

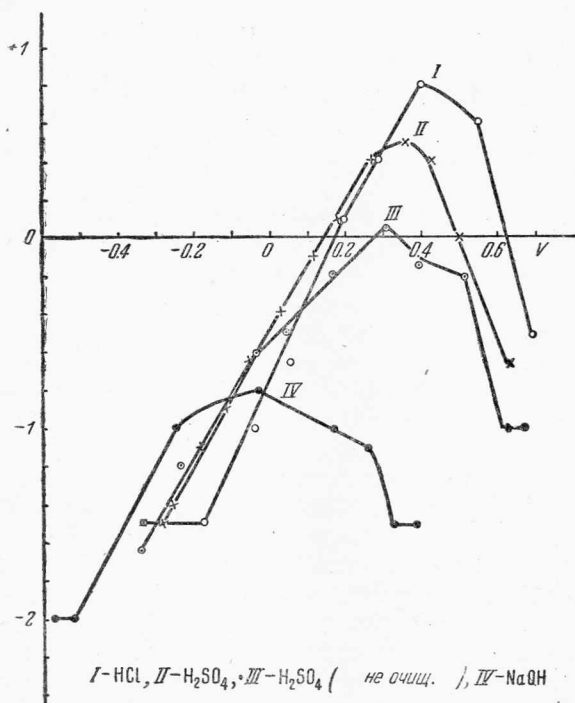
ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Н. А. БАЛАШОВА и академик А. Н. ФРУМКИН

ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ПЛАТИНЫ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ПОТЕНЦИАЛАХ

Биллицер⁽¹⁾ первый пытался воспользоваться электрофорезом металлов как методом для определения знака их заряда, изучая как отклонение металлических проволок в электрическом поле в электролите, так и движение коллоидных частиц. На основании этих опытов он пришел к выводу о существовании универсальной нулевой точки для металлов при потенциале около 0.47 V против водородного. Потенциал изменялся добавлением различных окислителей и восстановителей. Большинство опытов, описанных Биллицером, оказалось однако невоспроизводимым кроме части измерений с серебром⁽²⁾, главным образом вероятно потому, что Биллицер совершенно не учитывал трудностей, связанных с получением чистых поверхностей металлов. После того как Фрейндлих и Смолуховский доказали, что электрокинетический потенциал и полный скачок потенциала являются независимыми величинами, более поздние исследователи, в особенности Кен и Шафмейстер⁽³⁾, удовлетворялись констатацией отсутствия ясной связи между этими величинами и считали, что благородные металлы ведут себя как типичные отрицательные коллоиды. Попытки определить ζ -потенциал платины методом токов течения⁽⁴⁾ не привели к ясным результатам. В ряде работ, проведенных в нашей лаборатории, мы стремились показать, что несмотря на количественное различие между полным скачком потенциала и электрокинетическим потенциалом эти две величины должны изменяться параллельно, если двойной слой построен достаточно просто (отсутствие капиллярно-активных и поливалентных ионов в растворе, отсутствие химических изменений поверхности). В этих условиях нулевая точка заряда, определенная из адсорбционных измерений, должна совпадать с электрокинетической нулевой точкой. Эти выводы были подтверждены наблюдениями над угольными суспензиями⁽⁵⁾, а затем и над платиновыми золями⁽⁶⁾. Ни один из этих объектов не допускал однако непосредственных измерений полного скачка потенциала. Мы решили поэтому использовать метод отклонения тонкой проволоки, которым пользовались уже Биллицер и Кен и Шафмейстер, а также для опытов с неметаллическими волосками А. Думанский и О. Думанский⁽⁷⁾, принимая специальные меры для сохранения чистоты поверхности металла. С этой целью проволока предварительно после тщательной очистки покрывалась бархатистым слоем платиновой черни из чистого раствора PtCl_4 (исходный диаметр 20 μ , после платинировки 50 μ), а исследуемый раствор (начальная концентрация $2 \cdot 10^{-5} N$ HCl , H_2SO_4 и NaOH) очищался длитель-

ной катодной поляризацией на большом платинированном водородном электроде. Электроды, на которые налагалось поле, также предварительно очищались анодной поляризацией. На основании других работ нашей лаборатории можно было ожидать, что избежать отравления в большом объеме жидкости с гладкой неплатинированной поверхностью не удастся, что и подтвердилось нашими опытами, в то время как результаты с платинированными проволочками в очищенных растворах вполне воспроизводимы. Для того чтобы выяснить влияние отравителей, были проделаны еще с соблюдением остальных условий опыты с обычной химически чистой серной кислотой, не подвергавшейся специальной очистке. Электроды с диа-



I—HCl, *II*—H₂SO₄, *III*—H₂SO₄ (не очищ.), *IV*—NaOH

метром 4.3 см располагались строго параллельно друг другу на расстоянии 4 см, а проволочка помещалась точно посредине между ними; даже ничтожная асимметрия искажала истинное направление и величину отклонения. Длина проволочки составляла 20 см; она слегка натягивалась стеклянным шариком диаметром 1.5 мм, укрепленным на ее конце вне электрического поля. На электроды накладывалось напряжение, равное 160 В; при этих условиях разность потенциалов между различными точками вблизи поверхности проволоки была мала, порядка 0.1 В, что весьма существенно для применимости метода. Отклонения наблюдались при помощи горизонтального микроскопа с окулярным микрометром. Отсчеты производились возможно

быстро и при коммутировании напряжения, чтобы избежать влияния продуктов электролиза. Влияние электроосмотического движения жидкости устранялось помещением электродов далеко от стенок прибора, у которых поэтому электрическое поле равнялось нулю.

В приборе была предусмотрена возможность измерений полного скачка потенциала и продувания раствора газом. Для более равномерного установления потенциала по длине проволочки к растворам в части опытов прибавлялся чистый платиновый золь.

Опыты проводились следующим образом.

Раствор продувался водородом до насыщения, и в качестве начальной точки фиксировались водородный потенциал проволочки и величина ее отклонения при этом потенциале. Затем путем пропускания азота с примесью кислорода осуществлялся переход от водородного потенциала до кислородного. Каждому измеренному в этом интервале потенциалу соответствовали определенные величины отклонения проволочки.

Типичные, полученные таким образом кривые изображены на фигуре. По оси абсцисс отложены значения потенциала ϕ по отношению к нормальному водородному электроду, по оси ординат—величины отклонения

по окулярной шкале микроскопа. Знак отклонения соответствует знаку заряда проволоочки.

Кривая *I* дает ход изменений ζ -потенциала в растворе HCl . Из кривой видно, что в начале кривой при сдвиге потенциала в кислородную сторону отклонение проволоочки не изменяется. Затем ζ -потенциал начинает делаться менее отрицательным и проходит через нулевую точку при $\varphi = -0.15 - 0.18$. При более высоких φ ζ -потенциал положителен, достигает максимума при $\varphi = 0.4$, затем уменьшается и делается вновь отрицательным. В серной кислоте (кривая *II*) наблюдается та же картина, с той только разницей, что положительные значения ζ -потенциала значительно меньше. В неочищенной серной кислоте перезарядка (*III*) не достигается. Наконец в щелочи (*IV*) наблюдается при средних значениях потенциала только снижение отрицательного отклонения. По абсолютной величине отрицательные отклонения в начальной части кривой в щелочи больше, чем в кислоте.

Полученные результаты находятся в полном согласии как с результатами катафоретических измерений на платиновых зольях ⁽⁶⁾, так и с адсорбционными измерениями, проведенными с платиновым электродом при более высоких концентрациях раствора ⁽⁸⁾. Поскольку специфической адсорбцией аниона при низких концентрациях можно пренебречь, кривые, полученные нами, лучше всего сравнить с зависимостью адсорбции от потенциала, которая наблюдалась в $N \text{ Na}_2\text{SO}_4$, подкисленном H_2SO_4 , т. е. в растворе, не содержащем адсорбирующихся анионов в высокой концентрации. В этих растворах нулевая точка адсорбции при переходе от отрицательного заряда поверхности к положительному, т. е. к адсорбции анионов, наблюдается около $\varphi = 0.15$ в полном согласии с нашими данными. При дальнейшем увеличении положительного потенциала адсорбция анионов растет, а затем, как было показано, вследствие образования окисной пленки на электроде падает и электрод вновь переходит в область преимущественной адсорбции катионов. Качественно эта часть кривой также находится в полном согласии с электрокинетическими данными; для количественного сравнения адсорбционные измерения должны были быть проведены при том же pH , что и электрокинетические, так как степень окисления электрода очень сильно зависит от кислотности раствора. Начальным пологим участкам, наблюдаемым на всех кривых отклонения проволоочки, соответствуют такие же участки на адсорбционных кривых, теоретическое значение которых было разобрано раньше ⁽⁸⁾. Кривая *IV*, полученная с щелочью, опять-таки в полном согласии с адсорбционными данными, показывает, что в щелочных растворах область адсорбции катионов на водородном электроде переходит в область адсорбции катионов на окисленной поверхности, не прерываясь областью, в которой адсорбируются анионы и поверхность заряжена положительно. Чрезвычайно интересна кривая *III*, полученная с неочищенной H_2SO_4 , которая показывает, что при отравлении поверхности электрода отрицательно заряженные группы (возможно As), фиксируемые поверхностью электрода, вызывают такое же изменение в строении двойного слоя, как появление окисной пленки.

Описанные опыты несмотря на свой ориентировочный характер показывают, что весьма простой метод отклонения проволоочки может быть при соблюдении надлежащих условий с успехом использован для изучения состояния поверхности металлов. В дальнейшем мы надеемся значительно увеличить его точность. Электрокинетические методы только тогда могут быть применены к металлам, когда граница металл—раствор достаточно поляризуема и линии тока вследствие этого идут параллельно поверхности металла. Можно а priori утверждать, что это условие реализовано в нашем

случае, коль скоро концентрация водорода в растворе достаточно снижена; полученные нами кривые однако показывают, что оно выполняется и вблизи водородного потенциала, так как иначе здесь наблюдалось бы резкое падение абсолютной величины отклонения.

Поступило
20 VII 1938.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Billitzer, Drude's Ann., **11**, 902 (1903); Trans. Am. Electrochem. Soc., **57** (1930). ² Palmaer, ZS. phys. Chem., **59**, 129 (1903); Freundlich u. Mäckelt, ZS. Electrochem., **15**, 161 (1909); Garrison, J. Am. Chem. Soc., **45**, 37 (1923); Proskurnin u. Frumkin, ZS. phys. Chem., (A), **155**, 29 (1931). ³ Coehn u. Schafmeister, ZS. phys. Chem., **125**, 401 (1927). ⁴ Kruyt a. Oosterman, Proc. Acad. Wet. Amsterdam, **40** (1937). ⁵ N. Bach, Koll.-ZS., **64**, 153 (1933); Krivorutschko a. N. Bach, ibid., 287. ⁶ Н. Бах и Балашова, ЖФХ, **7**, 43 (1936); Н. Балашова и Н. Бах, ibid., **10**, 575 (1937). ⁷ А. Думанский и О. Думанский, ibid., **5**, 673 (1934). ⁸ Шлыгин, Фрумкин и Медведовский, Acta physico-chimica, **4**, 911 (1936); Фрумкин и Шлыгин, Изв. Акад. Наук, сер. химич., 773 (1936).