

КОАГУЛЯЦИЯ И СТАБИЛИЗАЦИЯ ДИСПЕРСИЙ ОКСИДА ТИТАНА В КОНЦЕНТРИРОВАННОМ РАСТВОРЕ ЭЛЕКТРОЛИТА: ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ АНИОНА И pH СРЕДЫ

Ю.Я. Бобыренко

Методом ультрамикроскопии изучена агрегативная устойчивость дисперсий диоксида титана в 1 М растворах хлорида натрия в присутствии различных анионов. При изменении pH среды наблюдается как ускорение, так и замедление коагуляции. Область перехода от ускоренной коагуляции к замедленной коррелирует с величинами первых констант диссоциации соответствующих анионам кислот. Замедление растет с увеличением заряда и размера аниона. Ускорение коагуляции обусловлено интенсификацией броуновского движения.

Ключевые слова: коллоиды, агрегативная устойчивость, кинетика коагуляции, сверхбыстрые процессы.

Введение

Около 20 лет назад ультрамикроскопическим методом было показано, что высокая агрегативная устойчивость дисперсий диоксида титана в концентрированных растворах электролитов часто соседствует со сверхбыстрой коагуляцией этих же систем [1-3]. Природа этих необычных явлений надежно не установлена [4]. Веществами, которые способствуют появлению обоих эффектов, являются соли высоко заряженных ионов титана, циркония, алюминия, железа, цинка и магния. Сверхбыстрый процесс имеет место тогда, когда величина pH среды отвечает образованию нерастворимого гидроксида соответствующего катиона. Дополнительное введение спиртов, карбоновых или оксикарбоновых кислот изменяет величины pH наступления сверхбыстрого процесса в такой степени, в какой эти добавки влияют на гидролиз катионов [5, 6].

Недавно сверхбыстрый процесс был обнаружен в присутствии соединений кремния [7, 8], образующего в водных растворах преимущественно анионные компоненты. В работе [9] показано, что дигидрофосфат натрия замедляет коагуляцию дисперсий диоксида титана в концентрированных растворах хлорида натрия, даже если концентрации фосфорнокислой соли не превышает 10^{-4} М. Однако зависимость эффекта от pH среды не изучалась. Проведение подобного исследования представляется существенно интересным.

В данной работе методом поточной ультрамикроскопии [9-11] исследована зависимость скорости коагуляции дисперсий оксида титана в 1 М растворе хлорида натрия в присутствии таких анионов, как борат-(тетраборат-), силикат-, алюминат-, сульфат-, фосфат- и вольфрамат-, с концентрацией 10^{-4} М и с варьируемой величиной pH среды от 2 до 10.

Методика эксперимента

Все использованные в работе реактивы имели квалификацию «ХЧ» или «ЧДА» и не подвергались дополнительной очистке или перекристаллизации. Образец диоксида титана был тот же, что использовался в работе [9]. Дисперсия диоксида титана содержала $1 \cdot 10^8$ - $1 \cdot 10^9$ частиц в см^3 и была приготовлена из образца оксида, полученного термическим гидролизом тетрахлорида титана в соляной кислоте. Содержание примесей в образце не превышало 0,001 %. Размер частиц находился в пределах 70-90 нм. Методика исследования заключалась в следующем. В дисперсию диоксида титана вводили раствор натриевой соли соответствующего аниона, затем раствор кислоты или щелочи для корректировки величины pH среды, а затем хлорид натрия до одномолярной концентрации. Контроль числа частиц в дисперсии осуществляли методом поточной ультрамикроскопии [10, 11]. Опыты проведены при 298 и 328 К. Относительная погрешность измерения не превышает 5 % относительных. При этом, согласно рекомендации создателя прибора чл.-корр. АН СССР Дерягина Б.В., измерение должно выполняться в шестикратной повторности, а при каждой повторности должно определяться время прохождения 60 коллоидных частиц через изме-

рительную зону микроскопа при скорости течения жидкости 0,05 - 0,1 см /мин. Эта рекомендация в нашей работе выполнена.

Величина рН системы измерена с помощью прибора ЛПУ-01. Измерительный электрод - стеклянный, электрод сравнения - хлорсеребряный. Величина рН измерялась в пробе, отобранной из исследуемой системы в отдельный стеклянный стаканчик объемом 25 мл после охлаждения пробы до комнатной температуры, если это было нужно.

Экспериментальные данные представлены на рис. 1, 2 в виде логарифма отношения числа частиц в дисперсии с хлоридом натрия без дополнительных добавок к числу частиц в дисперсии с добавками через 5 часов (298 К) и через 1,5 часа (328 К) после начала коагуляционного процесса. Экспериментальные точки, лежащие ниже нулевой линии, отвечают замедлению коагуляции, а точки, лежащие выше нулевой линии, отвечают ускорению коагуляции по сравнению со скоростью быстрого процесса, описываемого уравнением Смолуховского. Предварительными опытами установлено, что в 1 М растворе хлорида натрия коагуляционный процесс отвечает уравнению Смолуховского.

Основные результаты

Использованные в данном исследовании анионы можно разделить на две группы. В первую группу входят тетраборат-, силикат- и алюминат-ионы. Соответствующие им кислоты обладают малыми величинами констант диссоциации [12]. При этом силикат- и алюминат-ионам отвечают еще и мало растворимые молекулярные соединения. Во вторую группу входят сульфат-, фосфат- и вольфрамат-ионы, которым отвечают более сильные кислоты [12]. При этом вольфрамовая кислота является мало растворимым соединением.

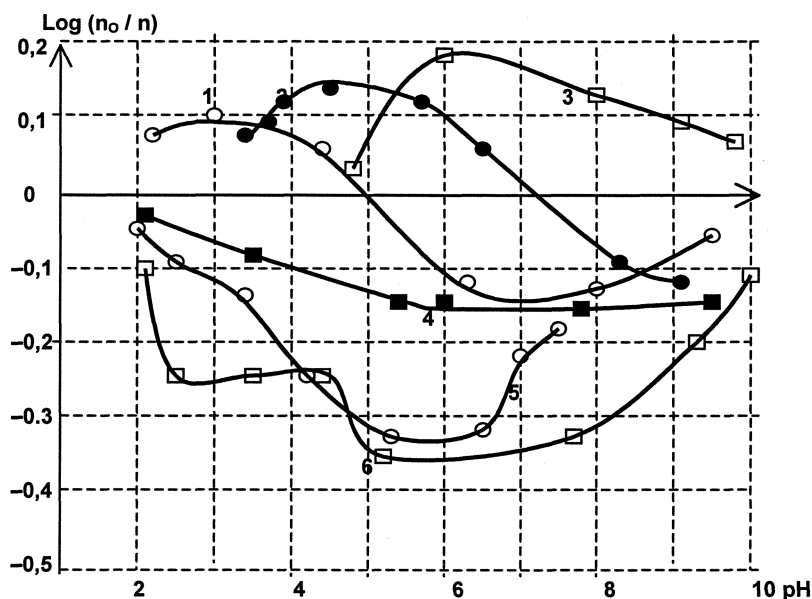


Рис. 1. Относительная скорость коагуляции дисперсии оксида титана при 298 К в зависимости от рН среды в присутствии: 1 - тетрабората натрия, 2 - силиката натрия, 3 - алюмината натрия, 4 - сульфата натрия, 5 - фосфата натрия, 6 - вольфрамата натрия

Из данных рис. 1, 2 видно, что вводимые дополнительно к хлориду натрия соли (их анионы) способны как ускорять процесс коагуляции, так и замедлять его по сравнению с процессом, описываемым теорией Смолуховского. Самыми общими закономерностями данных, представленных на рис. 1, 2, являются следующие. Практически все кривые носят немонотонный характер при изменении рН среды. Это значит, что скорость коагуляции сложным образом зависит от величины рН среды, причем характер этой зависимости связан с химическими свойствами присутствующих в системе добавок солей кремния, алюминия и других веществ. Несмотря на высокое содержание такого электролита, как хлорид натрия, в десятки раз превышающее его порог коагуляции по отношению к дисперсиям оксида титана [2, 9], вводимые в небольших количествах добавки

способны как замедлять коагуляционный процесс, так и ускорять его. Это зависит от состояния компонентов добавок в водной системе, а это состояние регулируется величиной рН среды. Обычно коагуляция ускоряется, когда добавка максимально гидролизована, и замедляется, когда компоненты добавки находятся в ионной форме.

Величина замедления коагуляции достигает практически тех же величин, которые отмечались в присутствии гидролизующихся катионов [1-3]. Эффект ускорения коагуляции оказывается заметно ниже тех величин, которые наблюдались в присутствии гидролизующихся катионов. Повышение температуры в большинстве случаев ослабляет как ускоряющий, так и замедляющий эффекты (за исключением вольфрамат-иона), что может быть объяснено уменьшением адсорбции вводимых ионов на поверхности диоксида титана при повышении температуры. Подщелачивание среды также ослабляет оба эффекта, вероятно, за счет вытеснения анионов добавок с поверхности диоксида титана ионами гидроксила. Далее начинаются частности, которые следует рассмотреть подробнее.

Тетраборат натрия. В присутствии тетрабората и при температуре 298 К сверхбыстрая коагуляция имеет место при рН менее 5. При повышении рН ускоренная коагуляция превращается в замедленную. Повышение температуры до 328 К подавляет ускоряющее действие соединения бора, показывая слабо зависящее от рН среды замедление процесса коагуляции. Для объяснения полученных данных следует обратиться к свойствам боратов [13]. Первая константа диссоциации несуществующей в изолированном виде тетраборной кислоты составляет величину порядка 10^{-4} . Однако химическая литература указывает на то, что нейтрализация тетраборатов приводит к борной кислоте. Первая константа диссоциации борной кислоты составляет величину порядка 10^{-6} . Борная кислота, как следует из данных [13], вполне прилично растворима в холодных и теплых растворах (40 г/л при 293 К и 291 г/л при 373 К). Это означает, что в случае боратов область сверхбыстрой коагуляции совпадает с условиями образования недиссоциирующего, но сравнительно хорошо растворимого соединения. Во всяком случае, при использованной нами концентрации в $1,10^4$ М вся образовавшаяся кислота должна находиться в растворимой форме. Такое заключение интересно в том смысле, что, по-видимому, нами наблюдается первый случай сверхбыстрой коагуляции, когда не имеет место явное образование новой фазы, в отличие от исследованного ранее осаждения гидроксидов металлов. Область замедленной коагуляции в случае соединений бора совпадает с областью существования ионных форм добавляемого вещества, что отмечалось ранее при добавках солей катионов.

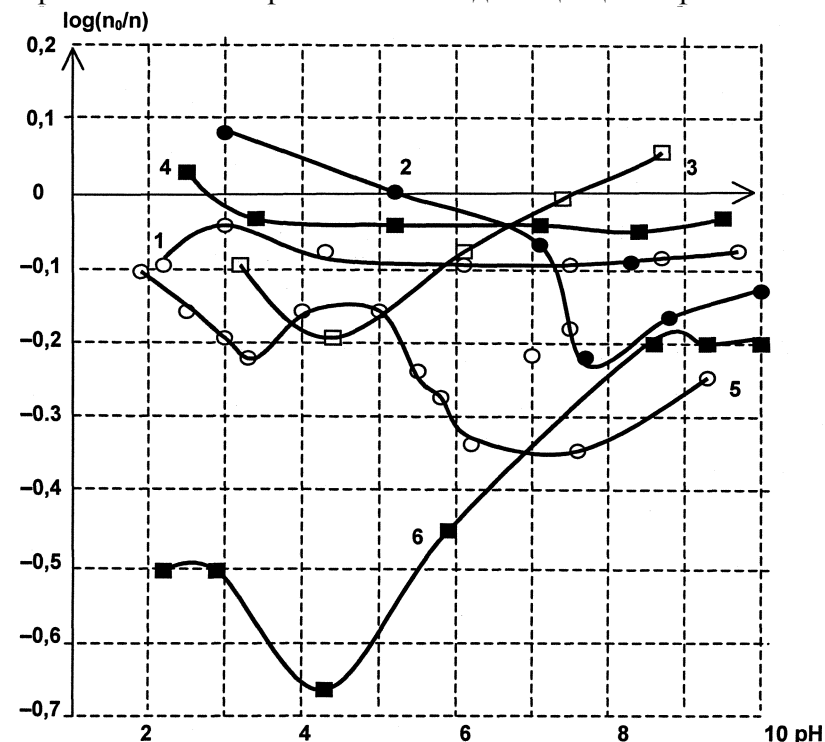


Рис. 2. Относительная скорость коагуляции дисперсии оксида титана при 328 К в зависимости от рН среды в присутствии: 1 – тетрабората натрия, 2 – силиката натрия, 3 – алюмината натрия, 4 – сульфата натрия, 5 – фосфата натрия, 6 – вольфрамата натрия

Область замедленной коагуляции в случае соединений бора совпадает с областью существования ионных форм добавляемого вещества, что отмечалось ранее при добавках солей катионов.

Силикат натрия. В присутствии соединений кремния и при температуре 298 К область сверхбыстрой коагуляции находится при рН менее 7, а область замедленной коагуляции при рН более 7. Повышение температуры до 328 К переводит область сверхбыстрого процесса к рН менее 5. При более высоких значениях рН обнаруживается замедление коагуляции. То, что при комнатной температуре область перехода от сверхбыстрой к замедленной коагуляции сдвинута по сравнению с соединениями бора в более щелочную область, может быть обусловлено тем, что первая

константа диссоциации борной кислоты составляет величину порядка 10^{-6} . Борная кислота, как следует из данных [13], вполне прилично растворима в холодных и теплых растворах (40 г/л при 293 К и 291 г/л при 373 К). Это означает, что в случае боратов область сверхбыстрой коагуляции совпадает с условиями образования недиссоциирующего, но сравнительно хорошо растворимого соединения. Во всяком случае, при использованной нами концентрации в $1,10^4$ М вся образовавшаяся кислота должна находиться в растворимой форме. Такое заключение интересно в том смысле, что, по-видимому, нами наблюдается первый случай сверхбыстрой коагуляции, когда не имеет место явное образование новой фазы, в отличие от исследованного ранее осаждения гидроксидов металлов. Область замедленной коагуляции в случае соединений бора совпадает с областью существования ионных форм добавляемого вещества, что отмечалось ранее при добавках солей катионов.

константа диссоциации метакремневой кислоты составляет величину порядка $2,2 \cdot 10^{-10}$, т. е. она меньше, чем константа диссоциации борной кислоты. Кроме того, Айлер полагает [14], что наиболее быстро гели кремневой кислоты образуются при рН между 5 и 7, и это оказывается довольно близкой к наблюдаемой нами зоне сверхбыстрой коагуляции. Речь идет, как полагают, об изоэлектрической точке образующихся соединений. Сдвиг области сверхбыстрого процесса в кислую область при повышении температуры можно объяснить ускоренной полимеризацией соединений кремния. Айлер отмечает [14], что полимерные кремнекислородные образования имеют отрицательный заряд при тех значениях рН среды, где мономерные формы электронейтральны. Как и в случае соединений бора, соединения кремния оказывают замедляющее действие на коагуляционный процесс при появлении в системе отрицательно заряженных ионов.

Алюминат натрия. В присутствии алюмината натрия область сверхбыстрой коагуляции при 298 К находится при рН от 5 до 10. Т. е. она сдвинута вправо по сравнению с соединениями бора и кремния, что согласуется с данными о значении первой константы диссоциации металаюминиевой кислоты, составляющей величину $4-6 \cdot 10^{-13}$ [15]. Это - наименьшая величина константы диссоциации для трех рассмотренных слабых кислот. Повышение температуры до 328 К сдвигает область сверхбыстрой коагуляции еще более вправо. При рН менее 7 начинается область замедленной коагуляции. Вероятно, в этой области за счет амфотерности соединений алюминия возникают катионные компоненты его соединений, которые, как было установлено ранее [1-3], могут в этой области оказывать стабилизирующее действие на дисперсии диоксида титана.

Другие анионы. Явно наблюдаемая корреляция между величиной первой константы диссоциации соответствующей кислоты и областью появления сверхбыстрого коагуляционного процесса подготавливает нас к объяснению относительной устойчивости дисперсий диоксида титана в присутствии сульфат-, фосфат- и вольфрамат-ионов (рис. 1, 2). Первая константа диссоциации серной кислоты равна 1000, фосфорной кислоты $7 \cdot 10^{-3}$ [12], вольфрамовой $5 \cdot 10^{-3}$ [16]. Так как три рассматриваемые сейчас кислоты являются более сильными, чем три предыдущие, то в их присутствии и при рН более 2 мы нигде не наблюдаем сверхбыстрый коагуляционный процесс. Везде имеет место замедление коагуляции. В присутствии сульфат-ионов оно относительно невелико, увеличиваясь с ростом рН и уменьшаясь с повышением температуры. В случае фосфат-ионов оно проходит через максимум при рН 5-7, позволяя предполагать, что наиболее сильное тормозящее действие оказывают гидрофосфат-ионы. Заметим, что гексаметафосфат натрия (на рис. 1,2 не показан) тормозит коагуляционный процесс более сильно и в более широкой области рН среды. Повышение температуры сдвигает положение максимума для фосфат-ионов в более щелочную область, не меняя существенно величину тормозящего эффекта. Вольфрамат-ионы тормозят коагуляцию в широкой области рН, причем с повышением температуры тормозящее действие заметно возрастает в области рН 4-5. В целом для трех последних солей наблюдается усиление эффекта с переходом от сульфат- к фосфат- и далее - к вольфрамат-ионам. Мы полагаем, что это обусловлено усложнением строения анионов в слабо щелочных средах. В случае серной кислоты имеется только сульфат-ион. В случае фосфорной кислоты более вероятным является существование гидрофосфат-ионов. В случае вольфрамат-ионов возможно образование кислых акваполивольфрамат-ионов вида $\text{HW}_6\text{O}_{21}^{5-}$, $\text{H}_3\text{W}_6\text{O}_{21}^{3-}$, обладающих более высоким зарядом и существенно большими размерами [16]. Таким образом, в устойчивости коллоидной системы в концентрированном растворе электролита немаловажную роль играют ионы, находящиеся в непосредственной близости к потенциалоопределяющему слою ионов поверхности, так как диффузная часть двойного электрического слоя в заметной степени подавлена концентрированным раствором хлорида натрия. Одним из факторов сверхбыстрой коагуляции и уменьшения порогов коагуляции может быть возрастающая кинетическая энергия коллоидных частиц, вызванная образованием и экзотермическим осаждением на поверхности частиц малорастворимых гидризованных соединений как катионного, так и анионного типа [4, 6].

Заключение

Экспериментально установлено, что небольшие добавки борат-, силикат-, алюминат-, сульфат-, фосфат- и вольфрамат-ионов существенно ускоряют скорость коагуляции дисперсий диоксида титана в 1 М растворе хлорида натрия или существенно замедляют ее по сравнению с моде-

лю, описываемой теорией Смолуховского. Это зависит от природы аниона и рН среды. Область замедления реализуется при тех значениях рН среды, при которых анионы добавок находятся в ионизированной форме, а область сверхбыстрой коагуляции реализуется в области рН, отвечающей максимальной гидролизованности добавляемых анионов. Сверхбыстрый процесс, не имеющий пока общепринятого теоретического объяснения, связан в данной работе с экзотермическими процессами на поверхностях коллоидных частиц, вызывающими интенсификацию броуновского движения.

Литература

1. Бобыренко, Ю.Я. Сверхбыстрая коагуляция, вызванная гидролитическим осаждением / Ю.Я. Бобыренко // Коллоидный журнал. - 1983. - Т. 45. - № 5. - С. 993-995.
2. Бобыренко, Ю.Я. Сверхбыстрая коагуляция в присутствии гидролизующихся соединений / Ю.Я. Бобыренко // Коллоидный журнал. - 1984. - Т. 46. - № 4. - С. 758-760.
3. Бобыренко, Ю.Я. Стабилизация дисперсий оксида титана в концентрированных растворах электролитов / Ю.Я. Бобыренко // Коллоидный журнал. - 1987. - Т. 49. - № 1. - С. 132-135.
4. Бобыренко, Ю.Я. К вопросу о природе сверхбыстрой коагуляции / Ю.Я. Бобыренко // Тез. Докладов 2-й Всероссийской научно-практической конференции «Проблемы и перспективы развития химического образования» 26-30 сентября 2006 г. - Челябинск: Изд. ЧГПУ. - 2006. - №4. - С. 39-41.
5. Бобыренко, Ю.Я. Стабилизация дисперсий оксида титана комплексными соединениями многоатомных спиртов и титана (IV) / Ю.Я. Бобыренко // Коллоидный журнал. - 1990. - Т. 52. - № 3. - С. 563-565.
6. Бобыренко, Ю.Я. Сверхбыстрая коагуляция и сверхстабилизация дисперсий оксида титана в присутствии карбоновых кислот и ионов титана (IV) / Ю.Я. Бобыренко // Вестник ЮУрГУ. Серия «Математика, физика, химия». - 2008. - Вып. 11. - № 22 (122). - С.84-87.
7. Жуков, А.Н. Влияние состава водно-этанольных растворов на кинетику коагуляции суспензий плавленого кварца / А.Н. Жуков, Л.И. Ким, Ю.М. Чернобережский // Коллоидный журнал. - 2004. - Т. 66. - № 4. - С. 491-496.
8. Жуков, А.Н. Влияние способа приготовления и состава водно-этанольных дисперсий кремнезема на агрегативную устойчивость и кинетику коагуляции / А.Н. Жуков, Л.И. Заворовская, Ю.М. Чернобережский // Коллоидный журнал. - 2006. - Т. 68. - № 5. - С. 612-616.
9. Бобыренко, Ю.Я. Агрегативная устойчивость дисперсий диоксида титана в концентрированных растворах электролитов / Ю.Я. Бобыренко // Коллоидный журнал. - 1983. - Т. 45. - № 1. - С. 150-153.
10. Кудрявцева, Н.М. Изучение медленной коагуляции при помощи поточного ультрамикроскопа / Н.М. Кудрявцева, Б.В., Дерягин // Исследования в области поверхностных сил: сб. ст. - М.: Изд-во АН СССР. - 1961. - С. 183-187.
11. Дерягин, Б.В. Изучение медленной коагуляции гидрофобных коллоидов методом поточной ультрамикроскопии / Б.В. Дерягин, Н.М. Кудрявцева // Коллоидный журнал. - 1964. - Т. 26, № 1. - С. 61-65.
12. Краткий справочник физико-химических величин / под. ред. А.А. Равделя и А.М. Пономаревой. - Л.: Химия, 1983. - 230 с.
13. Реми, Г. Курс неорганической химии / Г. Реми. - М.: Издательство, 1963. - Т. 1. - 392 с.
14. Айлер, Р.К. Коллоидная химия кремнезема и силикатов / Р.К. Айлер. - М.: Гостройиздат, 1959. - 60 с.
15. Справочник химика: в 4 т. / под. ред. Б.П. Никольского. - М.-Л.: Химия, 1965. - Т. 3. - 78 с.
16. Бусев, А.И. Аналитическая химия вольфрама / А.И. Бусев, Д.М. Иванов, Т.А. Соколова. - М.: Наука, 1976. - 310 с.

Поступила в редакцию 14 мая 2009 г.

COAGULATION AND STABILIZATION OF TITANIUM OXIDE DISPERSIONS IN CONCENTRATED SALT'S SOLUTION: THE INFLUENCE OF ANIONS AND pH MEDIUM

The flow ultramicroscopy method has been applied for investigation of aggregative stability of titanium dioxide dispersions in 1 M solution sodium chloride at presence the different inorganic anions. It is detected both the acceleration of coagulation and retardation of coagulation when pH medium is changing. The transition region from acceleration to retardation correlates with the first dissociation constant of acids corresponding to the anions. The retardation effect is magnified when charge and dimension of anions is magnified. Superfast coagulation is caused by the extreme intensification Brownian movements due to the chemical phenomena.

Keywords: colloids, aggregative stability, kinetics of coagulation, superfast coagulation.

Boburenko Yuriy Yakovlevich - Cand. Sc. (Chemistry), Associate Professor, Senior Research Scientist, Chemistry and Methods of Chemistry Teaching Subdepartment, Chelyabinsk State Pedagogical University.

Бобыренко Юрий Яковлевич - кандидат химических наук, доцент, старший научный сотрудник, кафедра химии и методики преподавания химии, Челябинский государственный педагогический университет.

e-mail: bobirenko07@mail.ru