

Морозова Н.О., Чепель А.А., Гороховский А.В.
(Саратовский государственный технический университет
имени Гагарина Ю.А., Саратов, Россия)

ВЛИЯНИЕ ТИПА ПОЛИТИТАНАТА КАЛИЯ НА КИНЕТИКУ ЕГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ С ВОДНЫМИ РАСТВОРАМИ ПЕРЕКИСИ ВОДОРОДА

Аннотация. Проведено исследование различных модификаций полититаната калия (ПТК), полученного в гидроксидно-нитратных расплавах различного состава при обработке порошков TiO_2 . Изучено влияние типа ПТК на скорость выделения кислорода в ходе взаимодействия с перекисью водорода. Проведено измерение йодного числа синтезированных разновидностей ПТК и продуктов полученных после их взаимодействия с растворами H_2O_2 . Проанализирован механизм изученных процессов и роль присутствия трехвалентного титана в составе ПТК на его активность в исследованных процессах.

Введение

Полититанат калия (ПТК) – представляет собой вещество, имеющее слоистую структуру. Синтез ПТК осуществляется путем обработки порошка диоксида титана в расплавах системы $KOH-KNO_3$ при $450-550^\circ C$. Благодаря тому, что в его структуре титан присутствует как в трехвалентном, так и в четырехвалентном состоянии, ПТК способен выступать в качестве катализатора окислительно-восстановительных реакций [1]. Можно предположить, что доля ионов Ti^{3+} в составе ПТК может определяться содержанием нитрата калия в исходном гидроксидно-солевом расплаве, используемых при синтезе ПТК (содержанием NO_3^- ионов, являющихся сильным окислителем. В нашей предыдущей работе [2] было показано, что полититанат калия может активно взаимодействовать с водными растворами пероксида водорода.

Одним из основных показателей, который используют для оценки окислительно-восстановительных свойств веществ, является йодное число [3]. Йодометрический метод позволяет количественно оценить присутствие в образе атомов химического элемента с различной степенью окисления благодаря их взаимодействию с раствором, содержащим одновременно I_2 и KI . Величина йодного числа, рассчитанная по результатам титрования продукта взаимодействия раствора тиосульфата натрия с исследуемым соединением. В нашем случае, в ряду исследуемых соединений (полититанаты калия, синтезированные в различных условиях) уменьшение йодного числа (остаточного количества молекулярного йода в титруемом растворе) может свидетель-

ствовать о более высоком содержании Ti^{3+} на поверхности порошков исследуемого твердого тела.

Методика эксперимента

Синтез изучаемых образцов ПТК проводился согласно методике [4]. Для изучения были выбраны составы, представленные в таблице 1. Изучение влияние химического состава образцов ПТК на скорость выделения кислорода проводилось на примере реакции с 30% раствором перекиси водорода. Полученные результаты представлены на рисунке 1 в виде кинетических кривых.

Таблица 1. Состав исследуемых образцов ПТК с массовыми долями компонентов

Образец	Содержание TiO_2 (масс.д.)	Содержание KOH (масс.д.)	Содержание KNO_3 (масс.д.)
ПТК 1	30	70	0
ПТК 2	30	50	20
ПТК 3	30	30	40

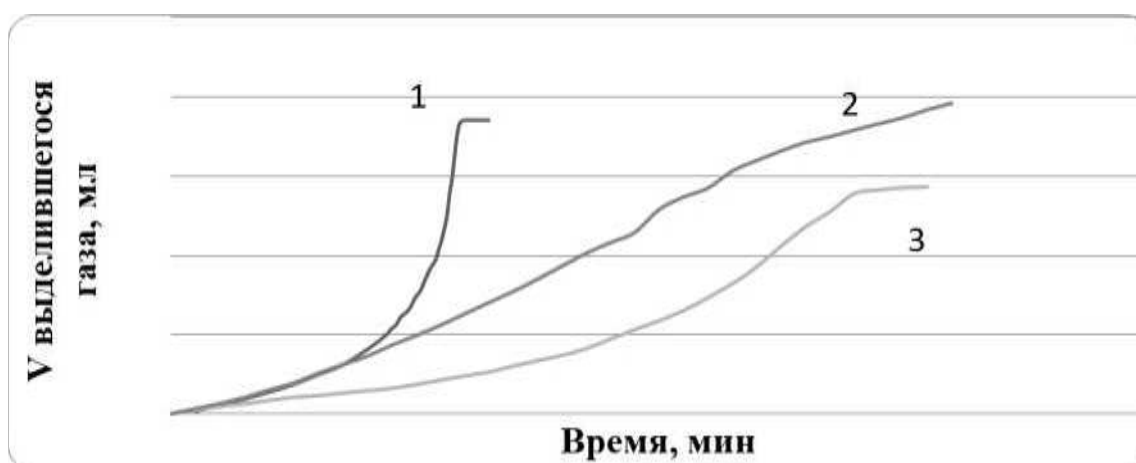


Рисунок 1. Кинетика выделения кислорода при добавлении к 0,05 г ПТК 30% раствора H_2O_2 , где 1 – ПТК 1, 2 – ПТК 2, 3 – ПТК 3.

Полученные результаты показывают, что для ПТК 1 и ПТК 3 кинетика выделения кислорода в ходе реакции соответствует по форме сглаженной S – образной кривой. Кривая 2, соответствующая образцу ПТК 2, приближается к квазилинейной зависимости. Чем больше отношение TiO_2/KOH , тем меньше скорость выделения кислорода и соответственно меньше объем выделяемого газа.

С помощью метода БЭТ были измерены значения площади удельной поверхности образцов до и после обработки H_2O_2 . Результаты представлены в таблице 2.

Таблица 2. Значения удельной поверхности образцов, м²/г

Вид ПТК	30-70	30-50-20	30-30-40
До обработки перекисью водорода	139,5	129,1	139,4
После обработки перекисью водорода	10,6	14,6	27,8

В данном исследовании фиксирование йодного числа проводилось спустя 30, 60 минут и спустя сутки после выдержки раствора с исследуемыми образцами в темном месте (для исключения фотостимулированного распада H₂O₂).

Адсорбционная активность по йоду для исследуемых образцов ПТК определялась с помощью ГОСТ 25699.3-90 [3] путем титрования раствора йода с исследуемым образцом тиосульфатом натрия. Навеска ПТК в растворе йода выдерживали в темноте в течение 30, 60 и 1440 минут (1 сутки). Затем раствор центрифугировали и титровали раствором тиосульфата натрия. Те же операции проводили с образцами полититаната калия после обработки перекисью водорода. Значения йодного числа для образцов ПТК до и после обработки перекисью водорода представлены в таблицах 3 и 4.

Таблица 3. Йодное число образцов ПТК до обработки H₂O₂

Время выдержки ПТК в растворе йода, мин	30-70	30-50-20	30-30-40
30	24,2	14,1	16,1
60	26,2	16,1	24,2
1440	58,5	62,6	61,8

Таблица 4. Йодное число образцов ПТК, обработанных H₂O₂

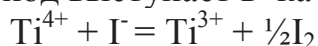
Время выдержки ПТК в растворе йода, мин	30-70	30-50-20	30-30-40
30	24,2	26,2	24,2
60	20,2	22,2	20,2
1440	10,1	18,2	14,1

После обработки перекисью водорода наблюдается снижение площади удельной поверхности образцов (табл. 2), которое можно объяснить интенсивным протеканием в исследуемых образцах процесса коагуляции частиц дисперсной фазы. Сопоставив полученные данные по йодометрическому титрованию со значениями площадей удельных поверхностей, можно сделать заключение, что чем больше

значение удельной поверхности, тем выше йодное число образца (образцы до взаимодействия с H_2O_2 спустя сутки имеют значения йодного числа выше, чем образцы после обработки H_2O_2).

Выводы

При титровании порошков ПТК после обработки H_2O_2 протекает обратная реакция, где йод выступает в качестве окислителя:



Таким образом, полученные результаты позволяют не только сделать вывод о том, что, при увеличении содержания нитрат-ионов в гидроксидно-нитратном расплаве при синтезе полититаната калия в ходе обработке порошка диоксида титана, полученный продукт имеет более высокое содержание титана в состоянии Ti^{3+} , но и количественно оценить его присутствие.

ЛИТЕРАТУРА

- 1.Способ получения кристаллического титаната калия: пат. № 2 366 609 Рос. Федерация: МПК С01G23/00, 10.09.2009
- 2.Морозова Н.О. Йодное число полититаната калия и его производных / Морозова Н.О., Сухорукова А.А., Гороховский А.В., Третьяченко Е.В., Растегаев О.Ю. / *Advances In Science And Technology: Сборник статей XXV международной научно-практической конференции*. Москва. 2019. (С. 83-84).
- 3.ГОСТ 25699.3-90 (ИСО 1304-85, СТ СЭВ 2129-89) Ингредиенты резиновой смеси. Технический углерод. Определение йодного числа.
- 4.Sanchez-Monjaras T. Molten salt synthesis and characterization of polytitanate ceramic precursors with varied $\text{TiO}_2/\text{K}_2\text{O}$ molar ratio / Sanchez-Monjaras T., Gorokhovskiy A.V., Escalante-Garcia J.I. *J. Am. Ceram. Soc.* 2008, Vol. 91, No 9, 3058-3065.