

ЭЛЕКТРОХИМИЯ ПЛАТИНОВЫХ ЗОЛЕЙ

I. ПРИГОТОВЛЕНИЕ ЗОЛЕЙ

Н. А. Бах и Н. А. Балашова

Введение

Настоящая работа входит в ряд исследований, ведущихся в отделе поверхностных явлений института им. Карпова и имеющих целью применить к коллоидно-химическим системам результаты изучения электродных процессов на соответствующих поверхностях раздела.

Плодотворность этого подхода вполне выявилась при изучении системы активный уголь — раствор¹, показавшем, что между обеими группами явлений наблюдается в некоторых случаях определенная зависимость. Так, например, в растворах кислоты и щелочи наблюдается полный параллелизм между адсорбцией электролитов на поверхности угля, с одной стороны, и стабильностью и катафоретической скоростью угольных суспензий, с другой стороны, как в атмосфере кислорода, так и в атмосфере водорода. Адсорбционные же явления на угле были объяснены на основании разработанной А. Н. Фрумкиным² электрохимической теории, рассматривающей уголь как газовый электрод и связывающей адсорбционные эффекты с возникновением двойного слоя, соответствующего данному значению скачка потенциала на границе между углем и раствором. В целом ряде случаев строение двойного слоя можно считать настолько простым, что из изменения полного скачка потенциала можно делать выводы об изменении ζ -потенциала и о стабильности коллоидной системы, учитывая согласно теории Гуи-Штерна влияние концентрации и валентности электролитов в растворе.

В других случаях, как, например, в случае окисленного угля Кройта и де-Кадта³, этих простых соображений оказывается недостаточно, и для истолкования адсорбционных и коллоидных свойств этого угля необходимо прежде всего учесть образование на его поверхности новых химических соединений.

В серии очень интересных работ, посвященных изучению золей иодистого серебра, Кройт и Вервей⁴ высказывают в некоторых отношениях близкие взгляды на стабильность коллоидов, связывая ее с полным зарядом поверхности, зависящим от концентрации потенциалопределяющих ионов, и со степенью диффузности двойного слоя.

Наряду с активным углем чрезвычайно интересным объектом для выяснения этих соотношений является дисперсная платина, на которой подробно изучена А. Н. Фрумкиным и А. И. Шлыгиным⁵ зависимость между адсорбцией электролитов и электродным потенциалом для всех значений последнего — от потенциала водородного электрода до потенциала кислородного.

Из сопоставления величины емкости двойного слоя и величины адсорбции с электродным потенциалом видно, что при переходе от водородного потенциала к кислородному поверхность платины проходит через три различных состояния.

На рис. 1 представлена зависимость заряда платинированного электрода от электродного потенциала⁶ в растворе H_2SO_4 1N. На оси абсцисс нанесены величины пропорциональные зарядам (в кулонах на 1 см^2 видимой поверхности), которые надо сообщить электроду для достижения данного потенциала, на оси ординат — соответственные потенциалы.

Участок А кривой соответствует области, в которой емкость электрода очень велика: электрод покрыт пленкой поверхностного гидрида или адсорбированного атомарного водорода, на снятие которой расходуется заряд, сообщаемый электроду.

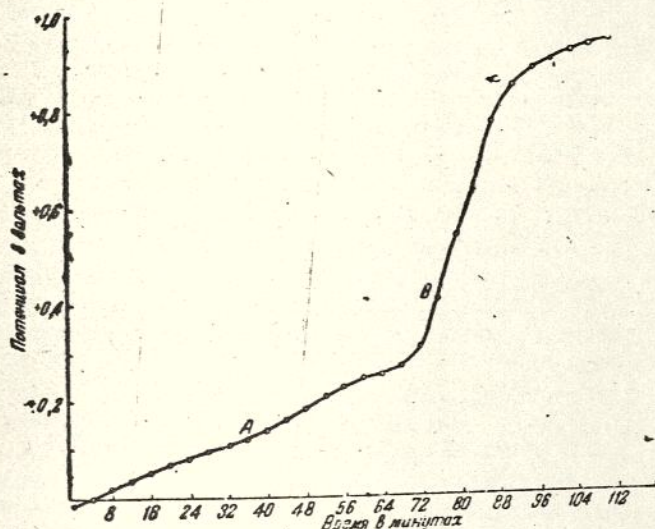


Рис. 1.

Адсорбированный водород частично ионизирован, вследствие чего на поверхности образуется двойной слой с H^+ -ионами во внешней обкладке. Отрицательная поверхность платины не может притягивать анионов, и в этой области кислота не адсорбируется из раствора в тех случаях, когда анионы не обладают специфической адсорбируемостью.

При анодной поляризации эта водородная пленка постепенно

снимается, и поверхность перезаряжается. При средних потенциалах емкость двойного слоя значительно меньше, и весь заряд идет на образование нормального двойного слоя с анионами во внешней обкладке и положительным зарядом поверхности (В).

В этой области происходит значительная адсорбция кислоты.

При более высоком кислородном потенциале емкость вновь увеличивается; сообщаемый электроду заряд расходуется на образование окисной пленки (С). Связь между атомами кислорода и поверхностью платины имеет дипольный характер; положительный полюс диполя находится на платине, отрицательный — в кислороде. При образовании такого дипольного слоя адсорбция ионов SO_4^{2-} должна уменьшаться, что в действительности и наблюдается⁷. Поверхностные окислы имеют кислый характер и образуют в присутствии воды в нейтральных и, может быть, в слабокислых растворах двойной слой с H^+ -ионами во внешней обкладке и кислой группой на поверхности. Действительно, в этой области наблюдается адсорбция катионов из нейтральных солей; электрокинетические свойства такой поверхности должны соответствовать отрицательному заряду поверхности.

Опыты Шлыгина показали, что постепенный переход от водо-

родного электрода к кислородному можно также осуществить насыщением системы газообразным кислородом, причем платина проходит в основном через те же промежуточные состояния, как и при анодной поляризации. При максимальном насыщении кислородом наблюдается падение адсорбции H_2SO_4 , соответствующее образованию поверхностных окислов; однако не удается достигнуть таких же высоких значений кислородного потенциала, как при анодной поляризации.

Таким образом поверхность платины имеет при переходе от водородного потенциала к кислородному последовательно отрицательный и положительный заряды. Наконец, в области образования окислов поверхность платины вновь ведет себя, как кислый адсорбент. Эти состояния поверхности вполне аналогичны тому, что наблюдается на угле, где мы имеем отрицательный водородный уголь, положительный кислородный и отрицательный окисленный уголь.

Для сравнения электрокинетических свойств поверхности с электрохимическими представляет большой интерес выяснить, можно ли получить платиновые золи различного знака в зависимости от газовой атмосферы, т. е. отрицательные водородные, положительные кислородные и отрицательные кислородные золи. Из этих трех типов платиновых зольей до сих пор описаны в литературе только отрицательные кислородные золи, которые получаются при распылении по Бредигу. Они были детально изучены Пенникойком⁸, который показал, что при получении их в очень чистой воде ($\kappa = 0,2 - 0,4 \times 10^{-6} \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$) при непрерывном пропускании чистого воздуха электропроводность золя возрастает в 10—100 раз. Это повышение Пенникойк приписывает переходу в раствор в виде гексагидроксиплатиновой кислоты, кислых окислов платины, образующихся на поверхности вследствие анодного окисления в дуге. Часть кислоты остается при этом адсорбированной на поверхности коллоидной частицы и образует ионогенные группы, обуславливающие отрицательный заряд поверхности с H^+ -ионами во внешней обкладке двойного слоя. Существованием этих ионогенных групп определяется стабильность золя.

Из свойства золя и условий его образования можно заключить, что состояние поверхности платины соответствует здесь той области кислородного потенциала, при которой уже падает адсорбция кислоты.

По данным Пенникойка⁹ ацидоидные свойства кислородного платинового золя исчезают при насыщении его водородом, но вновь восстанавливаются при замене водорода кислородом. Таким образом никаких указаний на существование отрицательного (ацидоидного) водородного золя у Пенникойка не находится. Задача, которую мы себе поставили, заключалась в получении отрицательного платинового золя в атмосфере водорода, в превращении его в положительный путем осторожного окисления и в изучении свойств этих зольей.

В настоящей статье изложена первая часть работы, касающаяся приготовления платиновых зольей в атмосфере воздуха, кислорода и водорода. Соответственные золи мы называем воздушными, кислородными и водородными, не предпреляя вопроса о том, вполне ли идентичен кислородный золь, полученный при распылении платины в атмосфере кислорода, с золем, полученным при насыщении водородного золя газообразным кислородом.

Кроме того, в статье приведены некоторые данные по зависимости адсорбции серной кислоты на поверхности золя от газовой

атмосферы, показавшие, что адсорбционные свойства частиц золя те же, что и адсорбционные свойства платинированного платинового электрода.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика

Прибор для приготовления золя изображен на рис. 2. Вводная трубка *A* и отводная *B* позволяют насыщать жидкость определенным газом. Платиновые проволоки для распыления впаяны в трубки на

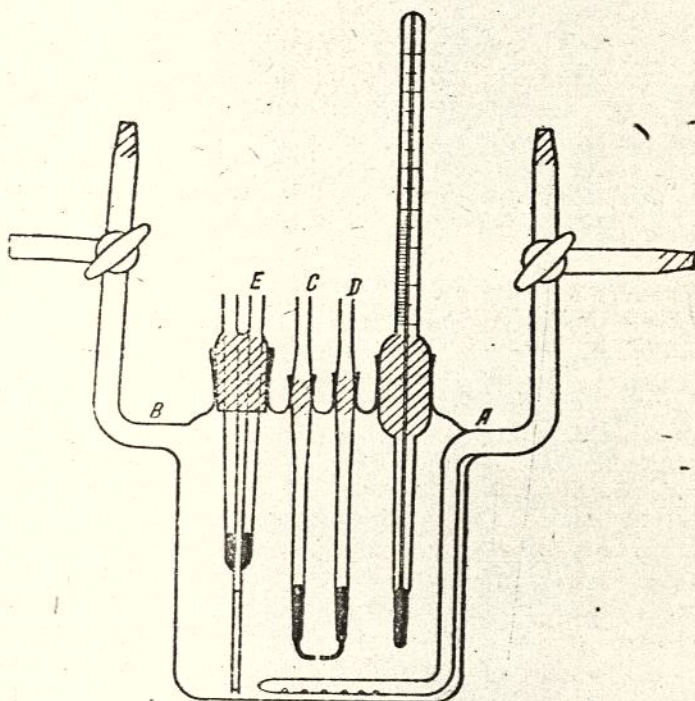


Рис. 2.

шлифах *C* и *D*; вращение шлифов позволяет зажигать и регулировать дугу. Через шлиф *E* вставлены электроды для определения электропроводности жидкости.

Прибор соединен шлифами с водородной и кислородной установкой. После обычной очистки пропусканием через палладированный асбест и щелочной плюмбит натрия, электролитический водород проходил через змеевик, погруженный в жидкий воздух. Кислород очищался пропусканием через щелочной KMnO_4 , воздух — фильтрованием через вату и пропусканием через змеевик, погруженный в жидкий воздух.

Дважды перегнанная вода* продувалась в самом приборе тем газом, в котором производилось затем распыление, до установления постоянной электропроводности — обычно $0,25 - 0,5 \times 10^{-6} \text{ ом}^{-1}$.

Прибор для получения золя соединяется шлифами с прибором для вымораживания или с прибором для катафореза. Система трехходовых

* Установка для получения воды была устроена по системе Бурдильона¹⁰, но сделана полностью из стекла.

кранов позволяет заполнять эти приборы соответственным газом и передавливать в них жидкость, не вводя ее в соприкосновение с внешним воздухом. Все шлифы и краны не смазывались, а только смачивались водой. Во время приготовления золя прибор погружался в охлаждающую смесь для поддержания температуры при 0° или оставлялся при комнатной температуре. В последнем случае приготовление проводилось достаточно медленно, чтобы не было значительного разогревания. Золи готовились из химически чистой платиновой проволоки, некоторые опыты были проведены с спектроскопически чистой платиной фирмы „Хильгер“, но существенной разницы в свойствах золей это не дало.

Распыление производилось в переменном или в постоянном токе. В переменном токе напряжение было 110—115 V, сила тока 10—14 A; в постоянном токе соответственно 120 V и 2—3 A. В постоянном токе дуга может поддерживаться в течение нескольких минут, но при этом происходит значительное разогревание. В переменном токе дугу приходится непрерывно зажигать от руки, но зато жидкость почти не нагревается.

Результаты опытов

Из большого числа произведенных опытов, мы приводим в качестве примеров по одной серии измерений, относящихся к каждому типу золей. Как во всех случаях количественных определений, относящихся к коллоидным системам, эти измерения не строго воспроизводимы; однако общий ход изменений хорошо повторяется в пределах каждого типа и является для него вполне характерным.

В таблицах указана электропроводность золей после зажигания дуги и после пропускания газа в течение определенного промежутка времени без дуги; так как при этом не соблюдалась определенная продолжительность действия дуги, то все значения приводятся просто в порядке их получения, т. е. в порядке возрастающих концентраций золя. В табл. 1, 2 и 3 приведены данные, относящиеся соответственно к золям, полученным в атмосфере воздуха, кислорода и водорода.

Концентрация золей обычно достигала 0,2 г/л, но она могла быть доведена до 0,3 и даже 0,5 г/л.

В слабых концентрациях H_2 —Pt-золь серый, в отличие от O_2 —Pt-золя, имеющего коричневатый оттенок. При больших концентрациях оба золя становятся черно-коричневыми.

Водородные золи довольно устойчивы; запаянные в водороде, они хранились в течение нескольких недель. Что касается кислородных, то они легко сохраняются месяцами, не коагулируясь.

Электропроводность водородного золя падает, если насыщать его кислородом; наоборот, электропроводность кислородного возрастает, если насыщать его водородом. Типичные изменения, наблюдающиеся при последовательной обработке золей кислородом и водородом, приведены в табл. 4 и 5.

В очень чистой воде ($\chi = 0,2 \times 10^{-6}$) были получены кислородные платиновые золи, в которых при насыщении водородом наблюдалось повышение электропроводности с последующим снижением. Вопрос этот нуждается еще в экспериментальной доработке.

Чтобы выяснить, наблюдается ли на частицах платинового золя такая же зависимость адсорбции электролитов от газовой атмосферы,

ТАБЛИЦА 1

$t = 0^\circ\text{C}$		Воздушный золь	
Постоянный ток		Переменный ток	
зажигание	$\chi \cdot 10^6$	зажигание	$\chi \cdot 10^6$
Вода	0,37	Вода	0,20
1	0,75	1	0,20
2	1,25	2	0,28
3	1,91	3	0,32
4	2,29	4	0,36
5	2,68	5	0,43
6	3	6	0,52
7	3,61	7	0,58
8	3,97	8	0,76
9	4,15		
10	4,48		
11	4,68		
12	5,21		
После кипяче- ния в открытом сосуде	11,2		

Концентрация золя
200 мг/л.Концентрация золя
180—200 мг/л.

ТАБЛИЦА 2

$t = 0^\circ\text{C}$		Кислородный золь	
Постоянный ток		Переменный ток	
зажигание	$\chi \cdot 10^6$	зажигание	$\chi \cdot 10^6$
Вода	0,6	Вода	0,20
1	0,6	1	0,20
2	0,6	2	0,20
3	0,6	3	0,23
4	0,6	4	0,24
5	0,6	5	0,26
6	0,6	6	0,26

Концентрация золя

195 мг/л.

Вода	0,29
1	0,29
2	0,29
3	0,29
4	0,29

Концентрация золя

200 мг/л

ТАБЛИЦА 3

Водородный золь

Постоянный ток $t = 0^\circ\text{C}$		Переменный ток $t = 0^\circ\text{C}$		Переменный ток $t = 25^\circ\text{C}$	
	$\chi \cdot 10^6$		$\chi \cdot 10^6$		$\chi \cdot 10^6$
Вода	0,59	Вода	0,38	Вода	0,55
1-е зажигание	0,89	1-е зажигание	0,42	1-е зажигание	0,55
2-е	0,96	10 мин. пропускания H_2	0,39	2-е	0,55
1 час. пропускания H_2	0,58	2-е зажигание	0,49	3-е	0,75
3-е зажигание	0,79	3-е	0,72	10 мин. пропускания H_2	0,69
4-е	1,9	18 мин. пропускания H_2	0,72	20	0,66
5 мин. пропускания H_2	0,9	4-е зажигание	1,13	4-е зажигание	0,83
5-е зажигание	1,17	25 мин. пропускания H_2	1,13	5-е	0,83
6-е	1,34	5-е зажигание	1,21	6-е	0,83
7-е	2,15	45 мин. пропускания H_2	1,21	15 мин. пропускания H_2	0,75
15 мин. пропускания H_2	1,66			35	0,75
40	1,26				
2 ч. 05 м. пропускания H_2	1,18				

как на электродах из платинированной платины, к водородному золю прибавлялось определенное количество серной кислоты, после чего он насыщался кислородом; по изменению электропроводности можно судить об изменении адсорбции.

В табл. 6 приведены данные, относящиеся к водородному золю, который после прибавления H_2SO_4 был сначала насыщен кислородом, а затем вновь насыщен водородом до установления постоянной электропроводности.

К 150 см³ золя было прибавлено 0,3 см³ H_2SO_4 0,01 N, т. е. исходная концентрация раствора была 2×10^{-5} N.

ТАБЛИЦА 4

Водородный золь
(переход к кислородному и обратно)
Постоянный ток $t = 0^\circ\text{C}$

	$\times 10^6$
Вода	0,75
1-е зажигание	0,77
2-е	0,87
3-е	1,51
4-е	3,14
1 ч. 30 мин. пропускания H_2	1,78
5 мин. пропускания O_2	1,66
15 " " O_2	1,53
30 " " O_2	0,60
35 " " O_2	0,60
4 час. пропускания H_2	1,47
6 " " H_2	1,66
15 ч. 30 мин. пропускания H_2	2,34
30 мин. пропускания O_2	1,71
1 ч. 10 мин. пропускания O_2	1,71

ТАБЛИЦА 5

Кислородный золь (переход к водородному и обратно)
Постоянный ток $t = 0^\circ\text{C}$

	$\times 10^6$
Вода	0,35
1-е зажигание	0,35
2-е	0,37
3-е	0,60
4-е	0,64
5-е	0,65
6-е	0,66
45 мин. пропускания H_2	0,77
2 ч. 15 " " H_2	2,33
20 мин. пропускания O_2	0,65
35 " " O_2	0,66
8 мин. пропускания H_2	0,72
15 " " H_2	0,75
5 ч. 45 " " H_2	1,66
16 ч. 10 " " H_2	1,86

ТАБЛИЦА 6

Водородный золь
Переменный ток $t = 25^\circ\text{C}$

$\times 10^6$

Вода — 0,61

Золь — 1,00

Прибавлено H_2SO_4 — 7,72

Время пропускания O_2 в мин.	$\times 10^6$	Время пропускания H_2 в мин.	$\times 10^6$
2	7,62	2	6,49
6	7,56	3	6,57
8	7,53	4	6,65
10	7,49	5	6,82
12	7,46	—	—
15	7,40	7	7,09
17	7,18	10	6,27
19	7,15	12	6,07
22	5,15	14	5,97
23	3,62	16	5,92
24	3,27	21	5,87
25	3,29	23	5,83
26	4,09	25	5,83
27	4,48	26	7,12
28	5,18	27	6,88
29	5,43	29	7,30
30	5,66	31	7,56
31	5,83	37	7,69
32	5,87	43	7,76
33	5,97	52	7,76
35	6,07	60	7,76
42	6,07		
52	6,07		

Золь почти полностью осел

На рис. 3 ход изменений электропроводности представлен графически. Общий вид кривой хорошо воспроизводится при повторных

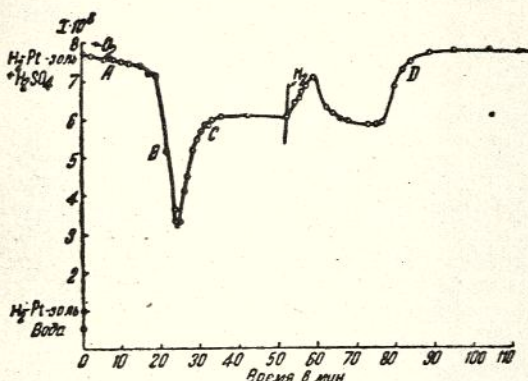


Рис. 3.

а на рис. 5 — взятая из опытов Шлыгина кривая адсорбции H_2SO_4 на платинированном платиновом электроде при переходе от насыщения водородом к насыщению кислородом (ординаты рис. 4 пропорциональны изменению электропроводности золя).

Кроме приведенных выше измерений, с некоторыми золями были проведены ориентировочные опыты по вымораживанию и по определению катафоретической скорости.

Сравнение электропроводности золя с электропроводностью жидкости, полученной после вымораживания золя

и оттаивания, привело к противоречивым результатам и нуждается в дальнейшем уточнении; в случае воздушных золь наблюдалось некоторое снижение электропроводности, в случае водородных и кислородных — повышение. Определение катафоретической скорости показало, что водородные золи, полученные в чистой воде, действительно, заряжены отрицательно; их подвижность около 3–4 μ /сек на V/см.

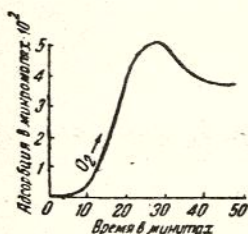


Рис. 5.

опытах. В тех случаях, когда золь не коагулировался до самого конца опыта, конечная электропроводность была ниже исходной. Когда приготовление золя и адсорбции проводились не при 25°, а при 0°, золь был значительно устойчивее. При окислении разбавленным кислородом (1% O_2 + 99% N_2) время, необходимое для достижения максимума адсорбции, увеличивается в несколько раз.

На рис. 4 изображена кривая адсорбции H_2SO_4 на золе,

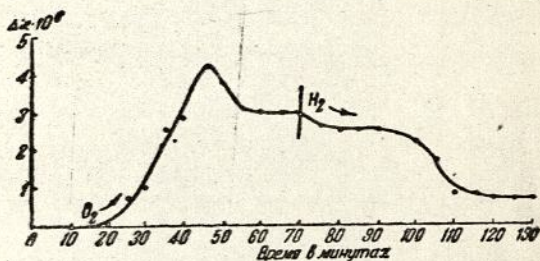


Рис. 4.

Обсуждение полученных результатов

Как видно из сравнения табл. 1, 2 и 3, воздушный золь, полученный в тех же условиях, как у Пенникойка, имеет электропроводность, во много раз превышающую электропроводность исходной воды, в то время как в золе, полученном в чистом кислороде, никакого повышения электропроводности не наблюдается. H_2 — Pt-золь занимает промежуточное положение в том смысле, что электропроводность его повышается при зажигании дуги и затем падает при стоянии в водороде. В дуге постоянного тока, повышение электропроводности больше как для воздушного, так и для водородного золя, чем в дуге переменного

тока. В случае H_2 —Pt-золя повышение температуры приготовления золя с 0 до 25° приводит к снижению конечной электропроводности.

Все эти эффекты можно объяснить на основании следующего представления о процессах, происходящих при распылении в дуге: на аноде образуются в результате электролиза воды платиновые окислы, которые могут переходить в раствор в виде свободной кислоты¹¹; кроме того, на аноде могут окисляться различные примеси и загрязнения (например, азот воздуха, сернистые соединения, адсорбированные на платине¹², посторонние металлы содержащиеся в платине и т. д.) также с образованием свободных кислот или других электролитов. Как и другие кислоты, образующаяся платиновая кислота остается адсорбированной на частицах кислородного золя, и поэтому при его получении не наблюдается повышения электропроводности. Так как в отношении условий анодного окисления и установления кислородного потенциала, определяющего адсорбцию кислоты, между воздушным золем и кислородным нет существенной разницы, то разницу в их электропроводности можно приписать только образованию электролитов за счет присутствующего в воздушном золе азота (из кислородного золя азот был тщательно удален продуванием O_2 в течение 2—3 час.). Имеет ли тут место образование в дуге азотной кислоты или каких-либо комплексных соединений, сказать трудно, но как бы то ни было, получение устойчивых кислородных зольей с концентрацией около 0,2 г/л и с электропроводностью исходной воды показывает, что наблюдавшееся Пенникойком образование значительных количеств электролитов, переходящих в раствор, не является необходимым для существования кислородных платиновых зольей.

В атмосфере водорода также происходит во время распыления образование кислых окислов за счет анодного окисления платины, но так как на водородных золях кислоты не адсорбируются, эти окислы переходят в раствор в виде свободной кислоты, которая затем восстанавливается водородом; это и вызывает повышение электропроводности непосредственно после зажигания дуги и последующее падение ее при пропускании H_2 (табл. 3).

Значительно меньшее повышение электропроводности при дуге переменного тока объясняется тем, что в ней менее благоприятные условия для окисления, так как за анодным окислением немедленно следует катодное восстановление. Получение водородного золя можно, вероятно, еще облегчить применением дуги более высокой частоты, чем применявшаяся дуга в 50 пер/сек. Наконец, более низкая электропроводность H_2 —Pt-зольей, полученных при 25°, объясняется более эффективным восстановлением окислов при этой температуре.

Таким образом изменение электропроводности во время получения зольей объясняется как адсорбционными эффектами, так и окислительными и восстановительными реакциями в электролите. Правильность этого толкования подтверждается результатами последовательной обработки зольей кислородом и водородом. Действительно, из табл. 5 видно, что электропроводность водородного золя падает при насыщении кислородом (адсорбция кислоты), поднимается после обработки водородом (дезадсорбция кислоты) и вновь падает при повторном насыщении кислородом (адсорбция кислоты). Вполне аналогичные данные, полученные для кислородного золя, приведены в табл. 6. Неполная обратимость этих эффектов связана со старением золя и наступлением коагуляции.

Возможность обращения адсорбционных эффектов на H_2 - и O_2 -Рт-золях путем насыщения соответственными газами окончательно подтверждается опытами с адсорбцией H_2SO_4 . Типичный случай приведен в табл. 6. и на рис. 3. H_2 -золь не адсорбирует H_2SO_4 . Сначала, при пропускании O_2 на участке *A*, χ не падает, так как кислород расходуется на удаление водородной пленки с поверхности платины; на участке *B* начинается образование двойного слоя, внешняя обкладка которого состоит из ионов SO_4^{2-} , т. е. происходит адсорбция H_2SO_4 . Затем адсорбция начинает резко падать (χ возрастает), что соответствует образованию на поверхности платины кислотных окислов (*C*), и, наконец, устанавливается постоянное значение χ . Если теперь начать насыщение H_2 , то происходит сначала повышение, а затем падение χ ; связан ли этот эффект с дезадсорбцией и последующим восстановлением платиновой кислоты *, или с более сложным изменением строения двойного слоя, при котором поверхность начинает приобретать отрицательный заряд вследствие ионизации H_2 до полного удаления окисной пленки, в настоящее время еще не выяснено. В последнем случае при восстановлении окисной пленки поверхность должна вновь делаться более положительной, и адсорбция H_2SO_4 должна, следовательно, увеличиваться.

После снятия окисной пленки начинается изменение двойного слоя с заменой анионов ионами H^+ , т. е. положительного заряда поверхности отрицательным, и окончательная дезадсорбция кислоты (участок *D*).

Как видно из рис. 4 и 5 изменение адсорбции при переходе от водородного к кислородному насыщению протекает в платиновых золях совершенно так же, как на платинированной платине, т. е. можно сказать, что в золе каждая частица ведет себя, действительно, как маленький газовый электрод. Отрицательный водородный золь соответствует катодной области, отрицательный кислородный — анодной. Остается выяснить, существует ли положительный золь, соответствующий участку кривой *B*.

Если на кислородных золях, полученных в чистой воде, безусловно, имеются адсорбированные электролиты, то на водородных золях, полученных в тех же условиях, их, вероятно, чрезвычайно ничтожное количество, соответствующее лишь некоторым не полностью восстановленным участкам поверхности.

Однако из этого не следует, что в идеальном случае поверхность частиц водородного платинового золя состоит из чистой металлической платины, заряженной отрицательно и окруженной диффузным слоем H^+ -ионов. Действительно, мы видели, что при насыщении водородом поверхность платинированной платины покрыта водородной или гидридной пленкой; то же самое наблюдается и на водородном платиновом золе. Весьма вероятно, что в устойчивости золя эта пленка играет существенную роль ¹³, так же как кислородная или окисная пленка в устойчивости кислородных золей. Возможно, что незащищенный газовой пленкой и стабилизированный только зарядами внешней обкладки двойного слоя положительный золь не будет обладать достаточной устойчивостью для того, чтобы можно было наблюдать его существование.

* Это, повидимому, подтверждается опытами, проведенными с очень чистыми золями.

Работа продолжается в направлении изучения перезарядки золей при изменении газовой атмосферы и их поведения в присутствии электролитов.

Выводы

1. В атмосфере кислорода получены распылением в дуге в очень чистой воде ($\kappa = 0,2 - 0,6 \times 10^{-6} \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$), платиновые золи, электропроводность которых не превышает электропроводность исходной воды.

2. В атмосфере водорода получены распылением в очень чистой воде устойчивые платиновые золи с электропроводностью $0,7 - 0,8 \times 10^{-6} \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ в переменном токе и $1 - 1,2 \times 10^{-6}$ в постоянном токе.

3. Электропроводность полученных по Пенникойку воздушных платиновых золей превышает в 10—15 раз электропроводность исходной воды. Это повышение, по видимому, связано с образованием посторонних электролитов, а не $\text{H}_2\text{Pt}(\text{OH})_6$.

4. Определение адсорбции H_2SO_4 на H_2 - и O_2 -Pt-золях показало, что эти золи ведут себя, как платинированные платиновые электроды, перезаряжаясь при переходе от водородного насыщения к кислородному и обратно.

5. Проведены ориентировочные катафоретические измерения, показавшие, что водородные платиновые золи, полученные в чистой воде, имеют отрицательный электрокинетический заряд; их катафоретическая скорость равна 3—4 $\mu/\text{сек}$ на 1 В/см.

А. Н. Фрумкин, по предложению которого эта работа была поставлена, мы выражаем здесь искреннюю благодарность за чрезвычайно ценные советы и указания во время ее выполнения.

Москва,
физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова,
отдел поверхностных явлений

Поступило в редакцию
15 июня 1935 г.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. N. Bach u. A. Frumkin Koll. Z., 46, 89, 1928; N. Bach, Koll. Z., 64, 153, 1933; A. Pilojan, N. Kriworutschko u. N. Bach, Koll. Z., 64, 287, 1933.
2. A. Frumkin, Koll. Z., 51, 123, 1930; Sow. Phys., 4, 239, 1933.
3. H. R. Kruyt u. de Kadt, Koll. Beih., 32, 249, 1931.
4. E. J. W. Verwey u. H. R. Kruyt, Z. physik. Chem., A, 167, 137, 149, 312, 1933; H. R. Kruyt u. H. A. Cysouw, Z. physik. Chem., A, 172, 49, 56, 1935.
5. A. Frumkin, Sow. Phys., 4, 246, 1933; A. Frumkin u. A. Slygin, C. R. Acad. Sc. URSS 1934 и неопубликованные данные.
6. Неопубликованные данные А. И. Шлыгина
7. См. подробнее А. Frumkin l. c.
8. S. W. Pennycuik, J. Chem. Soc. Lon., 1927, 2600; 1928, 551, 2108; 1929, 618, 623; 1930, 1447; Koll. Z., 49, 407, 1929; J. Amer. Chem. Soc., 52, 4621, 1930; Koll. Z., 54, 21, 1930.
9. S. W. Pennycuik, J. Amer. Chem. Soc., 52, 4621, 1930.
10. Bourdillon, Journ. Chem. Soc., Lon. 103, 791, 1913.
11. S. W. Pennycuik, J. Chem. Soc., Lond. 1927, 2600.
12. A. Bach, Ber., 58, 1388, 1925; L. Kahlenberg, N. J. Johnson and. A. W. Downes, Journ. Amer. Chem. Soc., 56, 2218, 1934.
13. A. Frumkin, Trans Farad. Soc., 31, 69, 1935.