

СТРОЕНИЕ ДВОЙНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СЛОЯ (Предварительное сообщение)

Л. В. Янсен

(Лаборатория N. V. Lijm-en. Gelatinefabriek Дельфт, Голландия)

Стабильность коллоидов и двойной электрический слой. Два представления о двойном слое и их историческое развитие. Электрокинетические явления и двойной слой Гуи. Связь ϵ - и ζ -потенциалов по Фрейндлиху. Количественное вычисление падения потенциала в двойном слое и выводы из него. Значение электрокинетического скачка потенциала. Адсорбция ионов. Рассмотрение кривых потенциала течения. Значение зарядки и перезарядки, максимума и минимума. Адсорбция и двойной электрический слой. Критика работ Мюллера и Штерна. Связь ϵ - и ζ -потенциалов. Скачок потенциала Δ . Наши представления о полном двойном электрическом слое.

Стабильность коллоидов уже давно связывалась с зарядом частиц. Упомянем лишь о работах Фрейндлиха и Кройта.

В качественной форме нетрудно понять, что зарядка частиц повышает их стабильность, между тем как уменьшение заряда понижает стабильность, но количественно связь стабильности с зарядом и потенциалом представляется еще весьма неясной.

Благодаря отсутствию ясных представлений о соотношениях заряда и потенциала в двойном слое и о роли заряда, потенциала и двойного слоя при столкновениях двух частиц, в коллоидной химии, например, иногда смешивают понятия заряда и потенциала.

В настоящем сообщении мы рассмотрим зависимость между этими последними величинами в двойном электрическом слое.

Первым затруднением при изучении этого вопроса является существование двух представлений двойного слоя: в виде плоского двойного слоя и в виде пространственного двойного слоя.

Рассмотрим двойной электрический слой на твердом теле в некотором водном растворе. На поверхности твердого тела находится известный, например отрицательный, заряд $-q_0$ на 1 см^2 , между тем как положительный слой ионов с зарядом $+q_0$ находится в жидкости против отрицательных зарядов. Пользуясь первым представлением, мы концентрируем положительный слой в некоторой плоскости, весьма близкой к отрицательным зарядам, тогда как с точки зрения теории пространственного двойного слоя положительный слой известным образом распределен в воде под действием диффузии и электростатических сил и имеет определенную толщину.

Плоский двойной слой называют обычно слоем Гельмгольца, а диффузный — слоем Гуи.

Существование двух представлений о двойном электрическом слое связано с историческим развитием коллоидной химии.

В своей основной работе о капиллярно-электрических явлениях (1879 г.) Гельмгольц ¹ дал теорию этих явлений при помощи пространственного представления двойного слоя. Он настойчиво указывает, что „часть этого слоя, находящаяся в жидкости, имеет ничтожно малую, но не исчезающую толщину“.

В 1904 г. Перрен ² направил свое внимание на капиллярно-электрические явления и популяризовал выводы Гельмгольца. Хотя он не отрицал возможности известной толщины слоя, находящегося в растворе, однако в его рассуждениях этот пространственный слой заменен бесконечно тонким слоем с эквивалентными электромоторными свойствами.

К сожалению, Фрейндлих в своем руководящем труде „Капиллярная химия“ присоединился к упрощенному представлению Перрена, благодаря чему получилось впечатление действительного существования этого плоского „гельмгольцовского“ двойного слоя.

В 1922 г. представления Фрейндлиха ³ о двойном слое приблизились к пространственным представлениям Смолуховского ⁴ (в руководстве Греца), которыми Фрейндлих воспользовался для объяснения разницы между ϵ - и ζ -потенциалами.

В коллоидную химию стала также проникать теория строения диффузного двойного слоя, развитая Гуи ⁵ уже в 1910 г. Пространственное представление двойного слоя было названо по имени Гуи; представления Гельмгольца, за полстолетия до этого, о пространственном двойном слое, были позабыты. По Гельмгольцу называли идеализированный плоский двойной электрический слой!

В настоящее время можно сказать, что пространственное представление окончательно вытеснило теорию плоского строения двойного слоя; каждый двойной слой обладает известной протяженностью, которой нельзя пренебречь.

В работах Гиманта ⁶ и Г. Мюллера ⁷ рассматривается распределение электричества в двойном слое с помощью закона Максвелла-Больцмана. Мюллер получил для слабо искривленного двойного слоя некоторую зависимость между зарядом твердой поверхности, концентрацией и потенциалом.

Однако кроме качественного представления двойного слоя, в котором достигнуто полное единодушие, необходимо также количественное разрешение вопроса. Гельмгольц и Гуи подошли к проблеме с различных сторон. Гельмгольц рассматривал двойной слой независимо от распределения зарядов, его интересовал лишь экспериментально определяемый общий скачок потенциала. Гуи между тем исследовал двойной слой почти исключительно с точки зрения распределения зарядов, ограничиваясь приближенным объяснением скачка потенциала.

Для объяснения экспериментальных данных из области электрокинетических явлений и, в частности, измеренных разностей потенциалов необходимо знать падение потенциала во всем двойном слое Гуи.

Нам удалось разрешить этот вопрос для одновалентных ионов, что было подробно изложено в другом месте ¹¹. Исходя из теории Гуи и его формул о распределении зарядов оказалось возможным вычислить не только полный скачок потенциала в двойном слое, но также значение потенциала на любом расстоянии x от твердой поверхности. Этим путем мы дали новое теоретическое обоснование экспериментально определяемому ζ -потенциалу Гельмгольца.

Согласно Гельмгольцу, Смолуховскому и Фрейндлиху электрокинетический скачок потенциала ζ есть разность потенциалов между некоторой плоскостью вблизи твердой поверхности, вдоль которой происходит движение жидкости, и удаленными от этой поверхности слоями раствора. Это наглядно следует из рассуждений Гельмгольца.

Теории Гельмгольца и Гуи являются двумя сторонами одной и той же проблемы, и выводы Гельмгольца сохраняют до сих пор свою полную применимость*.

Фрейндлих в 1922 г. расширил это понимание электрокинетического потенциала и привел ζ в связь с ϵ -термодинамическим потенциалом. Показав на ряде примеров, что ϵ и ζ не идентичны между собою, он объяснил их различие при помощи следующей схемы.

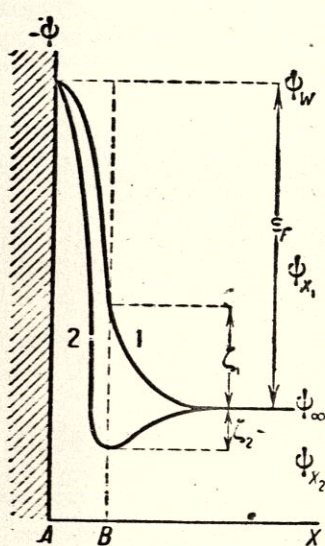


Рис. 1.

На рис. 1 схематически представлен потенциал ψ в виде функции расстояния x от твердой поверхности для двух случаев 1 и 2. Между A и B находится водный слой, неподвижно прикрепленный к твердой поверх-

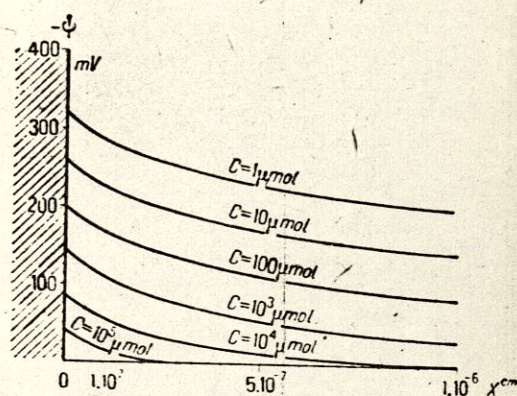


Рис. 2.

ности. Электрокинетический потенциал для случая 1 — ζ_1 , для случая 2 — ζ_2 . Термодинамический скачок потенциала ϵ , по Фрейндлиху, является разностью потенциалов, обозначенной в нашей схеме через ϵ_F^{**} . ϵ_F и ζ различаются между собой некоторой частью общего скачка потенциала ϵ_F , находящейся в неподвижном в одном слое и не определяемой при электрокинетических измерениях.

Теперь мы можем сопоставить эту схематическую картину с вычисленным нами падением потенциала. Общий скачок потенциала $\psi_\infty - \psi_w$ двойного слоя вычислялся нами по теории Гуи, при данном заряде твердой поверхности q_0 и концентрации c , причем в растворе предлагалась лишь одновалентная соль.

Мы получили:

$$\psi_\infty - \psi_w = \frac{2RT}{F} \arcsin \sqrt{\frac{\pi q_0^2}{2c KRT}}. \quad (1)$$

* В противном случае формула оказалась бы непригодной.

** ϵ_F означает скачок потенциала $\psi_\infty - \psi_w$, ζ — общий измеряемый скачок потенциала.

Эта формула идентична с формулой, выведенной Мюллером при помощи закона Максвелла-Больцмана.

Разность потенциалов $\psi_\infty - \psi_x$, т. е. скачок потенциала между точкой, удаленной от поверхности, и другой точкой, находящейся на расстоянии x , составляет:

$$\psi_\infty - \psi_x = \frac{2RT}{F} \ln \frac{\cos 2Fx \sqrt{\frac{2\pi c}{KRT}} + \sqrt{\frac{2c KRT}{\pi q_0^2}} + 1}{\sin 2Fx \sqrt{\frac{2\pi c}{KRT}} + \sqrt{\frac{2c KRT}{\pi q_0^2}} + 1} \quad (2)$$

В обеих формулах π , R , T и F имеют обычное значение, K — диэлектрическая постоянная, равная 81, гониометрические функции являются гиперболическими.

Рис. 2 представляет это падение потенциала до расстояния $x = 10^{-6}$ см при очень высоком заряде твердой поверхности в 10000 эл.-ст. ед. и различных концентрациях, показывая, насколько двойной слой распространяется вглубь жидкости. Мы видим, что неподвижный водный слой толщиной не более одной или нескольких молекул, т. е. максимум $1 \cdot 10^{-7}$ см, оказывает на потенциал весьма небольшое влияние.

Еще нагляднее это видно на рис. 3, который дает логарифмическое падение потенциала. Сплошные линии представляют падение потенциала при заряде твердой поверхности в 10000 эл.-ст. ед., пунктирные линии дают то же при 1000 эл.-ст. ед. а три черточки дают общий скачок потенциала при 100 эл.-ст. ед. Толщина диффузного двойного слоя оказывается зависящей от концентрации, но не от заряда твердой поверхности.

Рассматривая скачок потенциала в неподвижном водном слое при 1000 или 100 эл.-ст. ед., мы видим, что величиной $\psi_\infty - \psi_x$ для $1 \cdot 10^{-7}$ см можно вполне пренебречь.

Это обстоятельство является весьма важным. Когда $\psi_\infty - \psi_x$ представляет собой либо исчезающе малую, либо небольшую разность потенциалов, то различие ϵ - и ζ - потенциалов нельзя объяснить (рис. 1) по Фрейндлиху и связь между ϵ - и ζ - оказывается более сложной.

Однако падение потенциала в неподвижном слое в том виде, в каком оно выражается линией 2 на рис. 1, кажется нам также невероятным. Несмотря на то, что в присутствии многовалентных ионов двойной слой сжимается, падение потенциала от зарядов, находящихся на твердой поверхности, вплоть до глубины жидкости, происходит непрерывно без перехода через максимум или минимум.

Идентичность полного скачка потенциала ϵ и ζ имеет практическое значение. При известном x можно по формуле (2) из скачка потенциала вычислить столь важную величину, как заряд твердой

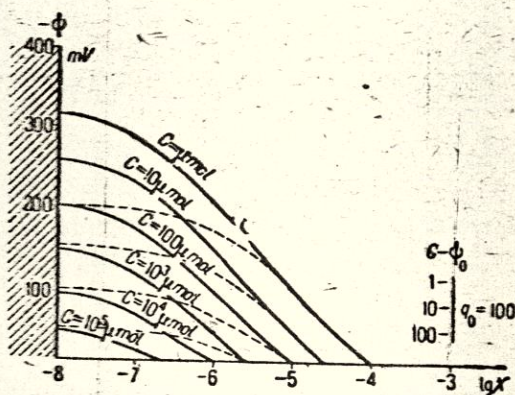


Рис. 3.

поверхности. При не очень высоких зарядах можно воспользоваться непосредственно формулой (1), для которой не требуется знания x .

Таким образом теория Гуи связывается с теорией Гельмгольца. Величина ζ , определявшаяся до сих пор лишь экспериментальным путем, приобретает более глубокий смысл и может быть применена для вычисления q_0 .

Приведем простой пример подобного определения. Мы определяли с большой точностью ⁸ значения потенциалов течения на стекле для многих электролитов при различных концентрациях. Эти кривые, известные уже отчасти из работ Кройта и Кройта и Виллигена⁹, имеют вид, указанный на рис. 4.

Начиная от дважды перегнанной воды, потенциал сначала быстро возрастает до некоторого максимума, а затем медленно падает. Кривые до сих пор не имели ясного объяснения, теперь же их объяснение становится очень простым. Вычисление по формуле (1) или по формуле (2) заряда твердой поверхности дает зависимость заряда от концентрации, представленную на рис. 5.

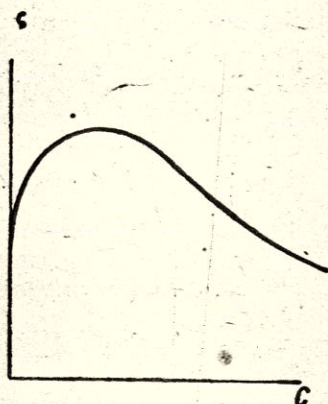


Рис. 4.

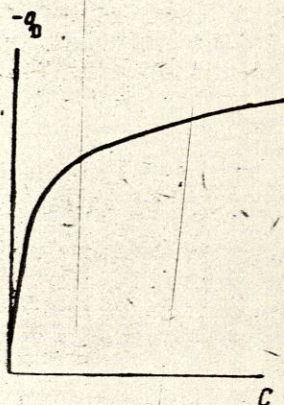


Рис. 5.

Отрицательный заряд быстро и почти линейно возрастает при малых концентрациях, затем кривая изгибается и в области больших концентраций дальнейшее увеличение потенциала происходит весьма медленно. Как и следовало ожидать, получается адсорбционная изотерма. Анионы адсорбируются, как обычно в химии коллоидов, сильнее, чем катионы, и обуславливают увеличение отрицательного заряда; q_0 определяется разностью адсорбированных количеств анионов и катионов. В ряде случаев можно пренебречь адсорбцией катионов, и тогда кривые рис. 5 представляют чистые адсорбционные изотермы анионов.

Можно, наоборот, объяснить кривые потенциала течения рис. 4 при помощи адсорбционных представлений.

Рассмотрим для этого рис. 3. При концентрации в 1 микромолей и заряде твердой поверхности в 100 эл.-ст. ед. скачок потенциала составляет около 100 mV. Увеличение концентрации, например, до 10 микромолей при постоянном заряде твердой поверхности вызывает падение потенциала. Но если это повышение концентрации сопровождается адсорбцией анионов, то заряд увеличивается, и отсчет потенциала производится на более высокой системе кривых. Благо-

даря этому, возможно, что ϵ_F не понижается, а повышается, как в нашем случае на рис. 5. При дальнейшем увеличении концентрации, однако, наступает момент, когда возрастание потенциала вследствие адсорбции анионов компенсируется падением потенциала благодаря повышению концентрации при сжатии двойного слоя. Эта точка является максимумом кривой потенциала течения. При еще более высоких концентрациях кривая потенциала начинает падать; влияние двойного слоя преобладает над влиянием адсорбции. При слабой адсорбции возможно, что потенциальная кривая начнет падать с самого начала, не проходя через максимум. Очевидно, в случае преобладающей адсорбции катионов падение потенциала происходит чрезвычайно быстро. При существовании в этом случае небольшого отрицательного заряда твердой поверхности, последний нейтрализуется уже при очень небольших концентрациях. Заряд и потенциал становятся равными нулю. Затем при больших концентрациях вследствие адсорбции катионов образуется положительный заряд, который вызывает в растворе отрицательный двойной слой Гуи. Такую перезарядку можно наблюдать, например, на стекле с $AlCl_3$. Минимум получается при компенсации положительного заряда твердой поверхности сжатием двойного слоя.

Кроме того, в случае многовалентных ионов пользуются падением потенциала, следующим из теории Гуи для многовалентных ионов.

Зарядка и перезарядка могут быть объяснены лишь с помощью адсорбции.

Таким образом теория Гуи в соединении с адсорбционной изотермой легко объясняет все капиллярно-электрические явления. Мы видим в этом соединении основу для будущей количественной коллоидной химии.

Адсорбция и двойной слой имеют в данном случае одинаковую важность; они связаны друг с другом. Мы не можем согласиться с воззрениями Мюллера, считающего адсорбцию побочным явлением и сохраняющего в своих вычислениях заряд твердой поверхности постоянным.

Говоря об адсорбции и двойном слое, невозможно обойти адсорбционную теорию двойного электрического слоя Штерна¹⁰. Последний предполагает, что пространственный заряд, расположенный против неподвижного плоского заряда твердой поверхности, состоит из двух частей: неподвижного адсорбционного плоского слоя на небольшом расстоянии от твердой поверхности и пространственного слоя Гуи. Штерн пользуется этим представлением особенно для двойного слоя на металлических поверхностях, например для объяснения электрокапиллярных кривых, но то же самое относится к объяснению электрокинетического потенциала на неметаллических поверхностях.

Однако в последнем случае мы не можем полностью присоединиться к его точке зрения. В наших опытах заряды твердой поверхности изменялись от 70 до 4000 эл.-ст. ед., т. е. была покрыта лишь чрезвычайно небольшая часть поверхности. При адсорбции положительных ионов вполне возможно, что некоторые из них поместятся непосредственно на стекле в одном слое с отрицательными ионами, действуя извне, подобно слою с зарядом, равным их разности. Мы не видим оснований для допущения согласно Штерну двойного слоя на изоляторах, разделенного на две части. Для объяснения макси-

максимума и минимума кривой потенциала течения это представление является также излишним.

Из наших доказательств, приводящих к $\zeta = \epsilon_F$ и $\zeta \neq \epsilon$, вытекает вопрос о зависимости между ζ и ϵ — термодинамическим скачком потенциала. Можно простым образом показать необходимость существования третьего, неизвестного до сих пор, скачка потенциала, связывающего ϵ и ζ .

Мы уже видели, что на поверхности стекла находится слой отрицательных ионов. Этот электрический слой вызывает в окружающем растворе некоторое скопление катионов и удаление анионов. Однако никогда не принималось во внимание влияние этого слоя внутри твердого вещества. Между тем в стекле или в набухшем слое

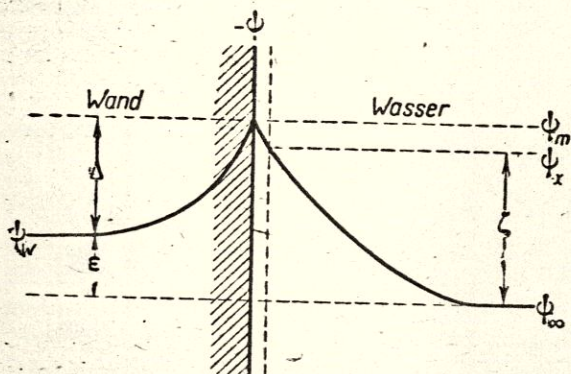


Рис. 6.

стекла существуют подвижные ионы, которые подвергаются действию отрицательных зарядов твердой поверхности. Благодаря этому в самом стекле образуется некоторый вид ионного распределения Гуи, вызывающего скачок потенциала Δ . К этому интересному скачку потенциала Δ мы возвратимся в другом месте.

На рис. 6 схематически представлена связь между ϵ и ζ на стекле. Общий скачок потенциала состоит из двух частей в данном случае противоположного знака. Пренебрегая разностью $\phi_m - \phi_x$, можно написать, что $\epsilon = \zeta - \Delta$.

Резюме

1. Современное состояние коллоидной химии ставит вопрос о точном количественном расчете двойного слоя.
2. Гельмгольц рассматривал двойной слой при электрокинетических явлениях пространственно. Впоследствии благодаря упрощенному представлению создалось неправильное понятие о „плоском“ двойном слое. В настоящее время можно считать доказанным, что всякий двойной слой имеет пространственное протяжение.
3. Теория Гуи и объяснение Гельмгольца электрокинетических явлений связаны между собой.
4. Для одновалентных ионов произведен количественный расчет пространственного падения потенциала в двойном слое, в зависимости от концентрации и от заряда твердой поверхности.
5. Теория Фрейндлиха о зависимости ϵ и ζ недостаточно объясняет истинное различие ϵ и ζ ; их связь является более сложной.
6. С помощью наших вычислений удалось объяснить непонятные до сих пор кривые потенциалов течения. Показано существование адсорбции ионов, преимущественно отрицательного знака. Все наблюдаемые явления на этих потенциальных кривых, как зарядка и перезарядка, максимум и минимум, могут быть легко и полностью объяснены с помощью двойного слоя Гуи + адсорбция ионов. Это является основой будущей количественной коллоидной химии.

7. Представления Мюллера опускают адсорбцию; в его вычислениях заряд твердой поверхности сохраняется постоянным.

8. Распределение двойного слоя, данное Штерном, кажется нам для электрокинетических явлений произвольным и неправильным. На изоляторах адсорбция отрицательных и положительных ионов может происходить в одной плоскости, и электромоторное действие будет оказывать лишь разность зарядов.

9. Вместо зависимости ϵ и ζ , данной Фрейндлихом, выдвинуто новое представление об их связи. Заряд ионов, адсорбированных на твердой поверхности, вызывает по обе стороны, в растворе и в самом стекле, скопление противоположно заряженных ионов. Благодаря этому образуются два скачка потенциала ζ и Δ , разностью которых является ϵ . Эта зависимость будет исследована в дальнейших работах.

Октябрь 1932.

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Helmholtz, Wied. Ann. N. F. 7, 339, 1879, Ges. Abh. II, 855, Leipzig 1882.
2. J. Perrin, chim. phys. 2, 601, 1904.
3. H. Freundlich, Kapillarchemie 2. Aufl., Leipzig 1922.
4. V. M. Smoluchowski u. Graetz, Hdb. d. El. und d. Magnet. II, 393, 1921.
5. J. Gouy, Journ. phys. (4), 9, 457, 1910.
6. Gyemant, Grundzüge der Kolloidphysik, Braunschweig 1925.
7. H. Müller, Kolloidchem. Beihefte 26, 257, 1928.
8. Janssen, Chem. Weckblad 28, 218, u. 242, 1931.
9. Kruij, u. v. d. Willigen, Koll.-Ztschr. 45, 307, 1928; v. d. Willigen, Diss., Utrecht, 1927.
10. O. Stern, Ztschr. Elektrochem., I, 30, 508, 1924.
11. L. W. Janssen. Диссертация, Утрехт.