

ЭЛЕКТРОХИМИЯ ПЛАТИНОВЫХ ЗОЛЕЙ

IV. ЗАРЯД ЧАСТИЦ ВОДОРОДНЫХ ПЛАТИНОВЫХ ЗОЛЕЙ

А. В. Зимин и Наталия Бах

Существование стабильных водородных платиновых золей с отрицательным зарядом поверхности и водородными ионами во внешней обкладке двойного слоя, было доказано Бах и Балашовой¹. Эти золи являются типичными ацидоидными золями, но, в отличие от большинства изучавшихся до сих пор систем, почти не содержат посторонних электролитов. Их электропроводность в основном обусловлена, как было показано Бах и Раковым², подвижностью самих частиц и водородных ионов ионной атмосферы.

Тесная зависимость между свойствами платиновых золей и свойствами платиновых электродов подробно обсуждалась в первых¹⁾ работах этой серии^{1, 2, 3}; в них было показано, что каждая частица золя ведет себя как маленький газовый электрод, свойства которого зависят от газовой атмосферы, в которой он находится.

Настоящая работа имела целью детальное исследование строения двойного слоя на поверхности частиц водородных платиновых золей, путем изучения адсорбции NaOH и Ba(OH)_2 по методу кондуктометрического титрования, определения истинного значения поверхности и измерения катафоретической скорости в присутствии различных количеств щелочи. Сопоставление этих данных с электропроводностью золя позволило вычислить количество ионов внешней обкладки двойного слоя, участвующих в электропроводности.

Принимая один и тот же потенциал нулевой точки заряда на поверхности частиц золя и платинированного платинового электрода, мы смогли определить значение полного скачка потенциала на поверхности частиц. Полный скачок потенциала и заряд единицы поверхности были использованы для расчета по Штерну⁴ электрокинетического потенциала.

Существенным недостатком теории Штерна в применении к коллоидным частицам является предположение, что толщина двойного слоя мала по сравнению с радиусом кривизны. Мюллер⁵ дал метод расчета величины заряда диффузной части внешней обкладки двойного слоя для любого радиуса кривизны при различных значениях электрокинетического потенциала. Пользуясь этим методом, мы произвели расчет заряда для различных значений радиуса частиц²⁾. Сравнение этих расчетов с экспериментальными данными заставило внести некоторые поправки в оценку определенного нами значения поверхности.

Катафоретическая скорость (к. с.), отличная от нуля, возможна, согласно классической теории электрокинетических явлений, только

¹⁾ В дальнейшем эти работы цитируются как ч. I, II, III.

²⁾ На желательность расчета заряда по Мюллеру для сравнения с полученными нами экспериментальными данными указал нам М. И. Темкин, за что мы выражаем ему благодарность.

в случае непроводящих частиц. Однако, опыт показывает, что в большинстве случаев металлические золи имеют к. с. такого же порядка, как и неметаллические. Это противоречие на сегодняшний день еще не разрешено. Учитывая электропроводность частицы и дисперсионной среды, Хенри⁶ вывел новые уравнения катафореза, отличающиеся от классических численными коэффициентами, но и эти уравнения дают для металлических зольей к. с., равную нулю. Существенное уточнение уравнений катафореза, введенное Хермансом⁷, благодаря рассмотрению релаксационного эффекта в двойном слое, также неприменимо к проводящим частицам.

К. с. металлических золь может определяться в случае поляризующейся поверхности тем, что в условиях полной поляризуемости ток перестает проходить через частицу, и последняя ведет себя как непроводник. Хенри⁶ показал на примере серебряной проволоочки в растворах AgNO_3 , что в соответствии с этим предположением в условиях минимальной поляризации электрокинетические эффекты близки к нулю.

Платиновые золи несомненно относятся к категории металлических зольей с поляризующейся поверхностью, чем и объясняется высокое значение их k . с.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика

Приготовление H_2 -Pt-золей. Метод приготовления, описанный в I, II и III сообщениях, был применен нами без каких-либо существенных изменений.

Платина насыщалась в вольтовой дуге 50-периодного переменного тока, при напряжении 115—120 В и силе тока в 12—15 А в чистой воде в атмосфере водорода. Перед получением золя вода насыщалась водородом в приборе для получения золя до постоянства электропроводности ($\kappa = 0,15 - 0,40 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \text{ см}^{-1}$).

Для определения концентрации в кварцевом тигле выпаривались досуха 25—45 см³ золя. Количество платины в тигле колебалось от 5 до 12 мг.

Все приборы, в которых производилась работа с платиновыми золями, были сделаны из иенского стекла; все шифованные части не смазывались какими-либо смазками, а только смачивались чистой водой.

Прибор для получения золя изображен на рис. 1 (I).

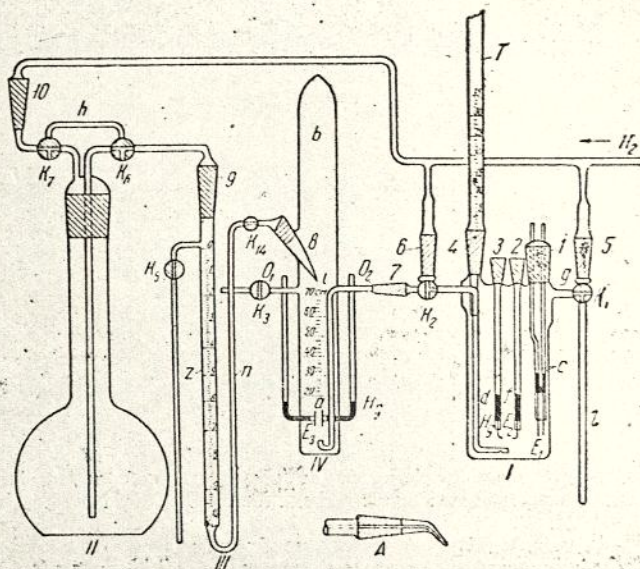


Рис. 1

Соответствующим поворотом кранов K_1 и K_2 трубка d может быть использована либо для насыщения водородом чистой воды для золя, либо для перевода золя из прибора I в другие приборы (вымораживание и титрование или титрование и измерение катафоретической скорости).

Вымораживание и титрование золя. Золь, полученный в приборе I переводился под давлением водорода без соприкосновения с внешней атмосферой, в прибор для вымораживания и титрования IV (рис. 1), отличающийся от описанного в сообщении II только наличием шлифа 8, позволяющего заменять пробку микробюреткой III с тонко оттянутым кончиком (рис. 1 А).

Вымораживание золя и определение электропроводности после оттаивания производилось, как описано в ч. II.

После достижения постоянной электропроводности в шлиф 8 вставлялась при непрерывном пропускании водорода микробюретка III .

Система трехходовых кранов позволяет предварительно продувать все части прибора водородом, передавливать жидкость и спускать раствор из микробюретки III под давлением водорода; объем капель при титровании был разен 0,006—0,008 см³. Размешивание титруемой жидкости осуществлялось водородом.

Титрованные растворы NaOH и Ba(OH)₂ находились в колбе II в атмосфере водорода.

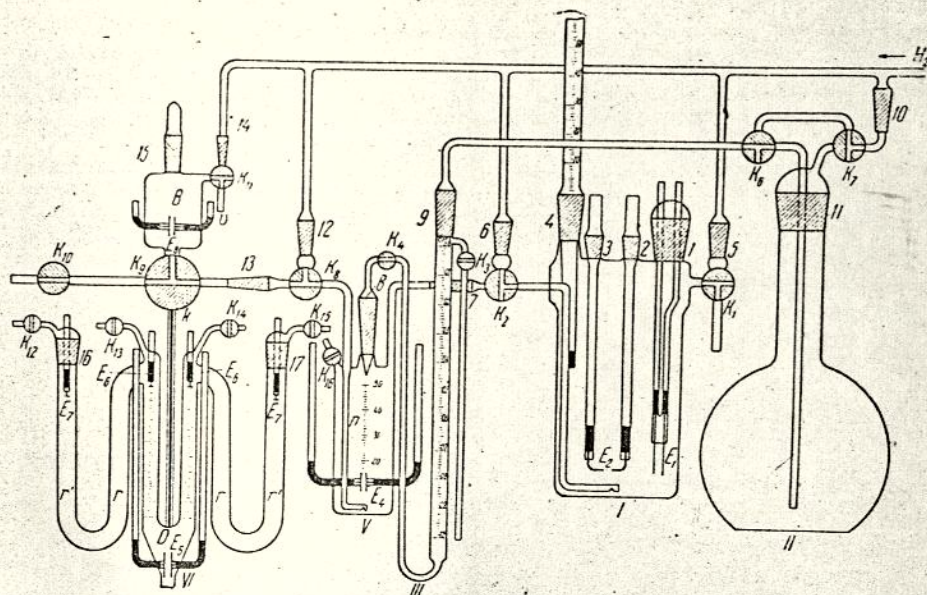


Рис. 2

Измерение катафоретической скорости H_2 — Pt-золя. Определение катафоретической скорости (к. с.) золя производилось макрометодом, путем измерения смещения границ в приборе, описанном в ч. III и изображенном на рис. 2 VI. В наших опытах скорость опускания границы в одном колене была равна скорости поднятия границы в другом колене, благодаря равенству электропроводности золя и боковой жидкости.

При измерении к. с. через каждые 15—20 мин. менялось направление электрического поля. Общая продолжительность измерения к. с. была от 30 до 80 мин.

Для измерения к. с. в различных точках кривой кондуктометрического титрования H_2 — Pt-золя щелочью, отдельные порции золя переводились в прибор V. После прибавления щелочи в количестве, соответствующем заданной точке, порция золя переводилась под давлением водорода в нижнюю часть D прибора VI, где измерялась к. с.

Прибор V (рис. 2) для титрования золя представлял собой закрытый градуированный сосуд цилиндрической формы объемом в 50 см³ с двумя впаянными гладкими платиновыми электродами (E_4). Соединение прибора V с другими частями установки ясно из рис. 2.

При измерениях к. с. в H_2 — Pt-золях необходимо было строго сохранять во всей системе водородную атмосферу, ибо незначительное количество кислорода ведет к изменению состояния поверхности платины и к снижению к. с. (см. ч. III).

Приборы V и VI находились в термостате при $25^\circ \pm 0,02^\circ$.

Равенство электропроводности жидкости над золем и электропроводности золя достигалось прибавлением соответственных электролитов. При измерении к. с. чистого H_2 — Pt-золя вода, находящаяся в верхней части *B* прибора *VI*, подкислялась HCl . Очень незначительное прибавление HCl к чистой воде, находящейся при измерениях к. с. над золем, не оказывает заметного влияния на строение двойного слоя, в то время как прибавление KCl , которого требовалось бы в силу его меньшей электропроводности в 3 раза больше, чем HCl , приводило бы к гидролитической адсорбции KOH на поверхности частиц, к увеличению кислотности жидкости и к изменению строения двойного слоя. Наоборот, при измерениях к. с. золя, доведенного прибавлением щелочи до минимума электропроводности или дальше по кривой кондуктометрического титрования, электропроводность чистой воды уравнивалась с электропроводностью золя прибавлением KCl , считая, что незначительное количество KCl не влияет заметно на строение двойного слоя, поскольку ионы H^+ , способные обмениваться при данной концентрации щелочи, уже заменены ионами Na^+ . После уравнивания электропроводности вода переводилась по капилляру *k* из верхней части *B* в градуированную часть *D*, в боковые трубки *r* и в крайние трубки *r'*. С помощью электродов E_2 проверялась электропроводность подкисленной воды при 25°. Наконец, золь, находящийся в приборе *V*, переводился под давлением водорода через капилляр *k* в часть *D* катафоретического прибора настолько медленно, чтобы сохранялась резкая граница между золем и чистой водой. Измерение электропроводности H_2 — Pt-золя в *D* позволяло еще раз проверить равенство электропроводности золя и жидкости над золем.

Электрические измерения производились по схеме Кройта⁸.

Определение среднего радиуса коллоидных платиновых частиц. Знание среднего радиуса платиновых частиц было необходимо нам для определения числа ионов H^+ , приходящихся на единицу истинной поверхности платины. Для этой цели был произведен подсчет платиновых частиц в единице объема золя при помощи щелевого иммерсионного ультрамикроскопа.

Поскольку H_2 — Pt-золь нельзя было прямо вводить в соприкосновение с внешней атмосферой, так как при перезарядке золя, связанной с переходом от водородного к кислородному состоянию, происходит коагуляция, мы защищали его в атмосфере водорода электролизированной желатиной. После разбавления защищенного золя в несколько сот раз водой производился подсчет частиц с помощью ультрамикроскопа обычным методом.

Результаты опытов

Зависимость электропроводности H_2 — Pt-золя от концентрации

В табл. 1 приведены полученные нами значения электропроводности золей при различной концентрации.

Таблица 1
Электропроводность H_2 — Pt-золя при возрастающей концентрации платины; $t = 25^\circ$

Концентрация золя, мг/л Pt	$(\chi_{\text{золь}} - \chi_{H_2O}) \cdot 10^6 \Omega^{-1} \text{ см}^{-1}$	$(\chi_{\text{золь}} - \chi_{H_2O}) \cdot 10^6 \text{ на } 100 \text{ мг/л Pt } \Omega^{-1} \text{ см}^{-1}$
100	0,82	0,82
195	1,60	0,82
215	1,68	0,78
290	2,33	0,81
315	2,51	0,80
400	3,24	0,81
405	3,21	0,79
445	3,55	0,80
460	3,69	0,60
		Ср. = $0,80 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \text{ см}^{-1}$

Коагуляция H_2 —золя путем вымораживания

Для полной коагуляции золь приходилось вымораживать 3—4 раза. Результаты опытов по вымораживанию золь различной концентрации приведены в табл. 2.

Таблица 2

Изменение электропроводности H_2 —Pt-золя при коагуляции путем вымораживания;
 $t = 25^\circ$

Концентрация золя, мг/л Pt	$(\chi_{\text{золь}} - \chi_{H_2O}) \cdot 10^6 \Omega^{-1} \text{ см}^{-1}$	$(\chi_{\text{жидк}^1}) - \chi_{H_2O} \cdot 10^6 \Omega^{-1} \text{ см}^{-1}$	Снижение электропроводности в %
195	1,60	0,46	71,4
240	1,93	0,48	75,1
288	2,33	0,48	84,0
400	3,24	0,80	75,3
408	3,38	0,80	76,3
			Ср. = 76,4%

Для контроля было проведено вымораживание чистой воды в тех же условиях, как и в случае золя. Электропроводность исходной воды была равна $0,31 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \text{ см}^{-1}$ при 25° , после двукратного вымораживания она стала $0,37 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \text{ см}^{-1}$. Как видно, вымораживание не сопровождается изменением электропроводности чистой воды за пределы ошибок опыта.

На рис. 3 изображена зависимость электропроводности золя и жидкости, полученной после коагуляции, от содержания платины.

Титрование H_2 —Pt-золя раствором NaOH до и после вымораживания

Всего было проведено около 30 кондуктометрических титрований золь различной концентрации раствором $4 \cdot 10^{-3}$ NaOH. На рис. 4 изображены типичные кривые титрования золь, возрастающей концентрации:

I II III IV V
100 мг/л 200 мг/л 290 мг/л 405 мг/л 445 мг/л

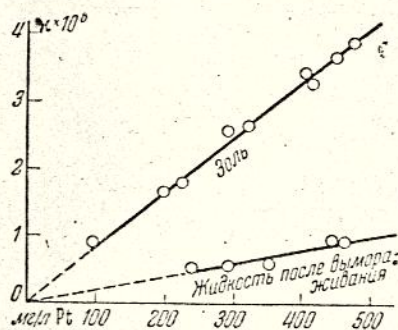


Рис. 3

На абсциссе отложены количества микроэквивалентов NaOH, прибавленных к 1 л золя, на ординате — удельная электропроводность в каждой точке.

Для того чтобы судить о характере остающихся в растворе электролитов, необходимо титровать не только золь, но и жидкость, получающуюся после коагуляции посредством вымораживания. Соответствующие кривые, относящиеся к золь I, II, III, IV, V, изображены на рис. 5.

¹⁾ $\chi_{\text{жидк}}$ обозначает, как и в части II, электропроводность жидкости, получающейся после оттаивания вымороженного золя.

Титрование
 H_2 —Pt-золя
раствором $Ba(OH)_2$
до и после
вымораживания

Известно, что в ряде случаев количества $NaOH$ и $Ba(OH)_2$, необходимые для достижения минимума электропроводности ацидоидных золей, не эквивалентны. В частности это наблюдалось Пенникойм⁹, Паули и Бачевским¹⁰ при титровании платиновых золей, Паули и Пальмрихом¹¹ при титровании очищенных золей из гуммиарабика. С целью выяснения поведения H_2 —Pt-золя в этом отношении нами было проведено около 20 титрований золя раствором $Ba(OH)_2$. На рис. 6 изображены кривые титрования золей III, IV и V раствором $Ba(OH)_2$ $4 \cdot 10^{-3}$ N.

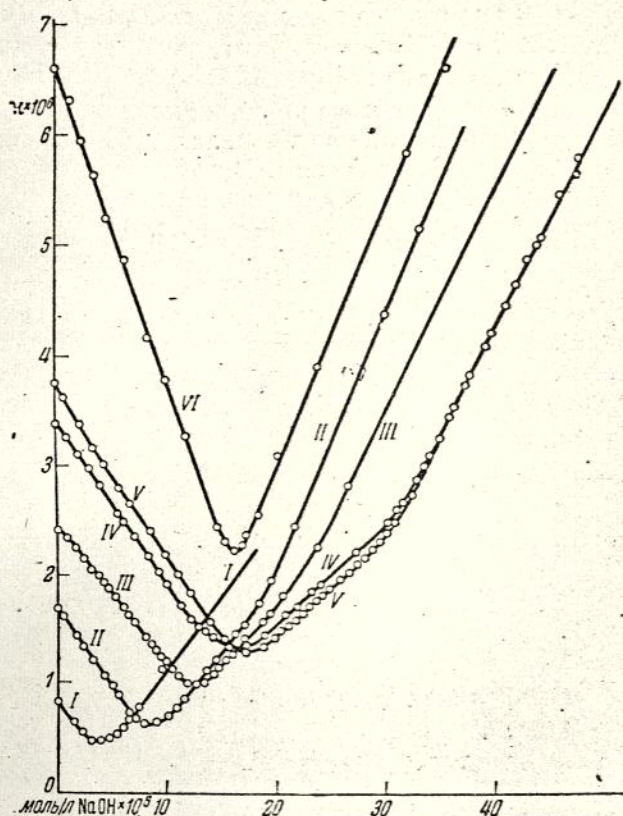


Рис. 4

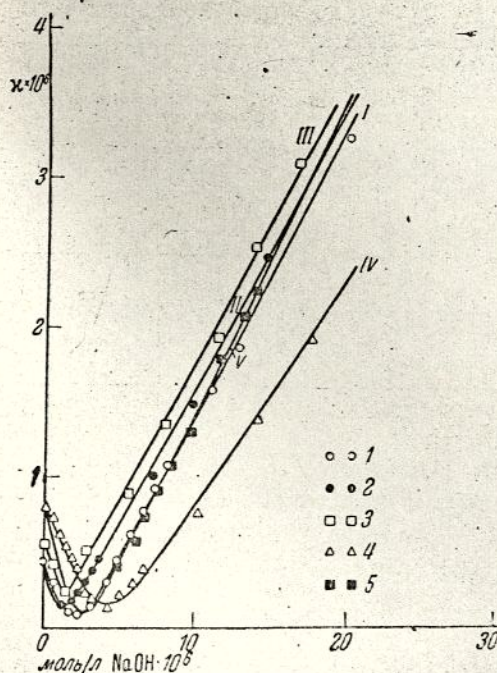


Рис. 5. 1—I золь; 2—II золь; 3—III золь; 4—IV золь; 5—V золь

Титрование раствором $Ba(OH)_2$ жидкости, получающейся после вымораживания, не отличается от титрования $NaOH$.

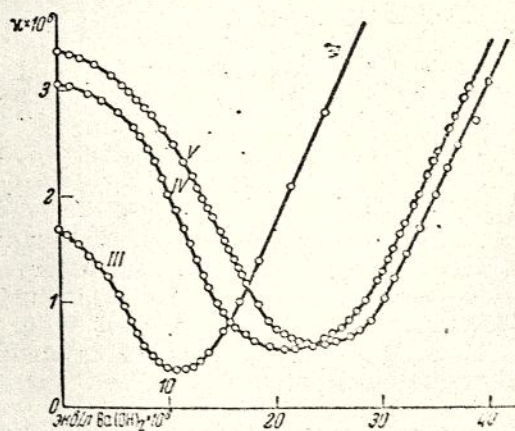


Рис. 6

Измерение катафоретической скорости H_2 —Pt-золя в различных точках кривой кондуктометрического титрования

Проведенные измерения показали, что к. с. золя не зависит от его концентрации в пределах 100—460 мг/л и равна для чистых золей 5 мк/сек на V/см¹). В табл. 3 приведены результаты измерений к. с. для H_2 —Pt-золей различной концентрации после прибавления количества NaOH, соответствующего минимуму электропроводности.

Таблица 3

Катафоретическая скорость H_2 —Pt-золей различной концентрации в минимуме кривой кондуктометрического титрования растворов NaOH; $t = 25^\circ$

Концентрация золя, мг/л Pt	$\chi_{\text{золя}} \cdot 10^6$ $\Omega^{-1}\text{см}^{-1}$	$\chi_{\text{бок. жидк}} \cdot 10^6$ $\Omega^{-1}\text{см}^{-1}$	U мк/сек на V/см	ζ мВ
112	0,93	1,01	6,7	125
215	1,09	0,98	6,7	125
460	1,83	2,00	6,7	125
			$U_{\text{ср}} = 6,7$ мк/сек. на V/см $\zeta_{\text{ср}} = 125$ мВ	

Вычисление ζ -потенциала производилось по формуле

$$\zeta = \frac{6\pi\eta U}{DE}$$

Величина коэффициента взята равной 6, а не 4, так как мы имеем дело с частицами, размеры которых малы по сравнению с толщиной двойного слоя¹².

При титровании H_2 —Pt-золя раствором $Ba(OH)_2$ к. с. в минимуме электропроводности меньше, чем к. с. исходного золя, как это видно из табл. 4.

Таблица 4

Катафоретическая скорость H_2 —Pt-золей различной концентрации в минимуме кривой кондуктометрического титрования раствором $Ba(OH)_2$; $t = 25^\circ$

Концентрация золя, мг/л Pt	$\chi_{\text{золя}} \cdot 10^6$ $\Omega^{-1}\text{см}^{-1}$	$\chi_{\text{бок. жидк}} \cdot 10^6$ $\Omega^{-1}\text{см}^{-1}$	U мк/сек. на V/см	ζ мВ
112	0,80	0,75	3,3	63
460	1,38	1,53	3,3	63
460	1,39	1,60	3,5	66
			$U_{\text{ср}} = 3,4$ мк/сек. на V/см $\zeta_{\text{ср}} = 64$ мВ	

При измерениях к. с. исходного H_2 —Pt-золя граница,двигающаяся к положительному полюсу, не размывалась, а наоборот, становилась более резко выраженной, в то время как граница,двигающаяся от отрицательного полюса, заметно размывалась. Для H_2 —Pt-золя, доведенного прибавлением щелочи до минимума электропроводности, картина обратная.

¹⁾ Частицы H_2 —Pt-золя переносятся в электрическом поле к аноду, так что величину катафоретической скорости и плотности заряда следует записывать с отрицательным знаком. Так как в настоящей статье речь идет только о золях этого типа, отрицательный знак для удобства везде опущен.

Ход зависимости к. с. от прибавления щелочи изображен на рис. 7. Для удобства сопоставления к. с. со строением внешней обкладки двойного слоя на рис. 7 приведены кривые кондуктометрического титрования растворами NaOH и Ba(OH)₂.

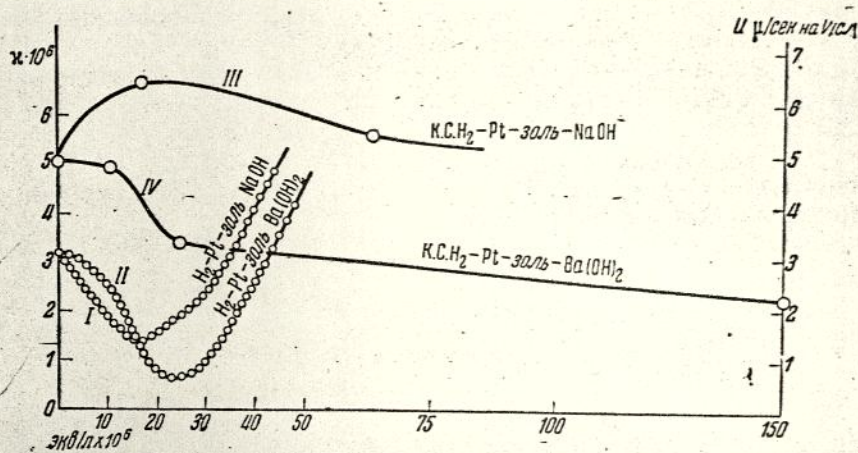


Рис. 7

Определение среднего радиуса частиц

Подсчет платиновых частиц при помощи имерсионно-щелевого ультрамикроскопа в ограниченном оптически объеме жидкости ($8,79 \cdot 10^{-10} \text{ см}^3$) производился после того как H₂—Pt-золь был защищен от коагуляции введением желатины в количестве 0,05 г/л при концентрации золя 120 мг/л Pt и 0,2 г/л при концентрации 480 мг/л. Результаты подсчета частиц и определения среднего радиуса приведены в табл. 5.

Таблица 5

Средний радиус частиц H₂—Pt-золей различной концентрации

Концентрация золя, мг/л	Разбавление золя для подсчета частиц	Среднее число частиц в объеме $8,79 \cdot 10^{-10} \text{ см}^3$	Средний радиус частицы R, 10^{-7} см	Общая поверхность частиц на 100 мг/л Pt, см^2
120	524	0,67	15,2	9300
480	4000	0,40	15,1	9300
	2670	0,53	15,2	9300
	2000	1,05	13,4	10500
$R_{\text{ср}} = 14,7 \cdot 10^{-7} \text{ см}$				Ср. = 9600 см^2

Расчет плотности заряда по Штерну и по Мюллеру

Для вычисления ζ-потенциала и плотности заряда мы пользовались уравнением Штерна в форме

$$K(\varphi - \zeta) = \delta F C e^{\frac{F\zeta}{RT}} + e^{\frac{F\zeta}{2RT}} \sqrt{\frac{DRT}{2\pi}} C. \quad (1)$$

Этот угроженный вид применим в отсутствии специфической адсорбции при низкой концентрации электролитов и при высоких значениях ζ, что соответствует нашим экспериментальным данным. Из

ур-ния (1) истинное значение ζ определяется методом последовательных приближений.

Для этого расчета необходимо знать полный скачок потенциала и емкость двойного слоя. Принимая на поверхности коллоидных частиц платины те же значения, как и на платинированных платиновых электродах, можно взять, как будет показано ниже, $\varphi = 0,81$ V и $K = 20$ mF, далее $\delta = 3 \cdot 10^{-8}$ см, толщина плотной части двойного слоя, $R = 8,32 \cdot 10^7$ эрг, $D = 80$, $F = 2,94 \cdot 10^{14}$ эл.-ст. ед., $T = 291^\circ$ и $C = 10^{-8}$ моль в 1 см³ *).

Подставляя эти величины, мы получаем $\zeta = 300$ mV, в то время как наивысшее значение ζ , найденное нами экспериментально из катафоретической скорости, равно 125 mV.

Подстановка δ , R , F , C , T и $\zeta = 300$ mV в выражения

$$\eta_1 = \delta F C e^{\frac{F\zeta}{RT}}, \quad (2)$$

$$\eta_2 = e^{\frac{F\zeta}{2RT}} \sqrt{\frac{DRT}{2\pi}} C. \quad (3)$$

дает плотность заряда, приходящуюся на гельмгольцевскую часть внешней обкладки двойного слоя $\eta_1 = 14\,000$ эл.-ст. ед. и плотность заряда, приходящуюся на его диффузную часть $\eta_2 = 22\,000$ эл.-ст. ед., откуда общая плотность заряда $\eta_0 = \eta_1 + \eta_2 = 36\,000$ эл.-ст. ед. Подставляя в выражениях (2) и (3) $\zeta = 125$ mV, мы получаем $\eta_1 = 13$ эл.-ст. ед., $\eta_2 = 675$ эл.-ст. ед. и $\eta = 688$ эл.-ст. ед.

Зависимость плотности заряда от кривизны частицы была рассчитана нами по методу интегральных кривых Мюллера, согласно которому плотность заряда σ диффузной части двойного слоя дается уравнением:

$$\sigma = \frac{DKT}{4\pi\epsilon} \cdot y_0' \left(\frac{dy}{dy} \right). \quad (4)$$

В этом выражении $\chi = \frac{\epsilon}{KT} \cdot \zeta$ и $y = \frac{\lambda}{R}$; R обозначает радиус частицы, $\lambda = \sqrt{\frac{DKT}{4\pi\epsilon^2 \Sigma C_i}}$ — известная мера толщины двойного слоя.

В табл. 6 приведены значения плотности заряда, вычисленной для различных радиусов при $\zeta = 100$ mV и $\zeta = 125$ mV.

Таблица 6

$\zeta = 100$ mV		$\zeta = 125$ mV	
$R \cdot 10^7$ см	σ эл.-ст. ед.	$R \cdot 10^7$ см	σ эл.-ст. ед.
1,7	12 710	1,34	19 600
2,6	6 100	2,9	9 400
7,7	3 000	6,0	4 900
15,3	1 700	12,5	2 600
19,2	1 400	16,1	2 200
33,3	450	29,0	1 400

*) В оценке величины C имеется некоторая неопределенность, так как мы не знаем, какие именно посторонние электролиты определяют электропроводность золя за вычетом собственной электропроводности коллоида. Учитывая значение электропроводности в минимуме, можно принять $C = 10^{-8}$. Это подтверждается тем, что прибавление одновалентных ионов в таком количестве не влияет существенно на строение двойного слоя.

Ход изменения плотности заряда с изменением радиуса частицы изображен на рис. 8, где кривая I соответствует $x = 4$ ($\zeta = 100$ мВ), а кривая II $x = 5$ ($\zeta = 125$ мВ).

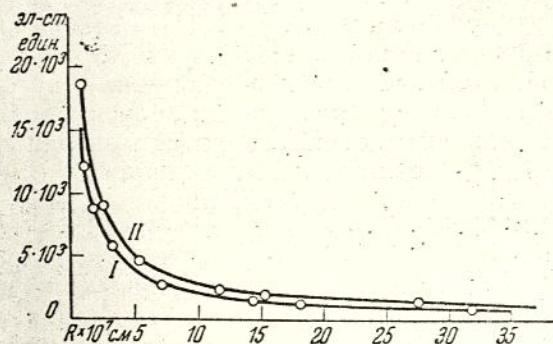


Рис. 8

Обсуждение результатов

Данные, приведенные в табл. 1 и 2 и на рис. 3, подтверждают сделанный в работе Бах и Ракова² вывод, что собственная электропроводность коллоида, обусловленная подвижностью ионов H^+ , находящихся во внешней обкладке двойного слоя, и подвижностью самих частиц, несущих отрицательный заряд, составляет большую часть электропроводности золя.

В этом отношении H_2 —Pt-золи отличаются от описанных ранее Бинсом и Ислаком¹³, Пенникойком¹⁴, Паули и Шильдом¹⁵ и Паули и Бачевским¹⁰ платиновых золей, в которых электропроводность обусловлена в большей части наличием посторонних электролитов.

Титрование раствором NaOH жидкости, полученной после вымораживания H_2 —Pt-золя (рис. 5), показывает, что она имеет кислый характер: это может быть обусловлено отчасти неполной коагуляцией золя при вымораживании (золотистая опалесценция жидкости) или наличием кислых электролитов.

Характерный ход кривой титрования H_2 —Pt-золей раствором NaOH (рис. 4) можно объяснить тем, что не все ионы H^+ внешней обкладки одинаково прочно связаны с поверхностью. Часть ионов H^+ легко вытесняется ионами Na^+ ; золь титруется до минимума электропроводности практически как сильная кислота, как показывает сравнение с кривой титрования H_2SO_4 при той же концентрации (рис. 4). Связь этих ионов H^+ с поверхностью чисто электростатическая. Поведение другой части ионов H^+ , которые вытесняются только при избытке NaOH и образуют более внутренние слои двойного слоя, приводит к предположению о наличии некоторой специфической адсорбции. В соответствии с различной степенью связи, H^+ -ионы двойного слоя в различной степени участвуют в электропроводности золя. Для упрощения можно предположить, что часть ионов имеет нормальную подвижность, а часть совершенно не участвует в электропроводности.

По мере замещения ионов H^+ ионами Na^+ потенциал газового электрода, т. е. каждой платиновой частицы, становится более отрицательным, вследствие чего происходит дальнейшая посылка ионов H^+ в раствор. Форма кривой кондуктометрического титрования раствором NaOH типична не только для H_2 —Pt-золя, но и для других чистых ацидоидных золей, как гидрооксиплатиновые золи¹⁰, золи AgJ ¹⁶ и гидрофильные золи гуммиарабика¹¹. В появившейся

недавно работе де-Бройна и Овербека¹⁶ было высказано предположение, что эта форма кривой в случае AgJ обусловлена наличием посторонних ионов, как, например, Zn^{++} и Cu^{++} , накапливающихся в золе при многократной электродекантации. Так как мы не применяли электродекантации при приготовлении H_2 —Pt-золей, условий для накопления посторонних ионов в этом случае не было, и мы считаем, что форма кривой, повторяющаяся в различных чистых ацидоидных системах, действительно обусловлена строением двойного слоя.

Форма кривой кондуктометрического титрования H_2 —Pt-золь — $Ba(OH)_2$ (рис. 6) резко отличается от кривой H_2 —Pt-золь — NaOH. Начальное замедленное снижение электропроводности соответствует вытеснению ионов H^+ , находящихся в более глубоких слоях внешней обкладки двойного слоя и мало участвующих в электропроводности. Большее приближение ионов Ba^{++} к поверхности по сравнению с ионами Na^+ обуславливается более высоким зарядом. При дальнейшем прибавлении $Ba(OH)_2$ происходит замена тех ионов H^+ , которые больше участвуют в электропроводности. Размытый минимум характерен не только для H_2 —Pt-золя, но и для других ацидоидных золей, даже неметаллических¹¹.

Сравнение кривых кондуктометрического титрования NaOH и $Ba(OH)_2$ дает возможность судить о числе ионов H^+ , соответствующих заряду поверхности.

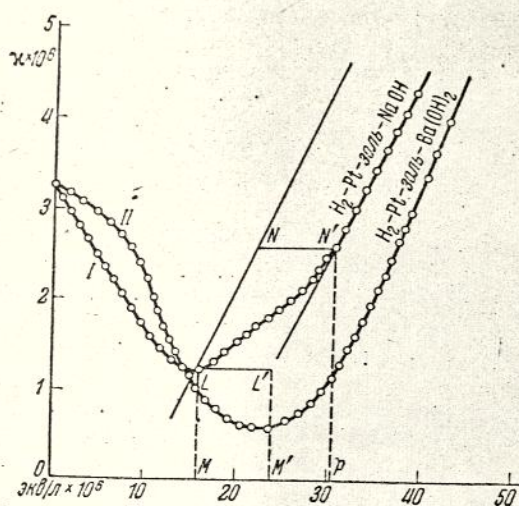


Рис. 9

На рис. 9 сопоставлены кривые титрования NaOH и $Ba(OH)_2$ одного и того же золя концентрацией 400 мг/л. Если бы в точке L кривой I все ионы H^+ были уже вытеснены ионами Na^+ , то от этой точки начинался бы крутой прямолинейный подъем электропроводности. В действительности этот крутой подъем начинается только после точки N' . Количество NaOH, соответствующее отрезку $\overline{N'V'} = \overline{LL'}$, расходуется дополнительно на вытеснение ионов H^+ из двойного слоя (гельмгольцевская часть). Полный заряд поверхности определяется отрезком $\overline{OM'}$, соответствующим вытеснению всех ионов H^+ ионами Na^+ ; полное вытеснение достигается только в присутствии избытка NaOH, соответствующего отрезку $\overline{M'P}$, т. е. равного $6,6 \cdot 10^{-6}$ эквивалента NaOH. Эта концентрация свободной щелочи соответствует $pH = 8,8$.

Абсцисса точки L' хорошо совпадает с абсциссой точки минимума кривой титрования раствором $\text{Ba}(\text{OH})_2$. Можно считать, что в этой точке все ионы H^+ двойного слоя вытеснены ионами Ba^{++} , так что количество $\text{Ba}(\text{OH})_2$, соответствующее отрезку $\overline{OM'}$, также определяет число H^+ -ионов, соответствующее полному заряду поверхности. Оно равно $6 \cdot 10^{-6}$ эквивалента на каждые 100 мг/л платины в 1 л золя или $1,73 \cdot 10^9$ эл.-ст. ед.

Как видно из рис. 7, резкое изменение катафоретической скорости и прохождение ее через максимум совпадает с заменой H^+ -ионов ионами Na^+ ; т. е. с существенным изменением строения двойного слоя. Вопрос о том, связано ли прохождение к. с. через максимум при низких концентрациях электролита с максимумом ζ -потенциала, не выяснен. Бикерман¹⁷ и Херманс⁷ предполагают, что ζ -потенциал изменяется при повышении концентрации электролитов монотонно, и приписывают максимум к. с. релаксационному эффекту в ионной атмосфере, благодаря которому возникает добавочное поле. В случае H_2 —Pt-золя нам кажется, однако, более естественным допустить изменение диффузности двойного слоя вследствие замены ионов H^+ ионами Na^+ и связанный с этим рост ζ -потенциала. После полного вытеснения ионов H^+ дальнейшее прибавление NaOH ведет уже только к сжатию двойного слоя, которое сопровождается медленным снижением ζ -потенциала.

Первоначальное вытеснение ионов H^+ из более глубоких слоев при введении $\text{Ba}(\text{OH})_2$ в H_2 —Pt-золь вытекает не только из малого снижения электропроводности, но и из малого изменения к. с., в начальной части кривой II рис. 9. При замене ионов H^+ в более диффузной части двойного слоя катафоретическая скорость падает. Поведение золя в присутствии $\text{Ba}(\text{OH})_2$ полностью объясняется равновесным строением двойного слоя с 2-валентными катионами во внешней обкладке.

Выше приведено значение заряда всей поверхности частиц, находящихся в 1 л золя, содержащего 100 мг платины на литр, равное $1,73 \cdot 10^9$ эл.-ст. ед. При величине поверхности в 9600 см² (табл. 5) заряд 1 см² равен $1,8 \cdot 10^5$ эл.-ст. ед. Изучение адсорбции щелочи на платинированном платиновом электроде в зависимости от потенциала электрода¹⁸ показало, что точка нулевого заряда водородного платинового электрода находится на 0,3 V положительнее нормального водородного потенциала. Таким образом, зная положение точки нулевого заряда, можно определить полный скачок потенциала в двойном слое при любой концентрации ионов H^+ . Измерения емкости на ртути¹⁹, на свинце²⁰ и на гладкой платине²¹ показали, что емкость чистой поверхности этих металлов равна 18—20 мФ. Пользуясь этими результатами, мы взяли, как было указано выше, для расчета по Штерну емкость, равную 20 мФ. В случае H_2 —Pt-золя, значение плотности заряда $1,8 \cdot 10^5$ эл.-ст. ед. соответствует, как было указано, величине $\text{pH} = 8,8$, откуда полный скачок потенциала $\varphi = 0,81$ V. В 1 N растворе, к которому относятся эти измерения, соответственный заряд поверхности равен $20 \text{ мФ} \cdot 0,81 \text{ V} = 1,62 \cdot 10^{-5}$ кул. $= 4,86 \cdot 10^4$ эл.-ст. ед. В разбавленном растворе заряд поверхности меньше, так как емкость двойного слоя меньше вследствие его диффузности. Величину заряда в этом случае можно определить по уравнению Штерна. Она равна произведению емкости гельмгольцевской части двойного слоя, которую можно принять равной емкости в концентрированном растворе, на падение потенциала в этом слое, т. е. на $\varphi - \zeta$. Вычисленное нами по Штерну значение ζ -потенциала равно, как было указано выше, 300 mV, откуда

$$\eta = 20 \cdot 10^{-6} \cdot (0,81 - 0,3) = 1,04 \cdot 10^{-5} \text{ кул.} = 3,06 \cdot 10^4 \text{ эл.-ст. ед.}$$

Заряд поверхности, определенный из измерений на коллоидных частицах платины, оказался в 5,9 раз больше чем полученный из измерений на платинированном платиновом электроде.

Все изученные нами свойства платиновых золей приводят к выводу, что нет никакой разницы между поведением частиц платиновых золей и поверхности платинированных платиновых электродов. Величина плотности заряда определяется из емкости платинированного платинового электрода с значительно большей точностью, чем из ультрамикроскопического подсчета частиц золя; в последнем случае все ошибки опыта приводят к слишком малому значению поверхности, т. е. к слишком большому значению плотности заряда. Принимая плотность заряда на поверхности частиц H_2-Pt -золя равной 30 600 эл.-ст. ед., можно вычислить предполагаемое истинное значение радиуса частиц; получается $R = 2,5 \mu$. Это значение можно сопоставить с тем, которое мы получили по Мюллеру из плотности заряда в диффузном двойном слое, используя данные по электропроводности золя в различных точках кривой титрования и значения ζ -потенциала.

Полагая, что электропроводность золя, за вычетом электропроводности исходной воды, определяется только наличием платиновых частиц и ионов H^+ внешней обкладки двойного слоя и что ионы H^+ имеют нормальную подвижность, можно вычислить концентрацию ионов H^+ в ионной атмосфере, пользуясь уравнением:

$$\kappa_{\text{золь}} - \kappa_{H_2O} = CF(V_{H^+} + U_{Pt}), \quad (5)$$

где $\kappa_{\text{золь}}$ — удельная электропроводность золя, κ_{H_2O} — удельная электропроводность исходной воды, V_{H^+} — подвижность ионов H^+ , U_{Pt} — катафоретическая скорость платиновых частиц при $E = 1V/cm$ и C — концентрация ионов H^+ в золе.

При 25° $\kappa_{\text{золь}} - \kappa_{H_2O} = 0,8 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1} cm^{-1}$ для золя, содержащего 100 мг/л, $V_{H^+} = 36,2 \mu/сек.$ на V/cm ; $U_{Pt} = 5,0 \mu/сек.$ на V/cm , откуда $C = 2,0 \cdot 10^{-6}$ эквивалента, т. е. можно сказать что, в электропроводности участвует с нормальной подвижностью одна треть всех ионов H^+ , соответствующих полному заряду поверхности, и половина, соответствующих минимуму кривой кондуктометрического титрования. В платиновых золях, изученных Паули и Пенникойком, нет расхождения между вычисленным из электропроводности и найденным из титрования количеством ионов H^+ . Это можно объяснить тем, что электропроводность этих золей обусловлена в основном присутствием свободной кислоты в растворе.

Если допустить, что в электропроводности золя участвуют только ионы диффузного слоя, то плотность заряда, приходящаяся на диффузную часть двойного слоя, будет составлять 10 200 эл.-ст. ед. По Мюллеру, этой плотности заряда при $\zeta = 100 mV$ (табл. 6 и рис. 8) соответствует радиус $2,0 \mu$. Вычисляя таким же путем по уравнению (5) концентрацию ионов Na^+ , соответствующую электропроводности в минимуме кривой титрования, мы получаем для 100 мг/л, $C = 2,7 \cdot 10^{-8}$ моль, т. е. в электропроводности участвуют с нормальной подвижностью не все ионы Na^+ , необходимые для полной замены ионов H^+ , а только 45%.

Плотность заряда, приходящаяся на диффузную часть, следовательно, составляет 13 770 эл.-ст. ед. По Мюллеру, этой плотности заряда при $\zeta = 125 mV$ соответствует радиус, равный $2,0 \mu$. Таким образом, величина радиуса частицы, вычисленная по Мюллеру при различных ζ -потенциалах и плотностях заряда, близка к величине радиуса частиц, вычисленной из емкости платинированного платинового электрода. Это подтверждает, что определенный нами из

ультрамикроскопических подсчетов радиус частиц преувеличен и что истинное значение его существенно меньше¹⁾.

Исследование водородных платиновых золей позволило, таким образом, разобраться более детально в строении двойного слоя на поверхности коллоидных частиц и связать благодаря этому количественно электрокинетические характеристики этих золей с их электропроводностью, что до сих пор не удавалось сделать на других объектах.

Выводы

1. Электропроводность H_2 —Pt-золя обусловлена собственной электропроводностью коллоида: последняя пропорциональна содержанию платины в золе.

2. H_2 —Pt-золь является настоящим ацидоидным золем, в котором каждая частица платины ведет себя как водородный газовый электрод.

3. Кривые кондуктометрического титрования H_2 —Pt-золя растворами $NaOH$ и $Ba(OH)_2$ имеют различную форму, соответственно различному строению двойного слоя в случае одно- и двухвалентных катионов. Полный заряд поверхности частиц в 1 л золя при содержании платины 100 мг/л равен $6 \cdot 10^{-6}$ эквивалентам, или $1,73 \cdot 10^9$ эл.-ст. ед. При замене ионов H^+ ионами Na^+ полное вытеснение имеет место при $pH = 8,8$.

4. Катафоретическая скорость H_2 —Pt-золя не зависит от его концентрации и для чистого золя равна 5,0 μ /сек. на V/cm ($\zeta = 100$ mV). Максимальная к. с. наблюдается в минимуме электропроводности кривой титрования H_2 —Pt-золя и равна 6,7 μ /сек. на V/cm ($\zeta = 125$ mV). В минимуме электропроводности кривой H_2 —Pt-золь — $Ba(OH)_2$, к. с. равна 3,37 μ /сек. на V/cm ($\zeta = 64^2$ mV).

5. Концентрация ионов H^+ , вычисленная из электропроводности исходного золя в предположении нормальной подвижности ионов, равна одной трети всех ионов H^+ , заменяемых ионами Na^+ . Концентрация ионов Na^+ , вычисленная из минимума электропроводности кривой титрования, равна 45% от всех ионов Na^+ , заменяющих ионы H^+ .

6. Средний радиус платиновых частиц, определенный путем подсчета при помощи ультрамикроскопа, равен 14,7 $\mu\mu$.

7. Плотность заряда, вычисленная, исходя из радиуса частиц 14,7 $\mu\mu$ и $6 \cdot 10^{-6}$ эквивалентов, равна $1,8 \cdot 10^5$ эл.-ст. ед., в то время как плотность заряда, вычисленная при помощи значения нулевой точки, определенной из адсорбции на платинированном платиновом электроде и из емкости, равна $3,1 \cdot 10^4$ эл.-ст. ед.

8. Вычисленный из данных по адсорбции радиус 2,5 $\mu\mu$ находится в хорошем соответствии с вычисленным по Мюллеру из экспериментальных значений ζ (100 mV и 125 mV) и числа ионов, участвующих в электропроводности.

Выражаем А. Н. Фрумкину нашу искреннюю благодарность за ценные указания при выполнении этой работы.

Москва

Физико-химический институт им Л. Я. Карпова
Лаборатория поверхностных явлений

Поступило в редакцию
15 февраля 1939 г.

¹⁾ Проводящиеся в настоящее время несколько измененными методами определения радиуса частиц приводят к значениям плотности заряда значительно ближе стоящим к величинам, получающимся из емкости. Результаты эти будут опубликованы в скором времени.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- 1 Н. А. Бах и Н. А. Балашова, Журнал физич. химии, **6**, 43, 1936; N. Bach u. N. Balaschowa, Acta Physicochimica URSS, **3**, 79, 1935.
- 2 Н. А. Бах и А. А. Раков, Журнал физич. химии, **10**, 19, 1937; N. Bach u. A. Rakov, Acta Physicochimica URSS, **7**, 85, 1937.
- 3 Н. А. Балашова и Н. А. Бах, Журнал физич. химии, **10**, 575, 1937; N. Balaschowa u. N. Bach, Acta Physicochimica URSS, **7**, 899, 1937.
- 4 О. Stern, Z. Elektrochem., **30**, 508, 1924; пер. в сборн. «Коагуляция коллоидов», 109, Москва, ОНТИ, 1936.
- 5 Hans Müller, Kolloidchem. Beih., **26**, 274, 1928; пер. в сборн. «Коагуляция коллоидов», 137, Москва, ОНТИ, 1936.
- 6 D. C. Henry, Proc. Roy. Soc., London, **133**, 106, 1931.
- 7 J. J. Hermans, Phil. Mag. (7), **26**, 650, 1938.
- 8 H. A. Kruyt u. Van der Willigen, Kolloid. Z., **44**, 22, 1928.
- 9 S. W. Pennycuick, J. Chem. Soc., London, 2108, 1928; J. Am. Chem. Soc., **52**, 4621, 1930.
- 10 W. Pauli u. Baczewski, Monatshefte für Chemie, **69**, 204, 1936.
- 11 W. Pauli u. Palmrich, Koll. Z., **79**, 64, 1937.
- 12 P. Debye u. E. Hückel, Phys. Z., **25**, 49, 204, 1924; D. C. Henry, l. c., **6**.
- 13 H. T. Beans u. H. E. Eastlack, J. Am. Chem. Soc., **37**, 2667, 1915.
- 14 S. W. Pennycuick, J. Chem. Soc., London, 2600, 1927.
- 15 W. Pauli u. Schild, Koll. Z., **72**, 165, 1935.
- 16 H. de-Bruyn u. Th. G. Overbeek, Koll. Z., **84**, 186, 1938.
- 17 J. J. Bikerman, Z. physik. Chem., **171**, 209, 1934.
- 18 Неопубликованные данные А. И. Платонова, цит. по А. Frumkin u. A. Slygin, Acta Physicochimica URSS, **5**, 819, 1936.
- 19 T. Borissowa u. M. Proskurnin, Acta Physicochimica URSS, **4**, 819, 1936.
- 20 Б. Н. Кабанов и Р. В. Юдкевич, Журнал физич. химии, **13**, 6, 813, 1939.
- 21 Неопубликованные данные П. И. Долина.