

ЭЛЕКТРОХИМИЯ ПЛАТИНОВЫХ ЗОЛЕЙ

II. ПРИРОДА ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ЗОЛЕЙ

Н. А. Бах и А. А. Раков

В первой статье по электрохимии платиновых золей¹ было показано, что, кроме кислородных платиновых золей, отрицательный заряд которых определяется наличием кислых окислов на поверхности частиц, существуют водородные платиновые золи с отрицательным зарядом самой поверхности металла и водородными ионами во внешней обкладке двойного слоя. И те и другие вполне устойчивы и ведут себя как типичные ацидоидные золи.

Позже удалось приготовить еще третий тип платиновых золей² с положительным зарядом поверхности и анионами во внешней обкладке двойного слоя. Таким образом тем трем состояниям, через которые проходит, как показали А. Н. Фрумкин и А. И. Шлыгин³, поверхность электрода из платинированной платины при переходе от катодной поляризации к анодной, соответствуют три различных типа платиновых золей с такими же свойствами поверхности, как и электроды; существование этих трех типов золей было предсказано А. Н. Фрумкиным⁴.

В опубликованном недавно подробном исследовании гидроокисных золей платины Паули⁵ подвергает сомнению существование устойчивых водородных золей и высказывает предположение, что наблюдавшийся отрицательный заряд определяется и в этом случае наличием невосстановленных окислов на поверхности частиц. Так как эти замечания высказаны Паули по поводу краткого предварительного сообщения⁴, а не на основании опубликованного позже¹ подробного описания золей, мы позволим себе напомнить здесь вкратце те данные, которые, как нам кажется, доказывают реальность существования ацидоидных водородных платиновых золей.

Золь, приготовленный распылением платины в дуге переменного тока в атмосфере водорода, имеет отрицательный заряд по катодическим измерениям и не адсорбирует кислоты. При постепенном переходе от водородного насыщения к кислородному начинается адсорбция, затем она проходит через максимум и убывает; кривые вполне совпадают с аналогичными кривыми, полученными для электродов из платинированной платины. При попеременном насыщении золя кислородом и водородом адсорбция и десорбция чередуются так же точно, как и на электродах. В последнем случае отсутствие адсорбции кислоты при насыщении водородом объясняется тем, что во внешней обкладке двойного слоя находятся H^+ -ионы, и отрицательная поверхность металла не может притягивать анионов. Нет никаких оснований предполагать, что в золях отсутствие адсорбции кислоты

в водороде имеет другие причины. Таким образом наиболее естественным является такое представление о строении водородного зольа, при котором отрицательный заряд частицы металла происходит от того, что она посылает в раствор водородные ионы, которые образуют внешнюю обкладку двойного слоя. Кроме того, характер адсорбционных кривых заставляет предполагать, что на поверхности платины имеется, как и в случае электродов, адсорбированный атомарный водород.

Получение положительных платиновых зольей путем осторожного окисления водородных зольей в слабых кислых растворах и переход положительных в отрицательные при дальнейшем окислении окончательно подтверждают, что отрицательный водородный золь существенно отличается от отрицательного кислородного. Полная аналогия между частицами платиновых зольей и платиновыми электродами позволяет считать, что в зольях каждая частица ведет себя, как маленький газовый электрод, заряд и адсорбционные свойства которого зависят от атмосферы, в которой он находится.

Как уже было сказано, приготовленные нами водородные золи вполне устойчивы. Запаянные в атмосфере водорода золи концентрацией около 200 мг/л сохранялись в течение нескольких недель, не коагулируя⁶. Эти золи можно также сконцентрировать в несколько раз путем кипячения при пропускании водорода, не вызывая их коагуляции. Паули не удалось получить устойчивых зольей путем насыщения водородом гидроокисных зольей как очищенных электродекантацией, так и неочищенных⁵. Во всех случаях через некоторое время наступала коагуляция. Весьма вероятно, что при восстановлении полностью окисленного зольа в присутствии значительных количеств электролитов (электропроводность неочищенных зольей Паули порядка $8 - 12 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1}$, наших водородных зольей — порядка $2 - 3 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1}$) условия менее благоприятны для сохранения стабильности в момент прохождения через нулевой заряд. Что же касается электродекантированных зольей, то сравнивать их с нашими трудно, так как мы не имеем данных о стабильности водородных зольей при концентрациях, достигающих 1,5—1,9 г/л; при концентрации до 0,4 мг/л водородные золи вполне устойчивы в атмосфере водорода.

В отличие от гидроокисных зольей, электропроводность которых со временем заметно растет^{7,5}, электропроводность водородных платиновых зольей не меняется при стоянии в течение нескольких дней, если непрерывно пропускать через них водород. Это показывает, что они представляют более определенную и устойчивую систему, чем гидроокисные золи.

Настоящая работа имеет целью изучить те изменения электропроводности, которые наступают при коагуляции платиновых зольей без прибавления электролитов, путем вымораживания. Выяснение природы электропроводности зольей позволяет уточнить и углубить наши представления об их строении. Особенно интересны в этом отношении водородные платиновые золи, о простом строении которых мы имеем, как было сказано выше, достаточно ясное представление. Если это представление правильно, то можно ожидать, что в очень чистых водородных зольях электропроводность обусловлена, главным образом, самими частицами платины и водородными ионами диффузного двойного слоя, а не посторонними электролитами, находящимися в растворе.

Изменение электропроводности после вымораживания было изучено на кислородных золях Пенникойком⁸ и Паули⁵, а последним — также на хлорокисных золях⁹.

В большинстве случаев они наблюдали снижение электропроводности жидкости после вымораживания золь на величину порядка 20—30%. Однако эти результаты не очень хорошо воспроизводятся. Они отражают довольно сложные процессы десорбции и отщепления электролитов от частиц гидроокисных и хлорокисных золь при коагуляции, часто сопровождающиеся еще дальнейшими реакциями.

В этих случаях безусловно верно, как это отмечает Паули⁵, что жидкость, полученная после вымораживания, не идентична с интермицеллярной жидкостью. Однако в случае водородных платиновых золь, в образовании которых не участвуют никакие посторонние электролиты, можно считать, что при коагуляции нет ни адсорбции, ни десорбции, и поэтому после вымораживания раствор тождественен с интермицеллярной жидкостью.

К отделению интермицеллярной жидкости путем ультрафильтрации мы не прибегали, так как заранее отказались от каких-либо методов, при которых золь соприкасается с органическими мембранами, считая, что при этом могут меняться условия его стабильности и характер двойного слоя.

Экспериментальная часть

Для приготовления золь мы пользовались методом, описанным в работе Н. А. Бах и Н. А. Балашовой¹. Распыление производилось

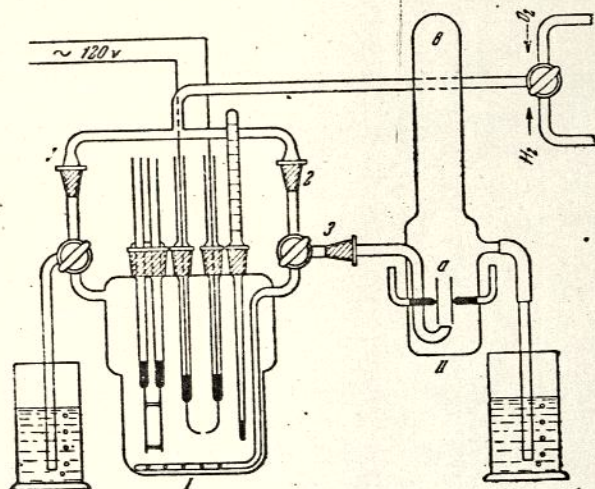


Рис. 1.

в дуге переменного тока напряжением 110 V, сила тока при работе дуги была 10—15 A.

Как показано на рис. 1, прибор для приготовления золь I соединялся шлифом с прибором для вымораживания II. В последний впаяны электроды для определения электропроводности и трубка для подвода водорода, служащая также для перекачивания золь из прибора I. Прибор II вращается благодаря шлифу 3 вокруг горизонтальной оси, что позволяет путем поворота на

180° переливать золь из части a, в которой определяется электропроводность, в часть b, в которой золь вымораживается и оттаивает, не нарушая атмосферы определенного газа*. Система трехходовых кранов позволяет предварительно продувать все части прибора и производить все операции в атмосфере соответственного газа.

* Все приборы сделаны из иенского стекла.

Вымораживание производилось путем постепенного подведения под трубку *b* бани со смесью мелкоиздробленного льда и поваренной соли, температура которой была около -9° . Во время вымораживания на стенках образуется тонкий слой прозрачного, бесцветного льда, который постепенно нарастает, оттесняя концентрирующийся золь. Когда вымораживание закончено, в середине трубки образуется тонкий стержень из платиновой черни, окруженный пузырьками газа, которая после оттаивания оседает хлопьями. Как правило, водородный платиновый золь после первого вымораживания и оттаивания коагулирует не полностью, операцию приходится повторять два-три раза. Кислородный платиновый золь коагулирует полностью после первого вымораживания и оттаивания, что вполне совпадает с данными Паули.

Опыты были проведены с водородными, кислородными и воздушными зольми при различной концентрации платины и при разной температуре.

В каждом случае определялась удельная электропроводность продвинутой газом воды, из которой готовился золь, электропроводность золя до вымораживания и электропроводность жидкости, получающейся после оттаивания вымороженного золя. С золью каждой концентрации были проделаны три параллельных опыта вымораживания и оттаивания, давшие вполне удовлетворительное совпадение. Расхождения в величине удельной электропроводности золя или жидкости в разных опытах не превышают в среднем 10% .

В табл. 1, 2 и 3 приведены для каждого золя средние значения удельной электропроводности, полученные в параллельных опытах.

В этих таблицах x_{H_2O} обозначает удельную электропроводность воды, x_z — золь, $x_{ж}$ — жидкости, полученной после оттаивания вымороженного золя, и $x_k = x_z - x_{ж}$.

На рис. 2 изображены графически данные, относящиеся к водородным, а на рис. 3 — к кислородным зольм.

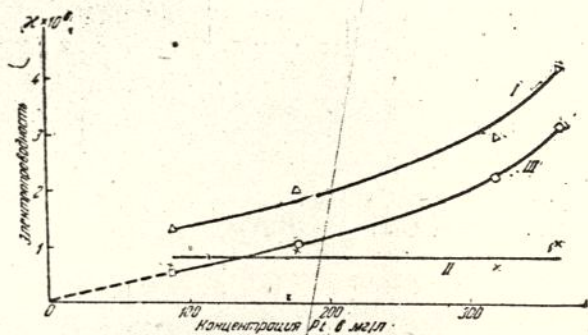


Рис. 2. I — золь, II — интермицеллярная жидкость, III — собственная электропроводность коллоида

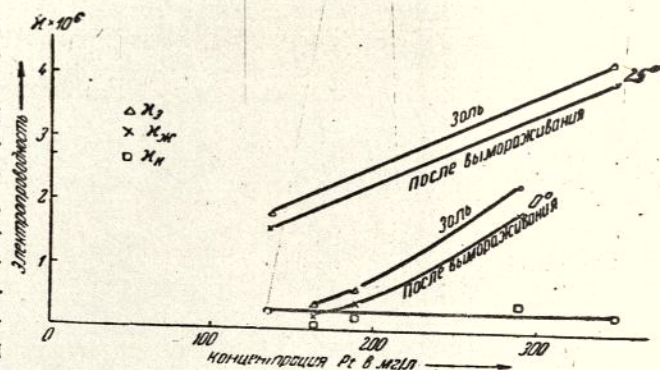


Рис. 3.

Обсуждение полученных результатов

Из табл. 1 и рис. 2 видно, что электропроводность водородных платиновых золей правильно возрастает с повышением концентрации

ТАБЛИЦА 1
Водородные золи

Концентрация платины в мг/л	t° получения золя	t° измерения χ	$\chi_{H_2O} \cdot 10^6 \Omega^{-1}$	$\chi_z \cdot 10^6 \Omega^{-1}$	$\chi_{жс} \cdot 10^6 \Omega^{-1}$	$\chi_k \cdot 10^6 \Omega^{-1}$
87	21	27	0,33	1,3	0,66	0,63
177	20	23,5	0,25	2,04	1,02	1,02
318	9	25	0,27	2,95	0,73	2,22
362	12	25,5	0,30	4,30	1,08	3,22

ТАБЛИЦА 2
Кислородные золи

Концентрация платины в мг/л	t° получения золя	t° измерения χ	$\chi_{H_2O} \cdot 10^6 \Omega^{-1}$	$\chi_z \cdot 10^6 \Omega^{-1}$	$\chi_{жс} \cdot 10^6 \Omega^{-1}$	$\chi_k \cdot 10^6 \Omega^{-1}$
164	0—2	1	0,15	0,41	0,28	0,17
190	0—1	1	0,17	0,68	0,44	0,24
290	0—1	1	0,15	2,38	1,90	0,48
137	25	26	0,24	1,86	1,58	0,28
348	25	26	0,32	4,29	4,01	0,28

ТАБЛИЦА 3
Воздушные золи

Концентрация платины в мг/л	t° получения золя	t° измерения χ	$\chi_{H_2O} \cdot 10^6 \Omega^{-1}$	$\chi_z \cdot 10^6 \Omega^{-1}$	$\chi_{жс} \cdot 10^6 \Omega^{-1}$	$\chi_k \cdot 10^6 \Omega^{-1}$
204	15—17	25	0,44	1,72	1,15	0,57
350	14—16	25	0,43	2,06	1,26	0,80

золя, в то время как электропроводность жидкости, получающейся после его коагуляции, имеет почти постоянное значение. Как было уже сказано выше, в случае водородных зелей эту жидкость можно считать идентичной с интермицеллярной жидкостью, и поэтому $\chi_k = \chi_z - \chi_{жс}$ характеризует ту часть электропроводности золя, которая определяется подвижностью самих частиц золя и водородных ионов, образующих двойной слой, т. е. собственную электропроводность коллоида. Таким образом собственная электропроводность водородного платинового золя непрерывно растет с концентрацией золя и достигает при 362 мг/л 75% общей электропроводности. Экстраполируя кривую χ_k к малым концентрациям платины (рис. 2), мы видим, что она проходит через начало координат, т. е. что χ_k исчезает при концентрации платины, равной нулю. Таким образом эта часть электропроводности действительно обусловлена самими коллоидными частицами платины и их ионной атмосферой.

Электропроводность интермицеллярной жидкости больше электропроводности исходной воды в среднем на $0,7 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1}$ вследствие наличия каких-то электролитов, переходящих в раствор при образовании золя, или может быть некоторого количества очень мелких коллоидных частиц платины, оставшихся при неполной коагуляции золя. Изменяя условия опыта, вероятно, удастся устранить эту остаточную электропроводность.

Как видно из табл. 2 и рис. 3, для кислородных золей картина получается иная. Электропроводность золя растет, но растет и электропроводность жидкости, получающейся после вымораживания, которую в этом случае нельзя уже уподоблять интермицеллярной жидкости. Ее электропроводность во много раз превышает электропроводность исходной воды; так например, при концентрации золя в 348 мг/л она в 12 раз больше, что указывает на присутствие в ней большого количества электролитов. Их содержание тем больше, чем концентрированнее золь. Являются ли действительно эти электролиты растворимыми окислами платины, как это считают Пенникойк и Паули, или они образуются из каких-нибудь примесей платины, не было выяснено нами аналитически. Метод вымораживания не дает нам в случае кислородных золей возможности характеризовать собственную электропроводность коллоида и процесс его образования. Нам неизвестно, имеем ли мы в золе большую собственную электропроводность и малое содержание электролитов, которые переходят в раствор только вследствие десорбции при коагуляции, или, наоборот, низкую собственную электропроводность и высокое содержание электролитов, перешедших в интермицеллярную жидкость уже в момент образования золя.

Что же касается воздушных золей, то, как видно из табл. 3, разность между электропроводностью золя и жидкости после вымораживания несколько больше, чем в кислородных, и растет с концентрацией. Однако в этих золях, кроме образования растворимых окислов платины, может иметь место еще образование электролитов за счет азота воздуха. Это настолько осложняет состав интермицеллярной жидкости, что метод вымораживания не может уже дать никаких указаний относительно строения коллоида.

Полученные нами результаты, таким образом, подтверждают, что строение водородных платиновых золей значительно проще кислородных и воздушных и в основном сводится к платиновым частицам и их ионным атмосферам, состоящим из водородных ионов.

Выводы

1. Платиновые золи различной концентрации, полученные распылением в дуге переменного тока в атмосфере водорода, кислорода и воздуха при различной температуре, вымораживались с целью коагуляции.
2. В случае водородных платиновых золей жидкость, полученная после оттаивания вымороженного золя, идентична с интермицеллярной жидкостью. Разность между ее электропроводностью и электропроводностью золя соответствует собственной электропроводности коллоида. Она возрастает с концентрацией золя и достигает 75% общей электропроводности золя при 362 мг/л .
3. Платиновые золи, полученные в атмосфере водорода, состоят

в основном из частиц платины и водородных ионов, образующих внешнюю обкладку двойного слоя.

4. В случае кислородных платиновых золей разность между электропроводностью вымороженного и исходного золя остается постоянной, независимо от концентрации; она не может быть однозначно приписана собственной электропроводности коллоида вследствие присутствия электролитов в растворе.

5. Воздушные платиновые золи близко подходят по своим свойствам к кислородным, но их строение еще сложнее.

Москва
Физико-химический институт
им. Карпова
Отдел поверхностных явлений

Поступило в редакцию
9 апреля 1937 г.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Н. А. Бах и Н. А. Балашова, Журнал физич. химии, 6, 43, 1936.
 2. N. Bach a. N. Balashova, Nature, 137, 716, 1936.
 3. A. Slygin u. A. Frumkin, Acta Physicochimica URSS, 3, 791, 1935; A. Slygin, A. Frumkin u. W. Medwedowsky, Acta Physicochimica URSS, 4, 911, 1936; A. Frumkin a. A. Slygin, Acta Physicochimica, 5, 819, 1936.
 4. A. Frumkin, Trans. Farad. Soc., 31, 69, 1935.
 5. W. Pauli u. A. Baczewski, Monatsh. Chem., 69, 204, 1936.
 6. Неопубликованные данные Н. А. Балашовой.
 7. S. W. Pennycuick, J. Chem. Soc., London, 1927, 2600.
 8. S. W. Pennycuick, J. Chem. Soc., London, 1928, 2108.
 9. W. Pauli u. Th. Schild, Kolloid. Z., 72, 165, 1935.
-