

541.182.6 : 541.123.21 : 546.571.31 : 546.571.41 : 546.571.51
**LE POINT DE CHARGE NULLE DES SOLS LYOPHOBES
DE AgI, AgBr ET AgCl DANS LES MÉLANGES
EAU-ACÉTONE.**

PAR

J. TH. G. OVERBEEK, A. WATILLON *)
et J. M. SERRATOSA **)

(Laboratoire van 't Hoff, Université d'Utrecht, Pays-Bas).

D'après *Mackor*, la variation du point de charge nulle des suspensions colloïdales de AgI dans les mélanges eau-acétone est dû tout d'abord au saut brusque du potentiel χ de *Lange* aux faibles concentrations en acétone, et ensuite, à la variation de l'enthalpie libre de solvation de l'ion Ag^+ aux plus fortes teneurs en acétone. Utilisant la méthode microélectrophorétique à fond noir, nous trouvons pour AgI et AgBr un saut du potentiel χ de 225 mV et pour AgCl un saut de 105 mV. Toutefois, la variation de l'enthalpie libre de solvation de l'ion Ag^+ pour les trois types de suspensions colloïdales est identique, ce qui vérifie parfaitement l'hypothèse de *Mackor*.

1. Le point de charge nulle dans les mélanges eau-acétone.

Dans une étude précédente, *Mackor* ¹⁾ a étudié la relation entre le point de charge nulle et la distribution de la charge et du potentiel à l'interface entre une suspension colloïdale lyophile d'AgI et des mélanges en proportions variables d'eau et d'acétone.

La différence de potentiel ψ entre les deux phases peut être reliée à la concentration de l'ion déterminant le potentiel, ici C_{Ag^+} , et au potentiel χ de *Lange* ²⁾ par la relation:

$$\psi = \frac{kT}{e} \ln \frac{C_{Ag}}{C_{Ag}^0} + \chi \quad , \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

C_{Ag}^0 représente la concentration en ions argent au point de charge nulle.

*) Adresse actuelle: Service de chimie analytique et inorganique, Université Libre de Bruxelles, Belgique.

**) Adresse actuelle: Instituto de Edafologia - Consejo superior de investigaciones científicas, Madrid, Espagne.

¹⁾ E. L. *Mackor*, Rec. trav. chim. **70**, 747 (1951).

²⁾ E. *Lange* et F. O. *Koenig*, Handb. der Exp. Phys. XII, 2, 263, Leipzig, 1933.

En conséquence, la mobilité électrophorétique des particules de AgI va varier linéairement avec $\log C_{Ag}$ ou encore avec pAg . En mesurant la mobilité électrophorétique de part et d'autre du point de charge nulle, à l'aide de la méthode microélectrophorétique à fond noir, on peut trouver par interpolation le pAg correspondant au point de charge nulle.

Comme les ions Ag^+ de la solution sont en équilibre avec l'AgI solide, leur potentiel électrochimique sera identique dans tout solvant ou mélange de solvants en équilibre avec AgI. De plus, comme au point de charge nulle, la différence de potentiel entre le solide et le milieu de dispersion est égal au potentiel χ de Lange, Mackor peut écrire pour un solvant A considéré, l'expression:

$$\mu_{solide} = \mu_{C=1}^{\circ} - \frac{kT}{0,43} \overline{pAg} - e\chi \quad . . . \quad (2)$$

A partir de la mesure du pAg du point de charge nulle de AgI dans deux solvants différents A et B, comme le potentiel chimique des ions Ag^+ dans le solide n'a pas varié, on peut écrire, après avoir égalé les deux expressions:

$$\frac{kT}{0,43} (\overline{pAg_B} - \overline{pAg_A}) = e(\chi_A - \chi_B) - (\mu_A^{\circ} - \mu_B^{\circ}) \quad . . \quad (3)$$

Dans l'équation (3), le premier terme, expérimental, est relié à la variation du potentiel χ et à la différence entre les potentiels chimiques standard de l'ion Ag^+ dans les solvants A et B.

2. Saut du potentiel γ et enthalpie libre de solvation.

La variation brutale de la concentration en ions Ag^+ au point de charge nulle trouvée par Mackor entre 0 et 10 M % d'acétone a pu être expliquée par lui comme étant due à l'adsorption d'acétone à la surface de AgI. Ainsi, par la formation d'une couche monomoléculaire d'acétone, le potentiel χ à l'interface solide-solution varierait d'environ 200 mV.

Le deuxième terme du membre de droite de l'expression (3) peut être défini comme étant la variation de l'enthalpie libre de solvation des ions Ag^+ dans les solvants considérés.

A conditions d'admettre qu'à la courbure de la relation entre le \overline{pAg} et la teneur en acétone, une couche monomoléculaire d'acétone est formée, et qu'alors, le potentiel χ a terminé son évolution rapide et se maintient pratiquement inchangé, on peut admettre que la variation ultérieure de la relation considérée est uniquement due à une modification du potentiel chimique de l'ion Ag^+ d'un milieu à l'autre, dû à une variation de son état de solvation.

Comme les nitrates sont peu dissociés dans l'acétone, Mackor a

employé, dans son travail fondamental, AgClO_4 comme électrolyte donnant l'ion déterminant le potentiel et NaClO_4 comme électrolyte indifférent.

Si le raisonnement précédent est exact, quel que soit le saut de potentiel χ aux faibles concentrations en acétone, pour des suspensions colloïdales de AgI , AgBr ou de AgCl , on devrait assister, aux plus fortes concentrations en acétone, à une évolution du point de charge nulle identique pour les trois halogénures.

3. Étude comparative de AgI , AgBr et AgCl .

a) *Emploi des perchlorates.*

Afin de vérifier cette hypothèse, l'un de nous (J. M. S.), s'inspirant de la technique utilisée par Mackor, a tenté d'étudier le point de charge nulle dans les mélanges eau-acétone en utilisant également AgClO_4 et NaClO_4 comme électrolytes.

Pour les trois types de sols, la méthode classique consiste à préparer le colloïde en présence d'un excès de l'ion halogéné correspondant, qui s'adsorbe en partie et stabilise les particules. On procède ensuite à une électrodialyse, suivie d'une électrodécantation, en chambre noire pour AgBr et AgCl ; on obtient ainsi une solution mère que l'on dilue suivant les besoins.

Pour AgBr et AgCl , on constate un dépôt d'argent à la cathode et sur le membrane cathodique de l'électrodialyseur, ainsi qu'un précipité assez abondant. Le sol d' AgCl était complètement floculé après 2 à 3 jours et donnait des résultats erratiques.

Dans un essai ultérieur, le sol a été dilué par 50 vol. % d'acétone immédiatement après avoir été purifiée et concentré. On a encore observé un précipité, mais le liquide surnageant a permis certaines mesures d'orientation. Toutefois, les résultats se sont avérés assez peu reproductibles.

b) *Emploi des nitrates.*

Vu la difficulté à préparer des sols d' AgBr et d' AgCl de dimensions appropriées pour l'examen ultramicroscopique par les méthodes classiques, nous avons résolu de préparer un sol nouveau pour chaque essai. La préparation consistait en l'addition à une solution acétonique de AgNO_3 , de KI , KBr ou KCl suivant le cas.

La quantité de sol en suspension a été fixée à 10^{-4} mol./l, concentration pour laquelle l'examen à l'ultramicroscope est le plus commode et sur qui l'électrolyte ajouté s'adsorbe trop peu pour faire craindre une modification de sa concentration stoechiométrique.

Une quantité d' AgNO_3 était choisie pour chaque essai de telle sorte

que son excès apporte l'ion déterminant le potentiel. Lors de la préparation du sol, il apparaissait évidemment 10^{-4} mol./l de KNO_3 . Comme on préférait de faire les mesures d'électrophorèse en présence d'une concentration d'électrolyte indifférent de l'ordre 10^{-3} mol./l on avait ajouté au préalable 10^{-3} mol./l de KNO_3 , la concentration finale en électrolyte indifférent était donc de $1.1 \cdot 10^{-3}$ mol./l. Cette méthode rendait donc toute électrodialyse inutile.

Les particules ainsi préparées devenaient visibles à l'ultramicroscope après des temps variables suivant l'écart entre le pAg réalisé et le pAg correspondant à la charge nulle. En fait, on constatait que pour les pAg différent de ± 1 unité du point de charge nulle, les particules étaient immédiatement visibles; pour des pAg distants d'environ 2 unités, la mesure était possible après 3 ou 4 heures. Un essai de préparation d'un sol où $\text{pAg} - \overline{\text{pAg}} = \pm 3$ nous a permis de constater qu'après 4 jours, les particules étaient encore invisibles à l'ultramicroscope.

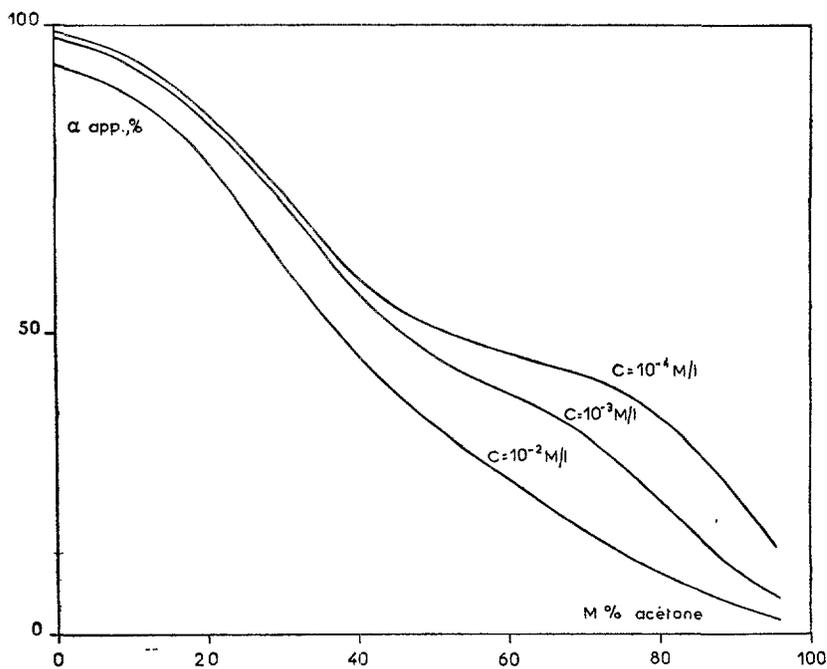


Fig. 1

Fig. 1. Coefficient apparent de dissociation de AgNO_3 dans les mélanges eau-acétone.

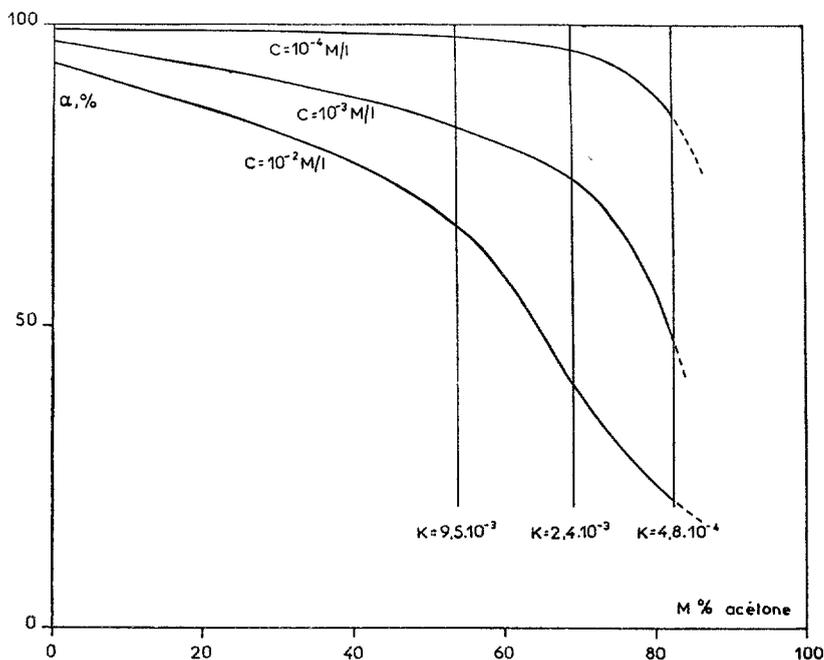


Fig 2

Fig. 2. Coefficient de dissociation vrai de AgNO_3 dans les mélanges eau-acétone.

4. Dissociation des nitrates.

Comme la dissociation de AgNO_3 diminue progressivement avec les concentrations croissantes en acétone, la méthode précitée, qui offre beaucoup d'intérêt comme étude différentielle des trois halogénures, présente cependant un certain danger comme étude absolue du phénomène.

Aussi avons-nous tout d'abord étudié par conductométrie la dissociation de AgNO_3 dans divers mélanges eau-acétone. Nous avons déterminé un coefficient apparent de dissociation en supposant que la conductivité équivalente à dilution infinie reste constante, aux corrections de viscosité près, lorsqu'on passe de l'eau à des concentrations croissantes en acétone. Ce coefficient apparent relatif à des concentrations respectives en AgNO_3 de 10^{-2} mol./l , 10^{-3} mol./l et 10^{-4} mol./l se trouve représenté à la figure 1.

On constate que pour des concentrations en acétone ne dépassant pas 50 m %, l'évolution des courbes est fort parallèle, ce qui fait penser que la variation de la conductivité relative est due au changement de

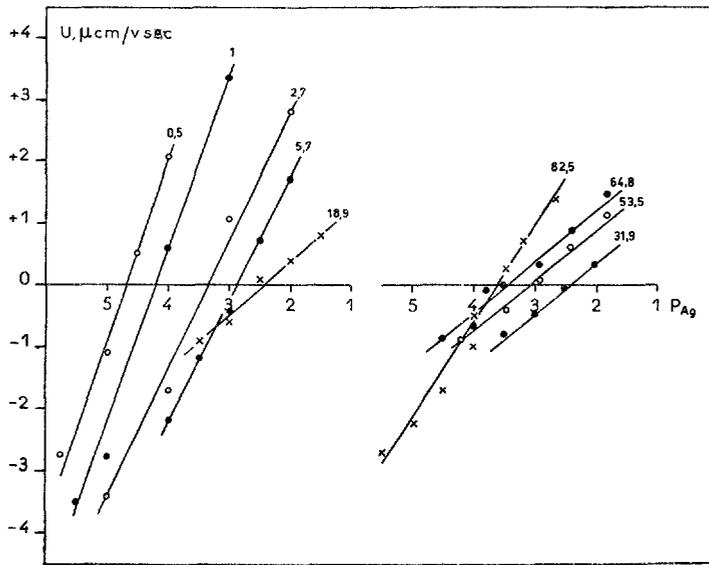


Fig 3

Fig. 3. Détermination de la charge nulle de AgI.

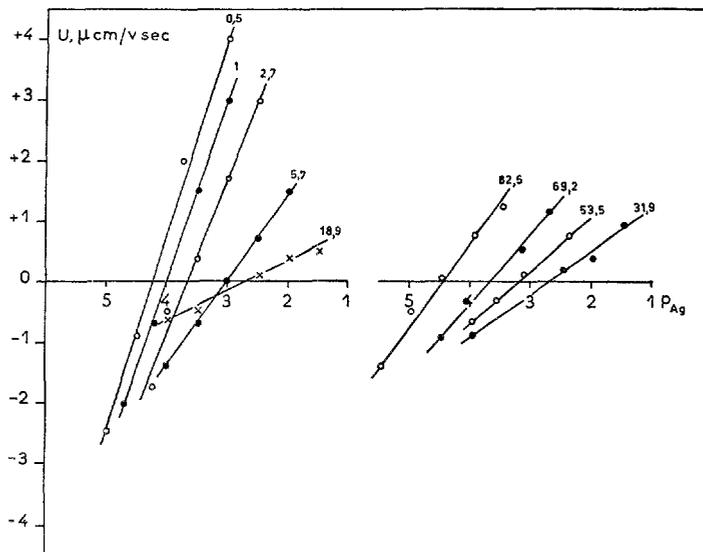


Fig 4

Fig. 4. Détermination de la charge nulle de AgBr.

l'état d'hydratation des ions Ag^+ et NO_3^- avec la teneur en acétone.

Pour des concentrations en acétone supérieures à 50 M %, on observe un comportement différentiel analogue à celui d'un électrolyte faible. Aussi, à partir de ces trois courbes, avons-nous tenté de calculer le degré de dissociation vrai en supposant que l'électrolyte obéissait à la loi de dilution d'Ostwald.

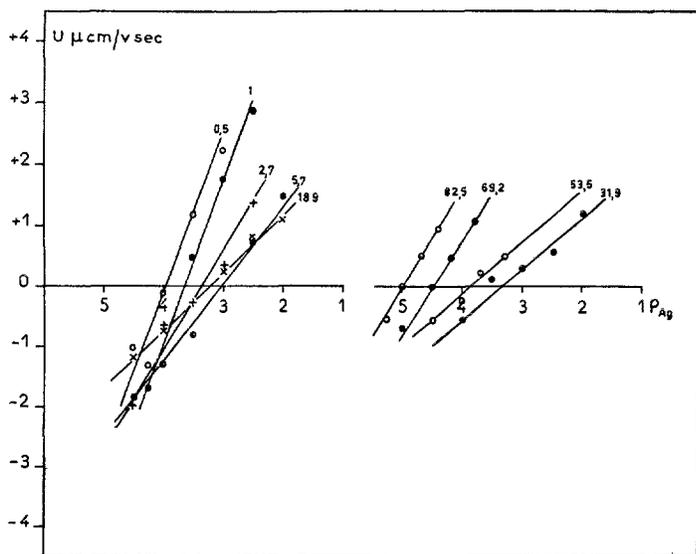


Fig 5

Fig. 5. Détermination de la charge nulle de AgCl .

L' AgNO_3 suit raisonnablement cette loi dans le domaine 50–85 M % d'acétone. Les résultats obtenus suivant cette hypothèse sont représentés à la figure 2. Pour des concentrations en acétone supérieures à 85 M %, on n'observe plus le moindre accord, ce qui fait soupçonner la formation supplémentaire de complexes peu dissociés abaissant d'autant la concentration en ions Ag^+ libres.

5. Technique des mesures d'électrophorèse.

Le type de cellule utilisé pour les mesures d'électrophorèse à fond noir est la cuvette de *van Gils et Troelstra*³⁾.

L'éclairage latéral à fente du type *Siedentopf-Zsigmondy* est le système déjà utilisé avec succès par *Mackor*. Toutefois, le déplacement vertical de la cellule est assuré par une vis micrométrique graduée en microns et judicieusement calibrée.

La mesure des vitesses électrophorétiques était réalisée aux niveaux

stationnaires dans le cas de mobilités importantes et à plusieurs niveaux de part et d'autre des vitesses nulles, ce qui permettait une intégration graphique, dans le cas des mobilités faibles.

Comme il était important d'effectuer des mesures dans le domaine 20–70 M % d'acétone, où le rapport D/η , de la constante diélectrique à la viscosité passe par un minimum, et où par conséquent les particules ont une mobilité électrophorétique plus faible, nous avons tenté de réduire la polarisation aux électrodes en platinant celles-ci dans la cellule d'électrophorèse elle-même, ce qui évitait de blesser la couche de noir de platine au cours du montage des électrodes.

Le platinage a été réalisé en utilisant une différence de potentiel produisant un léger dégagement gazeux aux électrodes; on inversait le sens de passage du courant toutes les minutes et on réalisait un léger écoulement de la solution de platinage, ce qui emportait les bulles de gaz qui auraient pu à la fin obstruer la cellule. Après ce type de platinage, nous avons pu utiliser un champ de l'ordre de 40 V/cm sans remarquer la moindre polarisation.

6. Résultats obtenus.

Nous avons mesuré l'évolution du point de charge nulle entre 0 et 82.5 M % d'acétone. Les résultats détaillés sont représentés aux figures 3, 4 et 5 respectivement pour AgI, AgBr et AgCl. Il faut remarquer que les p_{Ag} portés sur cette figure ont été calculés à partir des concentrations analytiques et du degré de dissociation représenté à la figure 2.

En plus des résultats représentés ici, on a encore observé un point de charge nulle compris entre 10^{-2} mol./l et $3 \cdot 10^{-2}$ mol./l d'AgNO₃

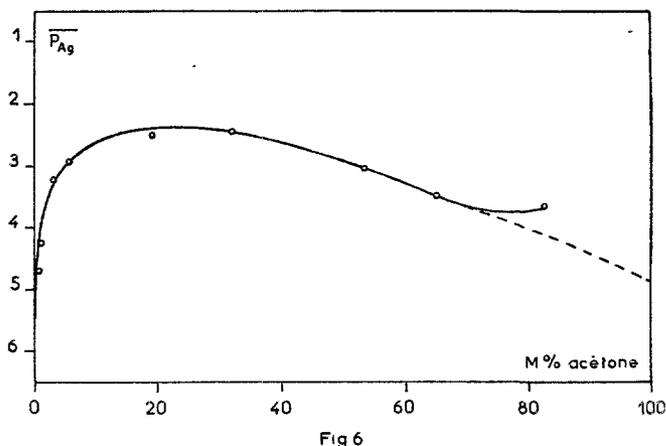


Fig. 6. Evolution du point de charge nulle de AgI.

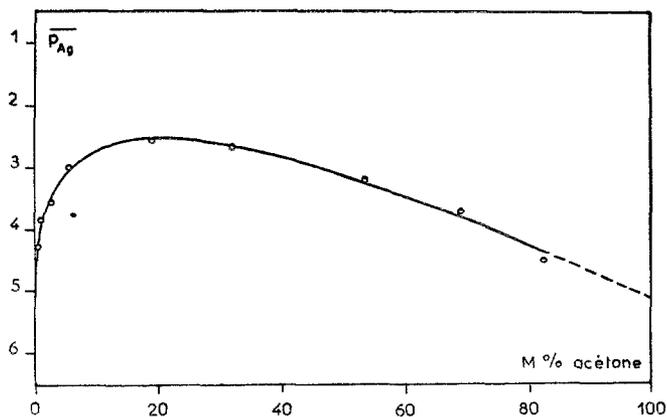


Fig 7

Fig. 7. Evolution du point de charge nulle de AgBr.

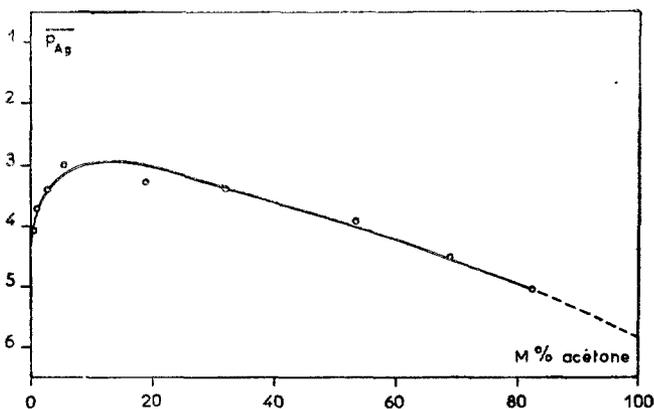


Fig 8

Fig. 8. Evolution du point de charge nulle de AgCl.

pour une teneur en acétone de 96 M %, dans le cas des trois halogénures. Ceci peut paraître anormal, mais si l'on tient compte des complexes pouvant se former dans cette zone, comme le suggèrent les mesures conductométriques, la concentration en Ag^+ doit nécessairement être très faible et une grande quantité d'électrolyte sera nécessaire pour atteindre le point de charge nulle. C'est pourquoi des mesures dans ce domaine de concentration n'ont pas été continuées, faute de données suffisantes sur la concentration vraie en ions Ag^+ .

Les courbes récapitulatives sont reprises aux figures 6, 7 et 8 respectivement pour AgI, AgBr, et AgCl. On y constate une certaine symétrie entre l'allure générale des courbes; la deuxième partie de celles-ci montre un bon parallélisme.

Toutefois, le point de charge nulle dans AgI pour 82.5 M % d'acétone possède un pAg trop faible par rapport au comportement dans les mêmes conditions de AgBr et de AgCl. Il faudrait peut-être attribuer ce comportement anormal qui survient lors de l'emploi des nitrates, à la formation d'une très faible quantité d'un complexe formé à partir d'AgI et d' $AgNO_3$ en présence d'une forte teneur en acétone. Une très faible quantité de ce complexe adsorbé à la surface de AgI suffirait peut-être pour remonter le potentiel χ d'environ 30 mV. Des essais spectrophotométriques en vue de déceler une légère dissolution de AgI en présence de solutions acétoniques de $AgNO_3$, sont cependant restés négatifs.

7. Conclusions.

Utilisant la méthode de Mackor, on décompose les courbes précédentes en un saut de potentiel χ et en une variation de l'enthalpie libre de solvation de l'ion Ag^+ .

Les sauts de potentiels χ sont représentés à la figure 9. On constate

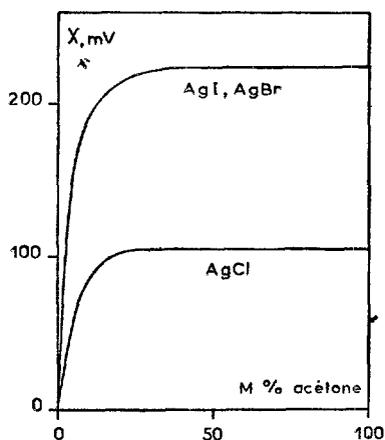


Fig 9

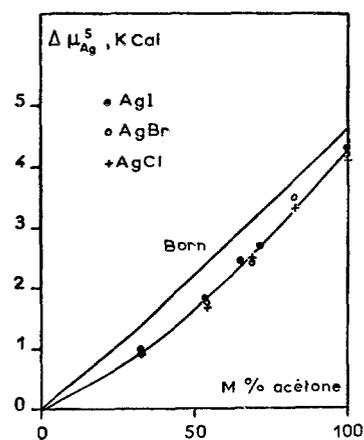


Fig 10

Fig. 9. Saut du potentiel pour AgI, AgBr et AgCl.

Fig. 10. Variation de l'enthalpie libre de solvation de l'ion Ag^+ dans les mélanges eau-acétone.

³⁾ G. E. van Gils et H. R. Kruyt, *Kolloid-Beih.* **45**, 60 (1936); S. A. Troelstra et H. R. Kruyt, *Kolloid-Z.* **101**, 182 (1942).

une grande analogie entre le comportement de AgI et de AgBr d'une part, tandis qu'on observe un saut beaucoup plus petit pour AgCl.

A partir de ces données, on peut construire la courbe représentant la variation $\Delta\mu_{\text{Ag}^+}^{\text{S}}$, de l'enthalpie libre de solvatation de l'ion Ag^+ en fonction de la teneur en acétone, et ceci, pour les trois halogénures. On obtient la courbe inférieure de la figure 10.

Sur la même figure, on a représenté la relation calculée suivant le modèle simplifié de Born ⁴⁾ en tenant compte d'une variation continue de la constante diélectrique.

La courbe expérimentale, pratiquement identique pour les trois halogénures, s'accorderait mieux avec le calcul de Born relatif à un rayon ionique de 1,50 Å, alors que $R_{\text{Ag}} = 1,35$ Å, mais on peut dire qu'à la précision de la méthode près, l'accord est bon et que l'hypothèse de Mackor, relative à la variation de l'enthalpie libre de solvatation de l'ion Ag^+ est pleinement justifiée.

Enfin, nous attirons l'attention sur le fait qu'à condition d'admettre le saut initial du potentiel comme étant dû à une variation du potentiel χ de Lange, cette méthode expérimentale permet d'obtenir des informations sur l'état de solvatation d'un ion isolé.

Nous remercions les Autorités ayant accordé un subside à l'un de nous (A.W.) en vertu de l'accord culturel néerlando-belge.

(Reçu le 13 février 1957).

⁴⁾ M. Born, Z. Physik 1, 45 (1920).

