

碳酸盐溶液中钛(IV)的配合物*

郑臣谋 刘宏喜 黄坤耀

(化学系)

摘 要

在 $25 \pm 1^\circ\text{C}$, 离子强度为 1.0 的条件下, 用溶解度-平衡移动法研究了碳酸盐溶液中 Ti(IV) 的状态. 当溶液中 $[\text{Ti}^{4+}] > 10^{-3} \text{ mol/L}$ 时, Ti(IV) 以二核配离子 $\text{Ti}_2(\text{CO}_3)_5(\text{OH})_5^-$ 存在; 在 $[\text{Ti}^{4+}]$ 较低时, 则单核配离子 $\text{TiO}(\text{CO}_3)_2^{2-}$ 和二核配离子共存. 同时测定了这两种配离子生成反应平衡常数.

关键词 碳酸钛(IV)配合物, 多核配合物

金属碳酸盐具有热分解温度低, 分解产物纯度高且表面活性大易于烧结成型等优点, 因此以它为中间体制备电子学氧化物材料的方法近来获得高度的重视^(1,2). 固态碳酸钛(IV)化合物的组成有好几种形式, 但结构尚未确定⁽³⁾. 最近我们对单晶氧钛(IV)碳酸胍的X-射线衍射研究发现, 晶体中Ti(IV)以7配位的单核 $\text{TiO}(\text{CO}_3)_2^{2-}$ 配离子存在⁽⁴⁾. 文献[5,6]研究了 $\text{TiO}(\text{OH})_2$ 在某些碳酸盐溶液中的溶解度. Набиванец^(7,8) 最近报道碳酸钛(VI)溶液中Ti(IV)以二核配离子 $\text{Ti}_2(\text{CO}_3)_5(\text{OH})_5^-$ 形式存在, 并计算了它的生成反应形式平衡常数. 我们在氧钒(IV)羟基碳酸盐配合物的工作⁽⁹⁾中体会到, 金属碳酸盐的水溶液状态是相当复杂的, 金属碳酸根配离子的组成与溶液中金属离子的浓度密切相关. 我们预计, 在低 $[\text{Ti}^{4+}]$ 的碳酸盐溶液中, 应该存在单核配合物. 本文实验结果和同时完成的单晶测定结果⁽⁴⁾证实了这一假设.

1 实验部分

1.1 $\text{TiO}(\text{OH})_2$ 的制备

用稀氨水溶液沉淀 TiCl_4 溶液得到新鲜的钛氢氧化物沉淀. 产物中的 OH^- 含量按[10]的方法测定, 结果表明新鲜沉淀符合 $\text{TiO}(\text{OH})_2$ 的组成⁽¹⁰⁾.

1.2 溶解度-平衡移动法实验

按实验要求, 加入计算量的 NaCl 、 NaHCO_3 或 Na_2CO_3 溶液和水并用稀盐酸和稀 NaOH 溶液小心调节到预定的 pH 后, 加入经洗涤离心后的新鲜 $\text{TiO}(\text{OH})_2$, 搅拌让其溶解. 平衡过程中释出的酸和碱用稀盐酸或 NaOH 溶液中和并稳定在所需的 pH. pH 用 821 型袖珍数字式 pH 离子计(中山大学电子厂)和复合电极(江苏电分析仪器厂)测

本文1989年11月22日收到

* 国家自然科学基金资助项目

定。实验结束后用双层慢速滤纸过滤,取滤液进行分析。实验温度 $25 \pm 1^\circ\text{C}$, $\mu = 1.0$, 以NaCl 维持。物料衡算表明,在本文实验范围内沉淀中不含固态碳酸钛(IV)化合物,故可排除副反应的发生。

1.3 分析方法

钛的分析用过氧化氢光度法。

HCO_3^- 和 CO_3^{2-} 用甲基橙和酚红-百里酚蓝双指示剂法滴定。平衡 $[\text{HCO}_3^-]$ 按下式计算:

$$[\text{HCO}_3^-] = \frac{CKa_1[\text{H}^+]}{Ka_1Ka_2 + Ka_1[\text{H}^+] + [\text{H}^+]^2}$$

式中 C 为碳酸盐总浓度, $Ka_1 = 10^{-5.99}$, $Ka_2 = 10^{-9.37}$ 为 H_2CO_3 电离常数 (25°C , $\mu = 1.0$)^[11]。

2 结果和讨论

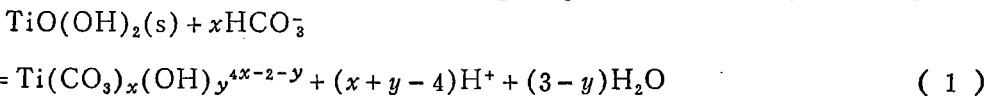
2.1 平衡时间的确定

由于碳酸钛(IV)配合物久置会发生水解^[10],为了确定溶解达到平衡而尚未发生水解的时间,进行了平衡时间的试验,结果见图1。由图1确定平衡时间为3h。

为了获得本文实验条件下碳酸盐不存在时 $\text{TiO}(\text{OH})_2$ 的溶解度数值,在 25°C , $\mu = 1.0$, $\text{pH} = 8 \sim 10.5$ 的条件下测得 $\text{Ti}(\text{IV})$ 的平衡浓度 $[\text{TiO}(\text{OH})_2] = (3.6 \pm 0.9) \times 10^{-8} \text{ mol/L}$, 它不随介质 pH 变化而改变,与文献[7, 12]相符。

2.2 配合物组成的确定

为确定 $\text{Ti}(\text{IV})$ 碳酸盐配合物的组成,首先测定单体形式物种各组分的比值。考虑到 $[\text{HCO}_3^-]$ 的控制,在实验上较 $[\text{CO}_3^{2-}]$ 方便,将 $\text{TiO}(\text{OH})_2$ 与 HCO_3^- 的反应写为:



其生成反应形式平衡常数 K 是:

$$K = \frac{[\text{Ti}(\text{CO}_3)_x(\text{OH})_{y^{4x-2-y}}][\text{H}^+]^{(x+y-4)}}{[\text{HCO}_3^-]^x} \quad (2)$$

对(2)式取对数并整理得:

$$\lg[\text{Ti}] = x\lg[\text{HCO}_3^-] + (x+y-4)\text{pH} + \lg K \quad (3)$$

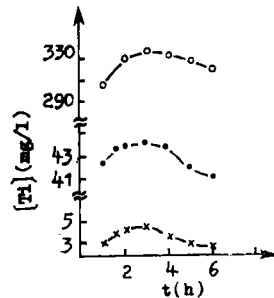


图1 平衡时间与溶液中 $[\text{Ti}^{4+}]$ 的关系
Fig. 1 Plot of equilibrium time vs. $[\text{Ti}^{4+}]$ in solution

× — $\text{pH} = 9.6$, $[\text{NaHCO}_3] = 0.2 \text{ mol/L}$
● — $\text{pH} = 9.0$, $[\text{NaHCO}_3] = 0.5 \text{ mol/L}$
○ — $\text{pH} = 9.0$, $[\text{NaHCO}_3] = 0.9 \text{ mol/L}$

式中 $[Ti]$ 为浸出液总 $[Ti^{4+}]$ 减去 $[TiO(OH)_2]$ 后的平衡 $[Ti^{4+}]$ 。确定式(3) x 和 y 值的实验结果示于图 2、3。图 2、3 中各直线的斜率 k 和截距 b 按最小二乘法计算。

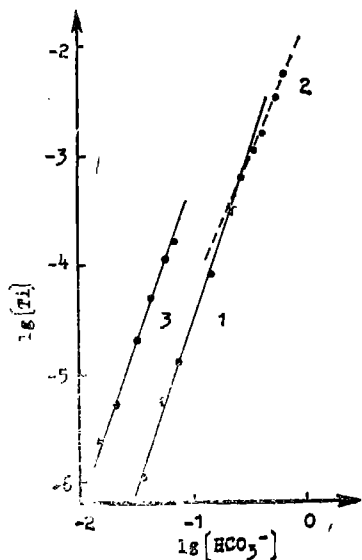


图 2 恒定 pH 的 $lg[Ti] - lg[HCO_3^-]$ 曲线

Fig. 2 Plot of $lg[Ti]$ vs.

$lg[HCO_3^-]$ at constant pH

1. $pH = 9.00 \pm 0.01, \mu = 1.0,$
2. $pH = 9.00 \pm 0.01, \mu = 1.0$
3. $pH = 10.50 \pm 0.01, \mu = 1.5,$

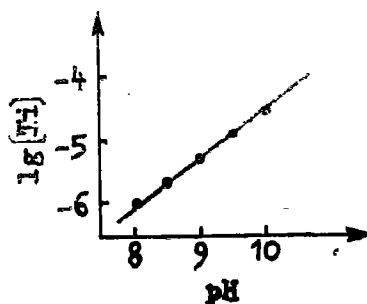


图 3 恒定 $[HCO_3^-]$ 的 $lg[Ti] - pH$ 曲线

Fig. 3 Plot of $lg[Ti]$ vs. pH at

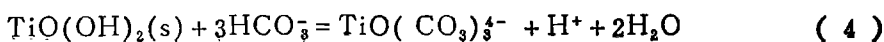
constant $[HCO_3^-]$

$[HCO_3^-] = 0.05 \pm 0.002 \text{ mol/L}$
 $\mu = 1.0$

由图 2 线 1 ($[Ti] < 10^{-3} \text{ mol/L}, \mu = 1.0$) 的斜率 $k_1 = 2.844, b_1 = -1.712$ 和线 3 ($[Ti] < 10^{-3.8} \text{ mol/L}, \mu = 1.5$) 的 $k_3 = 2.894, b_3 = -0.352$ 表明, 当溶液中 $[Ti] < 10^{-3} \text{ mol/L}$ 时, 体系偏离 $Ti_2(CO_3)_5(OH)_5^{5-}$ 二聚体状态^(7,8), 因为二聚体的 $x = k = 2.5$,

故体系同时还应存在 1 个 Ti^{4+} 离子配位 3 个 CO_3^{2-} 的单核配合物。由图 3 ($[Ti] < 10^{-4.5} \text{ mol/L}, \mu = 1.0$) 的斜率 $k = 0.724, b = -11.871$, 又据式(3) 知 $x + y - 4 = 0.724$, 取 $x = 2.844$, 得 $y = 1.880$ 。这一数值介于二聚体的 y 值 1.5 和单体被确定的 y 值 2 之间, 故单核配离子的组成应为 $Ti(CO_3)_3(OH)_2^-$ 。从图 2 线 1 和图 3 的实验条件计算得到的 K 值分别为 3.87×10^{-9} 和 6.74×10^{-9} , 两组不同实验获得的形式常数偏差较大, 这主要是由于两组实验的 $[Ti^{4+}]$ 差别较大所致。在下文校正处理 K_1 值时将会看到, 这一偏差将显著缩小。

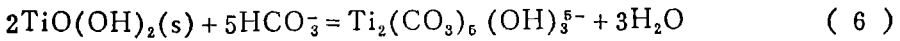
据文献[4]的结果, 上述单体表达式写成 $TiO(CO_3)_3^{4-}$ 是较为合理的。因此, 生成单体配合物的反应是:



其生成反应平衡常数 K_1 为,

$$K_1 = \frac{[\text{TiO}(\text{CO}_3)_3^{4-}][\text{H}^+]}{[\text{HCO}_3^-]^3} \quad (5)$$

由图 2 线 2 ($[\text{Ti}] > 10^{-3}$ mol/L, $\mu = 1.0$) 得 $k_2 = 2.533$, $b_2 = -1.896$ 这一数值符合文献 [7, 8] 所确定的配合物为二聚体的结果。为了确定这一 $[\text{Ti}^{4+}]$ 条件下二聚体的 y 值, 实验上要求恒定较高的 $[\text{HCO}_3^-]$, 这使得可利用的 pH 范围十分狭小。因为在高 pH 部分所需碳酸盐的量超过它的溶解度, 而在低 pH 部分体系将放出 CO_2 而无法恒定所需的 $[\text{HCO}_3^-]$ 。为此 y 值的确定应用图 3 单双体共存的数据。根据上文单体部分的讨论, 取 y 值为 1.5 是合理的。因此二核配合物的组成就是文献 [7, 8] 所确定的 $\text{Ti}_2(\text{CO}_3)_6(\text{OH})_3^{5-}$ 。所以生成二核配合物的反应是:



其生成反应平衡常数 K_2 为:

$$K_2 = \frac{[\text{Ti}_2(\text{CO}_3)_6(\text{OH})_3^{5-}]}{[\text{HCO}_3^-]^5} \quad (7)$$

2.3 生成反应平衡常数的计算

式 (7) 二核配离子生成反应平衡常数 K_2 由实验结果计算 列于表 1。取其平均值为 $(4.02 \pm 2.4) \times 10^{-2}$ 。表 1 各实验点所计得的 K_2 值偏差偏大, 原因是浸出液中 $[\text{Ti}^{4+}]$ 较高时, 生成配合物的速度减慢, 而配合物水解^[10]的速度增大, 因此, $[\text{Ti}^{4+}]$ 较高的实验点实际浸出钛量比理论值偏低。适当延长平衡时间并没有获得明显的好结果, 故表 1 数据仍为平衡 3 h 的实验值。

表 1 二核配离子生成反应平衡常数

Tab. 1 The equilibrium constants of formation reaction of dinuclear coordinate ions

$[\text{Ti}]$ (mol/L)	$[\text{HCO}_3^-]$ (mol/L)	$K_2 \times 10^2$
5.08×10^{-3}	0.681	1.73
3.16×10^{-3}	0.589	2.23
1.44×10^{-3}	0.420	5.51
9.95×10^{-4}	0.376	6.62

为了获得式 (5) 单核配离子生成反应平衡常数 K_1 , 对于图 2 线 1, 取实验点 $(-0.638, -3.543)$ 并应用 K_2 值计算这点的二聚体浓度, 校正得到符合反应式 (4) 平衡单体浓度的实验点 $(-0.638, -3.630)$ 。通过这校正后的点求符合式 (4) 的理论斜率为 3.00 的直线的截距是 -1.716 , 由此截距计得 $K_1 = 1.92 \times 10^{-11}$ 。同理对图 3

实验点(10.00, -4.506)进行校正求得反应式(4)的 $K_1 = 2.49 \times 10^{-11}$ 。这两组实验的 K_1 值较为接近, 取其平均值得 $K_1 = (2.21 \pm 0.28) \times 10^{-11}$ 。

参 考 文 献

- [1] 罗裕基等, 中山大学学报(自然科学)论丛(7), 化学论文集, 1985, 86
- [2] Лимарь Т Ф, Исследования в области химии и технологии минеральных солей и окислов. М.—Л.: Наука, 1965, 276
- [3] Лучинский Г П, Химия титана, 1971, 290
- [4] Li Peng Ju, *Inorganica Chimica Acta*, 175(1990), 105
- [5] Митюрева Т Т. Укр. хим. ж., 48(1982), 907
- [6] Лимарь Т Ф, Ж. неорган. химии, 14(1969), 1924
- [7] Набиванеч Б И, Ж. неорган. химии, 31(1986), 356
- [8] Набиванеч Б И, Вестник Киевского Политехнического Института, Химическое Машиностроение И Техноложия, 22(1985), 33
- [9] 郑臣谋等, 中山大学学报(自然科学版), 28(1989), 87
- [10] Лимарь Т Ф, Ж. неорган. химии, 14(1969), 2307
- [11] Butler, James N, *Carbon Dioxide Equilibria and Their Applications*, Addison Wesley Publishing Company, California, 1982, 241
- [12] Набиванеч Б И, Укр. хим. ж., 30(1964), 1124

Co-ordinate Compounds of Titanium(IV) in Carbonate Solution

Zheng Chenmou*, Liu Hongxi Huang Kunyao

Abstract

The state of titanium (IV) in carbonate solution was studied by solubility-equilibrium method at $25 \pm 1^\circ\text{C}$ and $\mu = 1.0$. In the solution with $[\text{Ti}^{4+}] > 10^{-3}$ mol/L, the titanium (IV) species presented in dinuclear coordinate ions $\text{Ti}_2\text{O}(\text{CO}_3)_5(\text{OH})_3^{5-}$ with formation reaction equilibrium constant of $(4.02 \pm 2.44) \times 10^{-2}$. In the case of $[\text{Ti}^{4+}] < 10^{-3}$ mol/L, both mononuclear coordinate $\text{TiO}(\text{CO}_3)_3^{4-}$ and dinuclear ions formed. The formation reaction equilibrium constant of mononuclear coordinate ions was $(2.21 \pm 0.28) \times 10^{-11}$.

Keywords titanium (IV) carbonate complex, polynuclear complex

* Department of Chemistry