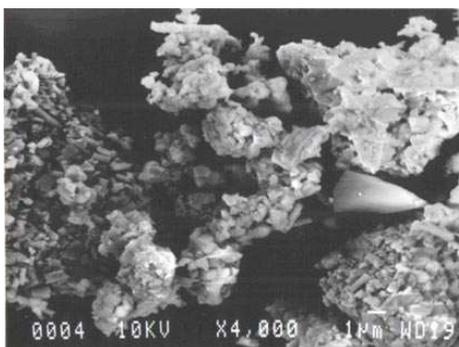


Фото 6

Рис. 2. Микрофотографии твердых фаз образовавшихся в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{TiO}_2-\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$ при 25 °С

Данные кристаллические образования выделены в системе при концентрации щелочи 10,0 моль/л. Их состав соответствует формуле $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7 \times 7\text{H}_2\text{O}$ (результаты химического анализа приводятся ниже):

	Na%	Ti%	H ₂ O%
найдено:	10,60	33,50	31,9
для $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ вычислено:	10,75	33,60	29,5

Дегидратация соединения $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ также осуществляется в две стадии, сопровождающимися эндотермическими минимумами на кри-

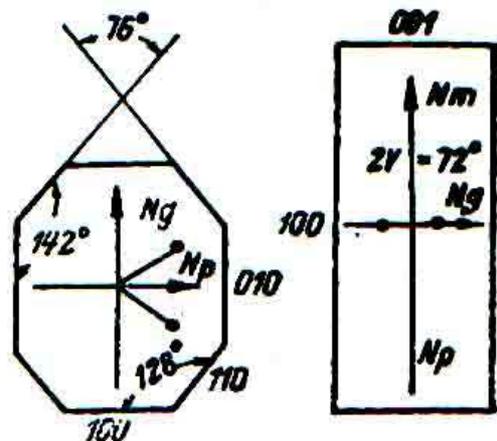
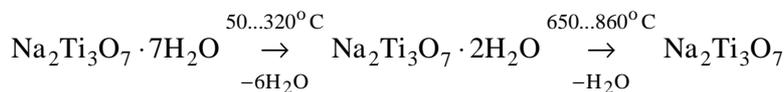


Рис. 3. Форма и некоторые оптические свойства кристаллов $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ [5]

вой ДТА. На первой стадии ($\text{min } 118^\circ\text{C}$) удаляется 6 моль воды, на второй ($\text{min } 730^\circ\text{C}$) – один моль воды, согласно следующей схеме:



Убыль в массе:	найдено	26,4 %	5,4 %
	вычислено	25,3%	4,2%

Продукты термического разложения соединения $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, выделенные при 900°C , были подвергнуты электронной микроскопии и рентгенофазовому анализу. На полученной фотографии (см. рис. 2, фото б) четко видны столбчатые кристаллы, по габитусу [5] и результатам рентгенофазового анализа [11, 12] соответствующие $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ (рис. 3). Необходимо подчеркнуть, что все рефлексы, наблюдаемые в рентгенограмме образца $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, индицируются в моноклинной сингонии, пространственная группа $\text{P}2_{1/m}$. Рефлексов, принадлежащих иным титанатам натрия, а также гидроксиду и карбонату натрия, нами не отмечено. Все это свидетельствует о том, что в системе при указанной концентрации щелочи нами выделен чистый гидрат трититаната натрия $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, а его термоллизом безводный трититанат $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$.

Выводы

1. Изучена растворимость в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{TiO}_2-\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$ при 25°C . Изотерма растворимости имеет два максимума при концентрациях щелочи 2,3 моль/л ($3,90 \cdot 10^{-2}$ моль/л TiO_2) и 9,5 моль/л ($10,90 \cdot 10^{-2}$ моль/л TiO_2).

2. Установлено образование двух титанатов натрия состава $\text{Na}_2\text{Ti}_5\text{O}_{11} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Рентгеноаморфные соединения охарактеризованы кристаллооптическим и химическим методами анализа. Предложены схемы их термического разложения.

Список литературы

1. Leoni M., Vivini M., Nanni P., Buscaglia V. // *J. Mater.Sci.Lett.* – 1996. – V.15. – P. 1302–1304.
2. Zhule P.P., Grudy D.C. // *Mater.Sci.Eng., B.* – 1994. – V. 23. – P. 29–35.
3. Макарова М.В., Казин П.Е., Зайцев Д.Д., Еремина Н.С., Третьяков Ю.Д., Янзен М. // *Неорган. матер.* – 2003. – Т.39, №5. – С. 614–619.
4. Химия редких и рассеянных элементов / под ред. К.А. Большакова. – М. : Высшая школа, 1965. – 349 с. – Т.1.
5. Синтез и свойства соединений ниобия, тантала и титана / А.К. Марова [и др.]. – М. : Наука, 1974. – 315 с.
6. Гидратированные диоксиды элементов IV и V групп / Р.Н. Плетнев [и др.]. – М. : Наука, 1986. – 160 с.
7. Balachandran U., Eror N.G. // *J. Solid. State Chem.* – 1982. – V.42, №3. – P. 276–282.
8. ИК-спектр гидратированного диоксида титана / А.В. Кострикин [и др.] // *Вопросы современной науки и практики. Университет им. В.И. Вернадского.* – 2007. – №2(8). – С. 181–186.
9. Коростелев, П.П. Титриметрический и гравиметрический анализ / П.П. Коростелев. – М. : Metallurgia, 1985. – 320 с.
10. Шарло, Г. Методы аналитической химии. Т. 2 / Г. Шарло. – М.-Л. : Химия, 1965. – 1204 с.
11. Andersson S., Wadsley A.D. // *Acta Crystallogr.* – 1961. – V.14. – P. 1245.
12. Картоотека ASTM, карточка №72-0148.

To Question of Interaction in $\text{Na}_2\text{O}-\text{TiO}_2-\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$ System at 25 °C

**A.V. Kostrikin, S.V. Tarasova, F.M. Spiridonov,
I.V. Linko, O.V. Kosenkova, P.A. Kostrikin**

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

Key words and phrases: solubility; system of solubility; isotherm of solubility; titanates of sodium; hydrate; product of thermolysis.

Abstract: Solubility has been studied in the $\text{Na}_2\text{O}-\text{TiO}_2-\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$ system at 25 °C. The isotherm has two maximums. Two titanates of sodium: $\text{Na}_2\text{O}-\text{TiO}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Na}_2\text{O}-\text{TiO}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ have been found in the system.

© А.В. Кострикин, С.В. Тарасова, Ф.М. Спиридонов,
И.В. Линько, О.В. Косенкова, П.А. Кострикин, 2008