

Ryszard SPRYCHA

Zakład Radiochemii i Zastosowań Radioizotopów
Instytut Chemii UMCS, Lublin

WYZNACZANIE ŁADUNKU POWIERZCHNIOWEGO
PUNKTU ŁADUNKU ZEROWEGO POWIERZCHNI TLENKÓW ZŁOŻONYCH

Badania elektrochemiczne układów tlenek metalu - roztwór elektrolitu rozwinęły się szczególnie dynamicznie w okresie ostatnich kilkunastu lat. Dotyczyły one głównie trudnorozpuszczalnych tlenków prostych jak SiO_2 ¹⁾, TiO_2 ²⁾ itd. Służą one jako układy modelowe i są jednocześnie dość dobrze opisane pod względem termodynamicznym. W wyniku tych badań opisano mechanizm powstawania ładunku powierzchniowego na tlenkach i zaproponowano szereg modeli struktury podwójnej warstwy elektrycznej¹⁻⁵⁾. Mimo, że zagadnieniom tym poświęcono wiele uwagi brak jest dotychczas ilościowej teorii podwójnej warstwy jonowej dla takich układów.

Ostatnio ukazały się prace rozszerzające powyższe badania na układy bardziej skomplikowane jakimi są m.in. trudnorozpuszczalne sole kwasów tlenowych. Szereg z tych substancji jak np. niektóre krzemiany, węglany itp. można traktować jako tlenki złożone. W cząsteczkach tych związków obecne są dwa kationy, co powoduje że na powierzchni występować będą dwa rodzaje grup powierzchniowych np. $-\text{SiOH}$ i $-\text{ZnOH}$. Rodzaj kationu metalu decyduje ponadto o charakterze związku - w przypadku kationów o niskiej zdolności polaryzacyjnej zaznaczone są wyraźniej cechy soli np. Na_2SiO_3 , obecność zaś kationów o wysokiej zdolności polaryzacyjnej powoduje upodobnienie związku do tlenku złożonego np. $\text{ZrSiO}_4 = \text{ZrO}_2 \cdot \text{SiO}_2$ ⁶⁾.

G.A. Parks⁷⁾ traktuje, w pierwszym przybliżeniu, tlenki złożone jako mieszaninę niezależną dwóch tlenków. Wypadkowy ładunek powierzchniowy takiego tlenku jest sumą algebraiczną ładunków zgromadzonych na grupach różnego rodzaju. Punkt ładunku zerowego, pzc, takiego tlenku leży pomiędzy punktami pzc tlenków składowych i zależy od stosunku grup np. $-\text{SiOH}/-\text{ZnOH}$

Mając powyższe na uwadze, przeprowadzono próbę weryfikacji doświadczalnej teoretycznych założeń Parksa. W tym celu posłużono się orto-

krzemianem cynku Zn_2SiO_4 jako układem modelowym tlenku złożonego. Ze względu na bardzo wysoką zdolność polaryzacyjną kationu cynkowego, związek ten winien mieć bardzo wyraźnie zaznaczone cechy tlenku złożonego.

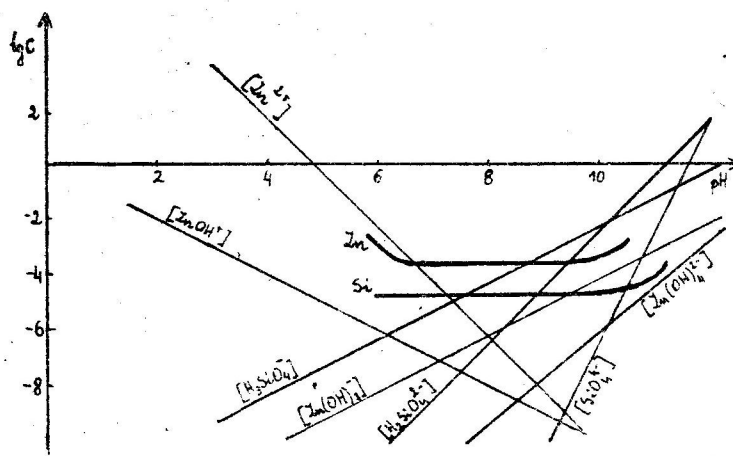
Do badań użyto syntetycznego ortokrzemianu cynku o uziarnieniu 0-40 μm i powierzchni właściwej, oznaczonej metodą radioizotopową, 1,63 m^2/g . Analiza rentgenostrukturalna wykazała jedynie obecność bezwodnego ortokrzemianu cynku (α - Zn_2SiO_4).

Wyznaczanie rozpuszczalności Zn_2SiO_4

Dane pomiarów rozpuszczalności Zn_2SiO_4 w funkcji pH roztworu porównano z wyznaczonym uprzednio termodynamicznym diagramem rozpuszczalności. Za podstawę do sporządzenia diagramu przyjęto zestaw reakcji jakie mają miejsce w układzie Zn_2SiO_4 - roztwór wodny elektrolitu⁹⁾.

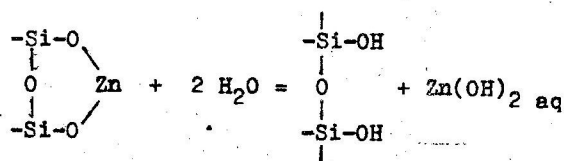
Pomiary rozpuszczalności wykonano w zakresie pH 6 - 11 oznaczając całkowite stężenie cynku i krzemu w roztworze będącym w stanie równowagi z osadem. Stężenie cynku oznaczono metodą rozcięcia izotopowego i kolorymetrycznie. Zawartość krzemu oznaczono kolorymetrycznie. Pomiary rozpuszczalności poprzedzono wyznaczaniem kinetyki procesu, stwierdzając, że quasirównowaga ustala się po czasie ok. 7 - 10 min. Do sporządzenia roztworów używano wody potrójnie destylowanej o przewodnictwie 1 μS . Wodę tą przechowywano w polietylenowych szczelnych butlach.

Na rys. 1 przedstawiono termodynamiczny diagram rozpuszczalności Zn_2SiO_4 z naniesionymi danymi pomiarami.



Rys. 1. Termodynamiczny diagram rozpuszczalności Zn_2SiO_4

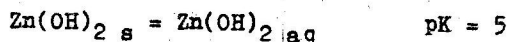
Jak to wynika z rys. 1, stężenie cynku i krzemu jest stałe w zakresie pH 6,8 - 10, przy czym stężenie cynku jest około 20-krotnie wyższe niż stężenie krzemu. Zjawisko to można by tłumaczyć zachodzącą reakcją wymiany jonu cynkowego z sieci krystalograficznej z jonem wodorowym z roztworu. Proces taki zachodzi w przypadku forsterytu Mg_2SiO_4 ¹⁰⁾. Jednakże zachodzącemu procesowi wymiany winien towarzyszyć wzrost pH roztworu wskutek wzrastającej ilości jonów OH^- . Dla forsterytu np. po skontaktowaniu roztworu z osadem, pH roztworu zmienia się od 4 do 10. Brak takiej zależności dla Zn_2SiO_4 sugeruje, że ilość jonów H^+ wymieniających jony cynkowe na powierzchni musi być równa ilości OH^- wiązanych w formie rozpuszczalnego hydroksykompleksu cynku. Możliwa jest przy tym następująca reakcja;



gdzie powierzchniowe atomy cynku przechodzą do roztworu w formie

$\text{Zn(OH)}_2 \text{ aq}$ a jony H^+ wiązane są z powierzchnią z utworzeniem grup -SiOH

Oznaczone eksperymentalnie stężenie cynku $C_{\text{Zntot}} = 2 \cdot 10^{-4} \text{ kmol/m}^3$ może być spowodowane obecnością $\text{Zn(OH)}_2 \text{ aq}$. Mimo, że stała równowagi reakcji



określa, iż stężenie cynku nie może być większe niż 10^{-5} kmol/m^3 należy zdawać sobie sprawę z faktu, że tworzenie $\text{Zn(OH)}_2 \text{ s}$ przebiega poprzez etapy form polijądrowych i postać amorficzną. Dla formy amorficznej obliczona stała równowagi określona powyższą reakcją ma wartość $pK = 4,1$. Wartość ta jest bliska danym eksperymentalnym.

Ponadto w wielu przypadkach rzeczywista rozpuszczalność może znacznie przekraczać wartości obliczone z danych termodynamicznych. Np. dla Fe(OH)_3 różnica tych wartości może dochodzić do czterech rzędów wielkości¹¹⁾.

Stężenie $C_{\text{Si tot}}$ w roztworze nad osadem ZnSiO_4 jest w całym zakresie pH niższe niż wynikające z termodynamicznego diagramu rozpuszczalności. Należy jednak uwzględnić fakt, że termodynamika nie uwzględnia kinetyki procesu. Szybkość roztwarzania krzemionki jest bardzo mała i zależy od jej formy krystalograficznej powierzchni właściwej i pH roztworu¹²⁾. Stan równowagi osiąga się po upływie kilkunastu dni. Po upływie kilku godzin stężenie krzemianu jest rzędu 10^{-5} kmol/m^3 ¹²⁾ co jest w dobrej zgodności z danymi eksperymentalnymi.

- Na podstawie otrzymanych wyników stwierdzono, że;
- kinetyka rozpuszczania Zn_2SiO_4 w wodzie jest szybka, stan quasi-równowagowy ustala się po upływie 10 min.,
 - dane termodynamiczne nie opisują układu zbyt dokładnie,
 - stężenie całkowite cynku w roztworze jest znacznie wyższe niż wynikające z rozpuszczalności $\text{Zn}(\text{OH})_2$ liq.,
 - zakres odwracalności układu, gdzie dominującą rolę odgrywają procesy adsorpcyjno-desorpcyjne odpowiedzialne za kreowanie ładunku powierzchniowego zawiera się w granicach pH 7 - 10. Potwierdzono to poprzez miareczkowanie osadu naprzemian kwasem i zasadą.

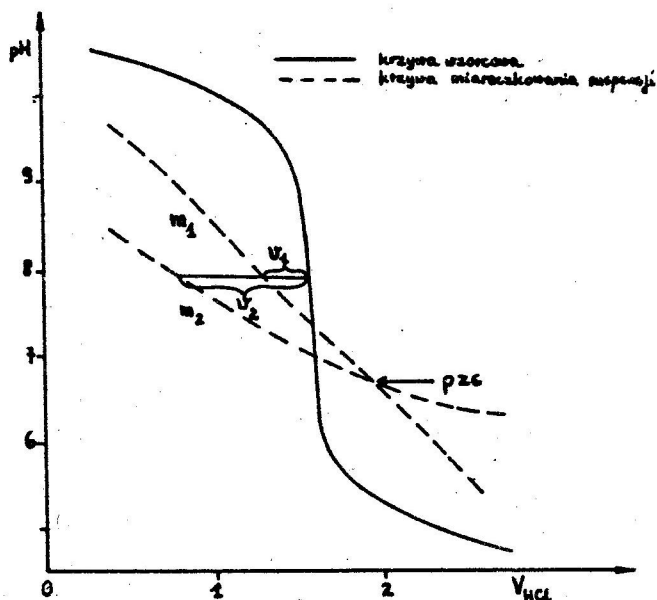
Wyznaczanie ładunku powierzchniowego

Dla układu tlenek metalu - roztwór elektrolitu, jedną z najpowszechniej stosowanych technik pozwalających wyznaczyć ładunek powierzchniowy jest miareczkowanie potencjometryczne. Sposób ten wymaga przeprowadzenia dwóch miareczkowań; czystego roztworu elektrolitu i suspensji tlenku. Obie krzywe miareczkowania można porównać ze sobą i z różnicy ilości wprowadzonego kwasu lub zasady, która doprowadza pH roztworu i suspensji do takiej samej wartości, obliczyć ładunek powierzchniowy. Sposób ten, aczkolwiek często jeszcze stosowany, nie uwzględnia konsumpcji jonów H^+ i OH^- w procesach roztwarzania tlenków w środowisku wodnym.

Istnieje w literaturze szereg metod pozwalających na uwzględnienie procesu rozpuszczania tlenku i wyznaczenie w ten sposób rzeczywistego ładunku powierzchniowego^{1,4,13}). Sposoby te są jednakże dość pracochłonne. W niniejszych badaniach posłużono się odmienną metodą polegającą na porównywaniu krzywych miareczkowania suspensji dla dwóch naważek osadu.

Miareczkowanie prowadzono w naczynku teflonowym, termostatowanym ($t = 25^\circ\text{C} \pm 0,5^\circ\text{C}$) i szczelnym do atmosfery. Nad suspensją utrzymywano atmosferę oczyszczonego od CO_2 azotu. Do pomiaru pH roztworu używano pH-metru cyfrowego "Radiometer PHM-64", połączonego z rejestratorem. Dokładność pomiaru 10^{-3} jednostki pH. Kolejne porcje kwasu dodawano do suspensji po upływie 10 min. - tzw. miareczkowanie szybkie²⁾. Wyznaczanie rzeczywistego ładunku powierzchni osadu przeprowadzono przyjmując następujące rozumowanie;

Jeżeli do roztworu elektrolitu o określonej sile jonowej i pH np. pH = 10, wprowadzono naważkę osadu m₁ gramów i zmiareczkowano kwasem, otrzymano krzywą I. Wprowadzając do takiego samego elektrolitu o pH = 10 większą naważkę osadu i prowadząc miareczkowanie kwasem, otrzymuje się krzywą II. Krzywą miareczkowania suspensji oraz krzywą wzorcową zamieszczono na rys. 2.



Rys. 2. Układ krzywych miareczkowania potencjometrycznego suspensji zawierających różne naważki osadu

Dla danej wartości pH suspensji, nie uwzględniając rozpuszczalności osadu, całkowity ładunek powierzchni wynosi, odpowiednio dla naważki m_1 i m_2 :

$$\sigma_1 = V_1 \cdot C_{H^+} \cdot F = R + \sigma_0 \cdot S \cdot m_1$$

$$\sigma_2 = V_2 \cdot C_{H^+} \cdot F = R + \sigma_0 \cdot S \cdot m_2$$

gdzie; σ_1, σ_2 - wartości całkowitego ładunku na powierzchni (C),
 V_1 i V_2 - objętość kwasu użytego do miareczkowania (dm^3),
 C_{H^+} - stężenie kwasu (mol/dm^3),
 F - stała Faraday'a (C/gE),
 R - ilość (netto) jonów H^+ lub OH^- skonsumowanych w procesie roztrawiania osadu, wyrażona w (C),
 σ_0 - rzeczywisty ładunek powierzchniowy (C/m^2),
 S - powierzchnia właściwa osadu (m^2/g).

Ponieważ dla danej wartości pH suspensji wielkość R nie zależy od masy osadu to:

$$\sigma_2 - \sigma_1 = R + \sigma_0 \cdot S \cdot m_2 - R - \sigma_0 \cdot S \cdot m_1$$

czyli:

$$V_2 \cdot C_{H^+} \cdot F - V_1 \cdot C_{H^+} \cdot F = \sigma_0 \cdot S \cdot m_2 - \sigma_0 \cdot S \cdot m_1$$

i

$$\sigma_0 = \frac{C_{H^+} \cdot F \cdot (V_2 - V_1)}{S \cdot (m_2 - m_1)}$$

Ostatecznie otrzymuje się;

$$\sigma_0 = \frac{\Delta V \cdot C_{H^+} \cdot F}{\Delta m \cdot S}$$

Z warunku, że $\sigma_2 = \sigma_1$ (przecięcie się krzywych miareczkowania suspensji) wynika, że;

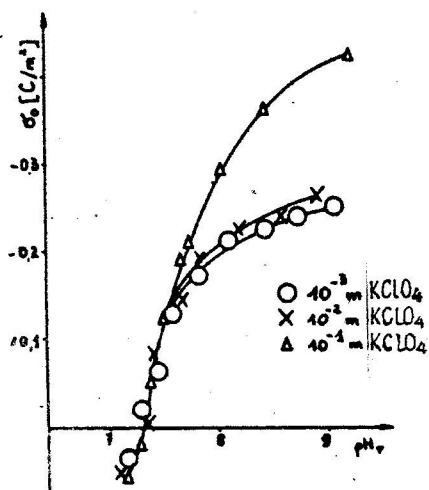
$$\sigma_0 \cdot S \cdot m_1 = \sigma_0 \cdot S \cdot m_2$$

a ponieważ $S \neq 0$ i $m_1 = m_2 = 0$ czyli $\sigma_0 = 0$

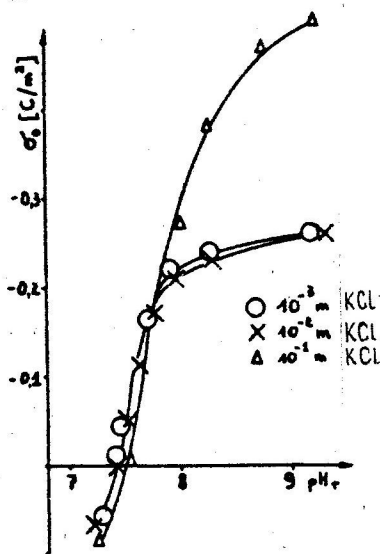
i jest to faktyczny punkt ładunku zerowego powierzchni osadu.

Przedstawiony powyżej sposób postępowania pozwala na szybkie wyznaczenie wartości rzeczywistej ładunku zerowego oraz punktu pzc.

Opisaną powyżej techniką wyznaczono ładunki powierzchniowe Zn_2SiO_4 wobec trzech stężeń, 10^{-1} kmol/m³, 10^{-2} kmol/m³ i 10^{-3} kmol/m³ $KClO_4$ i KCl . Wyniki zamieszczono na rys. 3 i 4.



Rys. 3. Ładunek powierzchniowy Zn_2SiO_4 w funkcji pH roztworu wobec $KClO_4$ jako elektrolitu nośnego



Rys. 4. Ładunek powierzchniowy Zn_2SiO_4 w funkcji pH roztworu wobec KCl jako elektrolitu nośnego

Obszar ładunków dodatnich jest niewielki, ponieważ dla pH 7 występowało dość gwałtowne rozpuszczanie Zn_2SiO_4 . Punktem pzc dla KClO_4 odpowiada pH roztworu = 7,3 i nie zależy ono od stężenia elektrolitu. Można więc przyjąć, że elektrolit ten jest inertny wobec ortokrzemianu cynku, dla KCl zależności σ_0 - pH mają identyczny charakter z tym, że obserwuje się niewielkie przesunięcie pzc dla $C_{\text{KCl}} = 10^{-1} \text{ m/dcm}^3$ - $\text{pH}_{\text{pzc}} = 7,5$, podczas gdy dla stężeń niższych $\text{pH}_{\text{pzc}} = 7,4$. To niewielkie przesunięcie może być spowodowane częściową adsorpcją specyficzną jonu Cl^- .

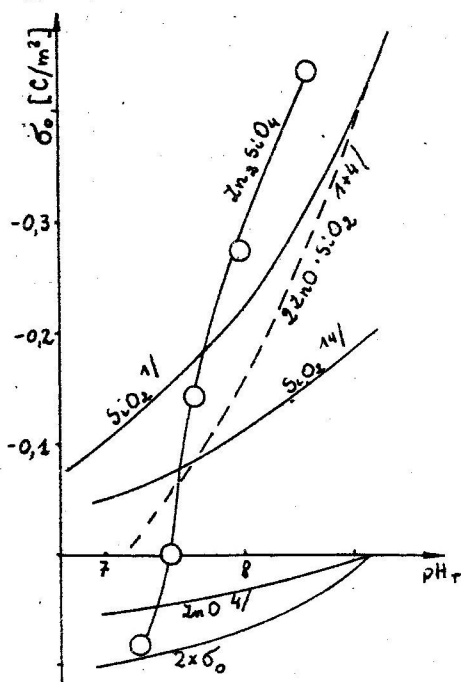
Kształt krzywych w ich katodowej części jest odmienny od obserwowanego dla tlenków prostych np. SiO_2 czy ZnO . Przy wyższych wartościach pH, krzywe wykazują tendencję do osiągnięcia "stanu nasycenia". Taki przebieg krzywych świadczy o tym, że powierzchnia osadu posiada w tych warunkach maksymalną wartość ładunku powierzchniowego powstałego w wyniku jonizacji grup powierzchniowych. Stan ten występuje przy znacznie niższych wartościach pH roztworu niż dla tlenków prostych. Takie zachowanie się powierzchni Zn_2SiO_4 może świadczyć o wzajemnym oddziaływaniu grup $-\text{SiO}^-$ i $-\text{ZnOH}_2^+$ (pH < 9,1) zaś dla pH > 9,1 grupy $-\text{SiO}^-$ i $-\text{ZnO}^-$.

Przyjmując założenia Parksa⁷⁾

i traktując Zn_2SiO_4 jako mieszaninę tlenków prostych ZnO i SiO_2 , a następnie na powierzchni grupy $-\text{SiOH}$ i $-\text{ZnOH}$ jako niezależne, na rys. 5 przedstawiono porównanie danych literaturowych dla SiO_2 i ZnO z eksperymentalnie wyznaczonym ładunkiem na powierzchni Zn_2SiO_4 . Ze względu na fakt, że Zn_2SiO_4 traktuje się jako tlenek $2\text{ZnO} \cdot \text{SiO}_2$, dla ZnO zamieszczono również krzywą ładunku $2\sigma_0$. Dla SiO_2 korzystano z danych Yates'a¹⁾ i Abendroth'a¹⁴⁾, dla ZnO z danych Bloka i de Bruyn'a⁴⁾. Krzywe ładunku jaki powinien posiadać Zn_2SiO_4 według powyższego rozumowania, wyznaczono przez sumowanie ładunków pochodzących od poszczególnych tlenków. Ponieważ dla ZnO Blok⁴⁾

zamieszcza wartości σ_0 dla pH > 8,2 - ładunek ten ekstrapolowano do pH=7. Sposób prowadzenia ekstrapolacji opisano szczegółowo w innej pracy⁹⁾.

Jak widać z zamieszczonych da-



Rys. 5. Graficzny sposób wyznaczania ładunku i punktu pzc Zn_2SiO_4 wobec 10^{-1} m roztworu KCl z danych literaturowych dla SiO_2 ^{1,14)} i ZnO ⁴⁾.

nych dla badanego układu - Zn_2SiO_4 brak jest pełnej zgodności wyników otrzymanych przy zastosowaniu sposobu podanego przez Parksa dla tlenków złożonych z danymi doświadczeniami. Można jedynie wyróżnić pewien zakres pH 7,5 - 9, gdzie krzywa ładunku dla Zn_2SiO_4 ma podobny przebieg jak krzywa będąca sumą danych dla SiO_2 ¹⁾ i ZnO ⁴⁾. Jednakże położenie pH_{pzc} koreluje lepiej z danymi Abendroth'a¹⁴⁾ i Bloka⁴⁾. Wyciągnięcie daleko idących wniosków jest na aktualnym etapie badań niemożliwe. Być może, że występujące rozbieżności mają źródło w porównaniu danych dla próbek SiO_2 w różny sposób przygotowanych do pomiaru, przeto mających różne właściwości powierzchniowe.

Wyniki przeprowadzonych badań wykazują jednakże, iż ładunku powierzchniowego ortokrzemianu cynkowego nie można przedstawić jako wyniku prostego dodawania ładunków wyznaczonych oddzielnie dla SiO_2 i ZnO . Dane wskazują raczej na fakt, że na powierzchni Zn_2SiO_4 występuje wzajemne oddziaływanie pomiędzy różnymi rodzajami grup, przez co powierzchnia Zn_2SiO_4 wykazuje własną indywidualność.

Podsumowanie

G.A. Parks postuluje, że położenie punktu pzc i wielkość ładunku powierzchniowego tlenków złożonych można wyznaczyć za pomocą odpowiednich danych dla tlenków prostych. Zakłada się przy tym pełną autonomizację grup powierzchniowych różnych rodzajów.

Praca niniejsza stanowi próbę eksperymentalnej weryfikacji takiego podejścia w odniesieniu do ortokrzemianu cynkowego jako układu modelowego. W tym celu wyznaczono położenie punktów pzc i ładunki powierzchniowe oraz rozpuszczalność Zn_2SiO_4 w funkcji pH roztworu. Otrzymane dane świadczą o występowaniu wzajemnych oddziaływań pomiędzy grupami powierzchniowymi $-\text{SiOH}$ i $-\text{ZnOH}$, gdyż okazało się że zarówno punkt ładunku zerowego jak i ładunek powierzchniowy nie są wielkościami, które można oszacować przy założeniu prostej addytywności odpowiednich danych dla tlenków prostych.

LITERATURA

1. Yates D.E., Healy T.W., The structure of the silica electrolyte Interface, J. Colloid Interface Sci. 55, 9-19, 1976.
2. Berube Y.B., de Bruyn P.L., Adsorption at the Rutile, Solution Interface, J. Colloid Interface., 27, 305-18, 1968.
3. Perks G.A., The isoelectric points of solid oxides hydroxides and aqueous hydroxo-complex, Chem. Rev. 65, 177-98, 1965.

4. Blok L., de Bruyn P.L., The ionic double layer at ZnO/solution interface, *J. Colloid Interface Sci.* 32, 518-38, 1970.
5. Yates D.E., Levine S., Healy T.W., Site Binding Model of the Electrical Double Layer at the Oxide /Water Interface, *J. Chem. Soc., Trans. Faraday I*, 70, 1807-18, 1974.
6. Görlich E., *Chemia krzemianów*, Wyd. Geologiczne, W-wa 1957.
7. Parks G.A., Aqueous surface chemistry of oxides and complex oxide minerale - w "Equilibrium Concepts in Natural Water Systems, Washington, Am. Chem. Soc., Adv. in Chemistry series, 67, 121-160, 1967.
8. Sprycha R., Praca doktorska, Lublin 1978.
9. Sprycha R., Electrochemistry of complex oxide - electrolyte solution interface, *Colloids and Surfaces* (wysłano do druku).
10. Deju R.A., Bhappu R.B., Surface properties of silicate minerals, *Trans AIME*. 3, 67-70, 1966.
11. Schindler P.W., Heterogeneous Equilibria Involving Oxides, Hydroxides and Hydroxide Carbonates w "Equilibrium Concepts in Natural Water Systems, Washington Am. Chem. Soc., Adv. in Chemistry series, 67, 196-221, 1967.
12. Stöber W., Formation of silicic Acid in Aqueous Suspensions of Different Silica Modifications, *ibid* 161-182.
13. Ahmed S.M., The distribution of charge and potential at the oxide - solution interface, *Proc. Symp. Oxide - electrolyte interface, Electrochem. Soc. R. S. Alwitt, Editor Princeton 1973*, 1-30.
14. Abendroth R.P., Behavior of a Pyrogenic Silica in Simple Electrolytes, *J. Colloid Interface Sci.*, 34, 591-596, 1970.

DETERMINING THE SURFACE CHARGE AND POINT OF ZERO CHARGE FOR COMPLEX COMPOUNDS

Surface charge of Zn_2SiO_4 - assumed as the model system of structure of $2\text{ZnO} \cdot \text{SiO}_2$ - has been determined in different supporting electrolytes. The results have been compared with the literature data for the two simple oxides (SiO_2 and ZnO). A limited agreement of the experimental data with the values estimated with the use of Park's method for calculation of the variable was found. A modified method of potentiometric titration which eliminates solubility corrections is presented.