

ИССЛЕДОВАНИЯ ПО ЭЛЕКТРОХИМИИ КОЛЛОИДОВ.

II. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЗОЛЕЙ ДВУОКСИ ТИТАНА

В. А. Каргин

Как было показано в предыдущих работах нашей лаборатории¹ на ряде коллоидных растворов, большинство золей при разбавлении испытывают весьма характерные изменения. Ацидоидные золи* дают эффект „размывания“ коллоидных частиц вплоть до перехода всего коллоида в истинный раствор. Гетеромолекулярные золи эффекта размывания не дают. У них при разбавлении лишь повышается активность пептизирующего электролита до тех пор, пока коэффициент активности не достигнет единицы, после чего золь при разбавлении уже не претерпевает дальнейших изменений.

Таким образом, исследуя изменения коллоидного раствора при разбавлении, можно судить, обладает ли данный золь ацидоидными свойствами или нет.

Задачей настоящей работы являлось выяснение вопроса, как изменяются электрохимические свойства амфотерного вещества при переходе его в коллоидный раствор. В качестве такого вещества была выбрана двуокись титана, которая образует (см. ниже) как положительные, так и отрицательные золи.

В том случае, если бы TiO_2 в коллоидном состоянии сохранял амфолитные свойства, как положительные, так и отрицательные золи должны были бы обладать известными ацидоидными качествами.

Так, при разбавлении положительного TiO_2 -золя, пептизированного $TiCl_4$, вслед за изменениями, характерными для гетеромолекулярного золя (по достижении полной диссоциации для Cl -ионов дальнейших изменений не происходит), должны были бы последовать явления „размывания“, типичные для ацидоидных золей. Частицы золя должны были бы выделять в раствор Cl -ионы, и в том случае, если бы количество H -ионов в растворе превысило бы количество Cl -ионов — перезарядиться. Если же TiO_2 -золи не обладают амфолитными свойствами — ничего этого последовать не должно.

Ниже приведены данные о тех изменениях, которые претерпевают TiO_2 -золи при разбавлении, а также результаты потенциометрических титрований золей электролитами, могущие дать указания о природе коллоидного TiO_2 .

Методика

Положительные TiO_2 -золи готовились вливанием $TiCl_4$ в воду. Вливание производилось по каплям при постоянном размешивании. Таким образом можно получить золи двух видов. При вливании $TiCl_4$ в охлаж-

* Эффект размывания должны давать все изомолекулярные коллоиды (Pauli u. Valko, Elektrochemie d. Kolloide), но поскольку не существует ни одного изомолекулярного золя, где было бы доказано присутствие гидроксильной группы в качестве „gegen-иона“ — единственными представителями изомолекулярных золей являются ацидоиды.

денную льдом воду и последующем диализе полученного раствора получаются прозрачные, слабо опалесцирующие золи, слегка окрашенные в желтоватый цвет в проходящем свете и голубоватые в отраженном. Если же вливать $TiCl_4$ в горячую воду и затем нагревать раствор на водяной бане в течение 20—40 мин., получают молочно-белые золи, по внешнему виду похожие на золи мастики. Если вести нагревание более продолжительное время, то получают грубые, легко оседающие суспензии TiO_2 .

Под ультрамикроскопом оба золя дают различную картину. В прозрачных золях большинство частиц является амикронными (под ультрамикроскопом — светлое поле и немного видимых частиц), золи же, полученные при нагревании, дают прекрасную ультрамикроскопическую картину.

Из сказанного можно заключить, что частицы прозрачных золь более оводнены, чем частицы зольей, приготовленных горячим способом.

Это подтверждают и следующие явления: объем одного и того же количества TiO_2 в виде гидрофильного геля значительно больше, чем объем его в виде гидрофобного геля; гидрофобные золи выдерживают длительный диализ (10—15 суток) не коагулируя. Гидрофильные золи через 6—8 дней диализа сильно повышают вязкость и затем застывают в гель. Поэтому ниже прозрачные золи TiO_2 будут обозначаться, как гидрофильные, а приготовленные горячим способом — как гидрофобные.

Очищенные диализом в течение 5—6 суток (при двух сменах воды в сутки) золи содержали следующие количества:

№ зольей	г/л TiO_2	г/л Cl
I гидрофобный	19,52	0,647
III "	16,09	—
II гидрофильный	8,53	0,216
IV "	5,92	—

Получение отрицательного (ацидоидного) TiO_2 -золя сопряжено с большими затруднениями. В настоящей работе он готовился по следующему способу: гель, получившийся в результате 10-дневного диализа TiO_2 -золя (положительного, гидрофильного) пептизировался винной кислотой. Полученный коллоидный раствор подвергался длительному диализу в течение 20—25 дней в коллоидных мешках при двух сменах воды в сутки. После такой очистки золь содержал еще некоторое количество винной кислоты. Для окончательной очистки он подвергался электродиализу в течение $2\frac{1}{2}$ —3 час. при градиенте 5—6 В/см. При этом происходило частичное выпадение золя. После электродиализа отрицательные TiO_2 -золи содержали 0,5 г/л двуокиси титана и лишь следы винной кислоты. Как видно из нижеприведенных данных, они представляют собой чисто ацидоидные, размывающиеся золи, дающие при электрометрических титрованиях щелочью нерезкие перегибы¹, при титровании солями непрерывно продолжающееся выделение H -ионов².

Отрицательные золи TiO_2 легко получают также при перезарядке положительных зольей щелочью. При действии на положительные золи происходит частичная коагуляция, вследствие чего концентрация в образовавшемся отрицательном золе невелика. При действии аммиака коагуляции не происходит, и таким образом легко получить прозрачные опалесцирующие отрицательные золи с содержанием TiO_2 10—15 г/л. Эти золи мало стабильны и обычно через несколько дней превращаются в гель, дающий ясно выраженный эффект тиксотропии.

Результаты измерений

1. Положительные золи. Как было указано выше, по окончании диализа положительные TiO_2 -золи содержали около 0,01 г-экв. Cl -ионов. Часть их находилась в растворе в качестве „gegen“-ионов и соляной кислоты, часть оставалась на коллоидных частицах, вероятно в виде хлор-

окси титана. Подобно тому как это происходит на других золях, при приливании раствора электролита ионы противоположного частице знака (в данном случае — анионы) адсорбируются на нее, а Cl -ионы вытесняются в раствор. Этот процесс обменной адсорбции можно наблюдать при потенциометрическом титровании золя электролитами, измеряя изменения концентрации Cl -ионов при помощи каломельного электрода совершенно так же, как это было сделано в нашей лаборатории для золя окиси железа и алюминия³. Результаты титрования положительных гидрофобного и гидрофильного TiO_2 -золей приведены в табл. 1 и 2 и рис. 1, крив. I и II.

ТАБЛИЦА 1

Потенциометрическое титрование 10 см^3 TiO_2 -золя I (гидрофобного) Na_2SO_4 0,5N с каломельным электродом, темпер. 19,5°

см^3	mV	P_{Cl}	см^3	mV	P_{Cl}
—	145,6	2,06	0,25	136,5	1,905
0,01	147,2	2,09	0,30	135,1	1,88
0,02	148,6	2,11	коагуляция		
0,03	141,4	2,04	0,35	134,7	1,87
0,05	141,4	1,99	0,40	134,7	1,87
0,07	143,0	2,02	0,50	135,1	1,88
0,10	139,3	1,95	0,70	135,7	1,89
0,15	138,5	1,94	1,00	136,7	1,91
0,20	137,1	1,92	—	—	—

ТАБЛИЦА 2

Потенциометрическое титрование 5 см^3 TiO_2 -золя II (гидрофильного) + 15 см^3 H_2O Na_2SO_4 0,5N с каломельным электродом, темпер. 19,2°

см^3	mV	P_{Cl}	см^3	mV	P_{Cl}
—	197,3	2,96	коагуляция		
0,01	198,9	2,99	0,10	192,0	2,87
0,03	192,0	2,87	0,15	195,3	2,92
0,05	191,4	2,86	0,20	199,7	3,00
0,07	191,0	2,85	—	—	—

Приведенные титрования были сделаны спустя 4 месяца после приготовления золей. Свежеприготовленные золи TiO_2 при титровании их сернокислым натрием дают кривые вытеснения Cl -ионов, совершенно подобные тем кривым, которые получаются при титровании Fe_2O_3 -золя³.

На табл. 3 и рис. 1, кривая III, приведены результаты титрования гидрофобного TiO_2 -золя неделю спустя после его приготовления.

Повидимому, разница в кривых титрования старых и молодых золей объясняется сравнительно быстро протекающим процессом старения золя. Это предположение соответствует также результатам, полученным при титровании TiO_2 -золей азотнокислым калием.

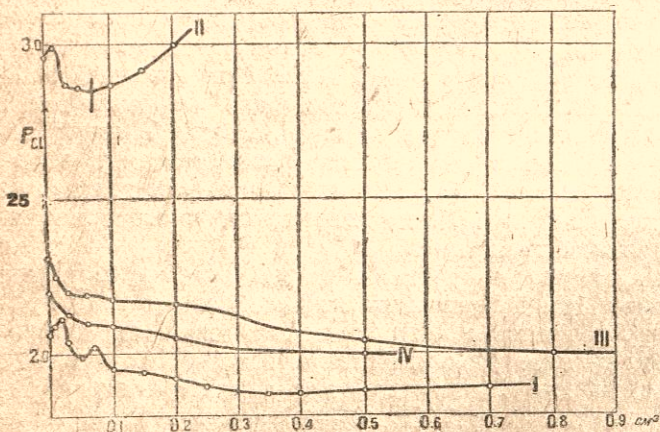


Рис. 1.

В табл. 4 даны результаты потенциометрического титрования KNO_3 старого золя (5 месяцев) (см. рис. 1, кривая IV).

Сравнивая результаты потенциометрических титрований положительных TiO_2 -золей солями с каломельным электродом и результаты подобных измерений на других положительных золях, мы видим следующее: молодые золи окиси железа дают только пологие кривые; старые Fe_2O_3 -золи дают

пологие кривые при титровании их нитратами, при титровании же сульфатами они дают такие же кривые, как молодые TiO_2 -золи, титруемые Na_2SO_4 и старые TiO_2 -золи при титровании нитратами. Старые TiO_2 -золи при титровании их Na_2SO_4 дают кривые с подъемом в начале кривых. Подобные кривые дают Al_2O_3 -золи³. На этих трех золях мы видим непрерывный ход изменения кривых вытеснения Cl -ионов от наиболее простой формы кривой до кривых титрования Al_2O_3 -золей.

ТАБЛИЦА 3

Потенциометрическое титрование 20 см^3
 TiO_2 -золя I (гидрофобного) Na_2SO_4 0,5N
 с каломельным электродом, темпер. 20,1°

см^3	mV	P_{Cl}	см^3	mV	P_{Cl}
—	160,4	2,31	0,50	144,3	2,04
0,01	156,8	2,25	0,80	142,1	2,00
0,03	153,6	2,20	коагуляция		
0,06	153,0	2,19	1,00	142,5	2,005
0,10	152,4	2,175	1,50	142,5	2,005
0,20	151,6	2,16	—	—	—

ТАБЛИЦА 4

Потенциометрическое титрование 10 см^3
 TiO_2 -золя I (гидрофобного) KNO_3 0,5N
 с каломельным электродом, темпер. 22,3°

см^3	mV	P_{Cl}	см^3	mV	P_{Cl}
—	155,0	2,20	1,00	143,4	2,00
0,03	150,8	2,13	1,50	144,0	2,01
0,06	149,0	2,10	2,00	144,4	2,02
0,10	148,6	2,09	3,00	147,0	2,065
0,20	146,0	2,05	4,00	150,8	2,13
0,50	143,4	2,00	коагуляции нет		

Все приведенные измерения, а также данные в табл. 5 значения KW (Koagulationswert) показывают, что электрохимические свойства золей весьма сходны, стабильность же различна: гидрофильные золи всегда менее стабильны, чем гидрофобные золи.

Измерения концентрации Cl -ионов при разбавлении золей показали что положительные TiO_2 -золи ведут себя подобно золям окиси железа³ давая кривые, характерные для гетеромолекулярных золей.

ТАБЛИЦА 5

KW для TiO_2 -золей III и IV. Концентрации в милли м/л

TiO_2 -золь III (гидрофобный)	TiO_2 -золь IV (гидрофильный)
KJ 97	12,2
KNO_3 67	9,8
KCl 59	9,1
KCNS 39	7,4

ТАБЛИЦА 6

Разбавление TiO_2 -золя II с хингидронным электродом, темпер. 17,1°

Разбав.	mV	pH	Разбав.	mV	pH
$1/1$	290,0	2,90	$1/64$	222,8	4,07
$1/2$	283,0	3,03	$1/128$	206,5	4,36
$1/4$	274,8	3,17	$1/256$	190,1	4,64
$1/8$	263,7	3,36	$1/512$	172,8	4,97
$1/16$	251,7	3,57	$1/1024$	155,5	5,24
$1/32$	237,7	3,31			

Кривые, дающие изменение pH при разбавлении, протекают так же, как и Cl -кривые, но несколько ниже последних. Связь между $p\text{-Cl}$ - и pH-кривыми объясняется тем, что при разбавлении золей одновременно с переходом Cl -ионов в раствор, как „gegen“-ионов, происходит также гидролиз TiCl_4 . Подобные же явления были описаны Паули и Петерсом⁴. При переходе всех Cl -ионов в раствор в виде „gegen“-ионов и соляной кислоты кривые переходят в прямую, идущую под углом в 45° (при соответствующем подобранных масштабах координат), показывающую, что при дальнейшем разбавлении золя концентрации Cl - и H-ионов уменьшаются во столько раз, во сколько разбавлен золь.

Даже при весьма высоких разбавлениях pH-кривая сохраняет форму прямой. Это показывает, что положительные TiO_2 -золи совершенно не

дают эффекта размывания, характерного для ацидоидных изомолекулярных зольей, и в частности для отрицательного TiO_2 -золя.

Результаты измерений pH и pCl при разбавлении гидрофильного TiO_2 -золя даны в табл. 6 и 7 и рис. 2. Кривая I соответствует H-ионам, кривая II — Cl-ионам. Гидрофобные золи дали те же результаты, что и гидрофильные, поэтому результаты измерений с ними отдельно не приведены.

Мы видим, что при разбавлении золь pH- и pCl-кривые переходят при известном разбавлении в прямые. Это показывает, что при дальнейшем разбавлении ионогенные группы коллоидной частицы не претерпевают дальнейших изменений. Дальнейшие изменения свойств частицы могут происходить только вследствие изменения pH раствора, а при достаточном большем разбавлении, когда pH раствора приближается к pH чистой воды, всякие изменения вообще должны прекратиться. К сожалению, измерения pH выше 5 в системе с ничтожной буферной емкостью недостаточно надежны, и продолжить кривую разбавления в области более высоких pH не представлялось возможным.

При разбавлениях до 200 раз знак коллоидных частиц, определяемый макрокатафоретическим методом, оставался положительным. Опыты с более разбавленным золем ненадежны, так как, несмотря на применение эффекта Тиндалля, граница золь — боковая жидкость (вода) почти не заметна.

Чтобы измерить знак частиц при более высоком pH, был приготовлен золь с исходным pH = 4,01. При разбавлении до 200 раз pH раствора равнялось 5,9 (для чистой воды — 6,2), причем знак частиц оставался положительным.

ТАБЛИЦА 7

Разбавление TiO_2 -золя II с каломельным электродом темпер. 17,0°

Разбав.	mV	P _{Cl}	Разбав.	mV	P _{Cl}
$1/1$	172,1	2,54	$1/16$	232,1	3,58
$1/2$	184,9	2,76	$1/32$	251,1	3,89
$1/4$	198,9	3,01	—	—	—
$1/8$	214,0	3,27	—	—	—

ТАБЛИЦА 8

Титрование 20 см³ TiO_2 -золя BaCl_2 0,1 N с хингидронным электродом, темпер. 17,2°

см ³	mV	pH	см ³	mV	pH
—	281,1	3,06	1,5	271,3	3,23
0,02	281,1	3,06	2,5	266,7	3,31
0,06	281,1	3,06	4,0	263,3	3,37
0,15	281,1	3,06	6,0	259,0	3,44
0,50	280,1	3,08	коагуляция		
1,00	275,7	3,15	8,0	256,2	3,49

Из всего вышеизложенного можно сделать заключение, что явлений диссоциации TiO_2 на водородные ионы и соответствующие анионы, чего можно было бы ожидать, принимая во внимание амфотерность TiO_2 , — не происходит.

С этой точки зрения являются непонятными результаты, полученные Лоттермозером⁵, нашедшим перезарядку положительных зольей при очень высоких разбавлениях, чего, повидимому, нельзя ожидать для коллоидной TiO_2 . Эффектов обменной адсорбции с катионами положительный золь TiO_2 также не дает. В табл. 8 (см. рис. 3, кривая I) приведены результаты титрования TiO_2 -золя BaCl_2 . Из данных видно, что при титровании происходит не подкисление, а подщелачивание. Результаты титрования TiO_2 совершенно аналогичны результатам титрований солям зольей окиси железа.

Наблюдающееся при этом повышение pH золья объясняется уменьшением гидролиза при коагуляции золья.

Можно было предположить, что вытеснение H-ионов подавляется присутствующей в золе соляной кислотой. С целью проверки этого предположения было произведено титрование хорошо очищенного диализом

золя с $pH=3,78$, содержащего $10,96 \text{ г/л TiO}_2$ и $0,06 \text{ г/л Cl}$. Результаты титрования показали, что и в этих условиях даже при больших концентрациях $BaCl_2$ выделение H -ионов не происходит (см. табл. 9 и рис. 3, кривая III).

2. Отрицательные золи. Как видно из приведенных ниже потенциометрических титрований, отрицательный TiO_2 -золь представляет собой изомолекулярный ацидоидный золь. При титровании его $BaCl_2$ происходит заметное вытеснение H -ионов, продолжающееся и после коагуляции (см. табл. 10 и рис. 3, кривая IV), подобно тому, как это наблюдается при титровании WO_3 -золя. При титровании его щелочью получается кривая с весьма нерезким перегибом. При разбавле-

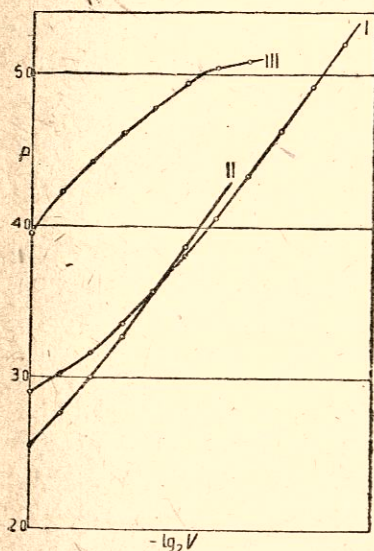


Рис. 2.

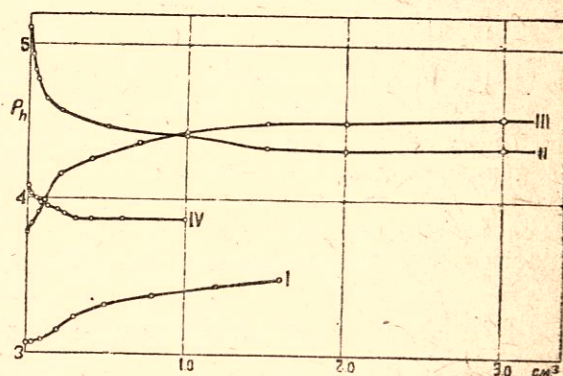


Рис. 3.

нии этот золь также дает эффект „размывания“, характерный для ацидоидных золей (табл. 11 и рис. 2, кривая III).

Все вышеприведенные данные относятся к золям, полученным путем пептизации TiO_2 посредством винной кислоты и последующим удалением ее длительным диализом и электродиализом. При таком способе приготовления все же не исключается возможность того, что ацидоидные свойства полученного золя обусловлены небольшими оставшимися количествами вин-

ТАБЛИЦА 9

Титрование $10 \text{ см}^3 TiO_2$ -золя $BaCl_2$ $0,1 N$ с хингидронным электродом, темпер. $21,7^\circ$

см^3	mV	pH	см^3	mV	pH
—	236,5	3,78	0,70	201,7	4,37
			коагуляция		
0,03	232,5	3,84	1,00	198,0	4,44
0,06	228,8	3,91	1,50	194,2	4,50
0,10	224,8	3,99	2,00	193,6	4,51
0,20	214,1	4,16	3,00	191,4	4,55
0,40	208,3	4,26	—	—	—

ТАБЛИЦА 10

Потенциометрическое титрование $10 \text{ см}^3 TiO_2$ -золя (отриц.) $BaCl_2$ $0,01 N$ с хингидронным электродом, темпер. $21,4^\circ$

см^3	mV	pH	см^3	mV	pH
—	218,8	4,08	0,23	229,0	3,90
0,02	221,4	4,03	коагуляция		
0,05	223,6	4,00	0,30	230,8	3,87
0,08	225,0	3,97	0,40	231,2	3,87
0,12	226,2	3,95	0,60	231,6	3,88
0,18	227,2	3,93	1,00	231,6	3,86

ной кислоты или каких-либо иных органических веществ. Поэтому была сделана попытка получения чистого золя TiO_2 электродиализом золя, полученного пептизацией TiO_2 едким натром. Получить таким образом стабильные золи не удалось, так как по мере удаления натрия золь коагулировал. Получен-

ный отрицательно заряженный гель также обладал кислыми свойствами. При титровании водной суспензии полученного геля BaCl_2 наблюдается, как видно из табл. 12 и рис. 3, кривая II, выделение H -ионов, характерное для ацидоидных золей.

ТАБЛИЦА 11

Разбавление TiO_2 -золя
(отриц.). Темпер. $20,5^\circ$

Разбавл.	mV	pH
$1/1$	227,7	3,94
$1/2$	211,1	4,23
$1/4$	199,6	4,42
$1/8$	189,2	4,60
$1/16$	178,7	4,78
$1/32$	168,3	4,96
$1/64$	163,8	5,04

ТАБЛИЦА 12

Титрование суспензии TiO_2 BaCl_2 0,01 N
с хингидронным электродом

см ³	pH	см ³	pH
—	5,11	0,5	4,47
0,02	4,83	1,0	4,42
0,05	4,77	1,5	4,34
0,1	4,64	3,0	4,36
0,2	4,57		

Таким образом чистая TiO_2 , полученная электродиализом отрицательных золей, является отрицательно заряженной и содержит кислые ионогенные группы, обуславливающие заряд поверхности. Этими группами могут являться только оводненные молекулы самой же TiO_2 , так как никаких иных веществ в суспензиях TiO_2 , полученных электродиализом, не содержится.

Обсуждение результатов

Основной задачей настоящей работы являлось выяснение вопроса об амфотерных свойствах коллоидного TiO_2 . Наибольший интерес представляли положительно заряженные TiO_2 -золи, „gegen“-ионами которых являются Cl -ионы. На поверхности частиц этих золей находятся положительные группы (состоящие, вероятно, из какой-либо хлорокиси титана), которые и определяют заряд частицы. Но остальная часть поверхности, незанятая положительными группами, состоит из чистой TiO_2 , которая, как это видно из вышеприведенных данных, не является инертным веществом, но обладает ацидоидными свойствами и способна образовывать ионогенные группы, дающие эффекты обменной адсорбции с выделением H -ионов. Вопрос сводится к следующему: будут ли две различные группы реагировать независимо друг от друга, или электрохимическое поведение коллоида определится поведением только одной из этих групп.

Из приведенных данных видно, что положительно заряженная коллоидная TiO_2 не дает обменной адсорбции по H -ионам и не перезаряжается при разбавлении. Это показывает, что мы не можем говорить о независимом действии двух различных ионогенных групп.

С другой стороны, кривые вытеснения хлор-ионов при обменной адсорбции на золях полуторных окислов (Fe_2O_3 , Al_2O_3) подобно кривым, относящимся к золям TiO_2 , не имеют того плавного вида, как кривые обменной адсорбции на отрицательных золях. Форма кривых для положительных золей, наличие максимумов, минимумов и перегибов говорят о наличии более сложных процессов, причиной которых могут служить те отрицательные группы, которые способны образовывать чистые окислы этих металлов.

Данные, полученные на золях TiO_2 , конечно, являются недостаточными для того, чтобы из них можно было сделать заключение о взаимодействии различных ионогенных групп, одновременно присутствующих на поверхности коллоидной частицы при явлениях обменной адсорбции. Только изучение ряда объектов с различными ионогенными группами может дать разрешение этого вопроса.

Выводы

1. Получены положительно и отрицательно заряженные TiO_2 -золи, содержащие частицы TiO_2 в различной степени оводнения.

2. При помощи метода потенциометрического титрования изучены процессы обменной адсорбции на положительных TiO_2 -золях и исследовано изменение этих процессов при старении зольей. Показано, что на положительных TiO_2 -золях происходит сильная обменная адсорбция анионов и не происходит обменной адсорбции катионов, сопровождающейся выделением H -ионов.

3. Показано, что на отрицательном TiO_2 -золе и на суспензиях, образующихся при электродиализе отрицательных TiO_2 -зольей, происходят процессы обменной адсорбции катионов с выделением H -ионов.

4. При разбавлении положительных TiO_2 -зольей не происходит диссоциации TiO_2 на H -ионы и соответствующие анионы. Знак заряда коллоидных частиц остается положительным.

5. При совместном присутствии двух различных ионогенных групп на одной и той же поверхности электрохимическое поведение каждой из групп изменяется под влиянием другой группы.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова, Москва,
лаборатория коллоидной
химии.

Поступило в редакцию
11 июня 1933 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. A. J. Rabinowitsch u. E. Laskin, „Z. phys. Chem.“, **134**, 387, 1928;
A. J. Rabinowitsch u. V. Kargin, „Z. phys. Chem.“, A. **152**, 34, 1931.
2. V. Kargin, „Koll. Z.“, **49**, 281, 1929.
3. A. Rabinowitsch u. Kargin, „Z. phys. Chem.“, **133**, 203, 1928;
P. S. Wassiliew u. A. Rabinowitsch, „Koll. Z.“, **56**, 305, 1931.
4. W. Pauli u. A. Peters, „Z. phys. Chem.“, **135**, 1, 1928.
5. A. Lottermoser u. W. Riedel, „Koll. Z.“, **51**, 30, 1930.