

ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ НА ГРАНИЦЕ
ГАЗ/РАСТВОРI. КАТАФОРЕЗ ГАЗОВЫХ ПУЗЫРЬКОВ В РАСТВОРАХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ
ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Наталья Бах и А. Гильман

Возникновение скачков потенциала на поверхности раздела жидкость/газ представляет в некоторых отношениях более простое явление, чем на границе между двумя жидкостями или между жидкостью и твердым телом, так как в первом случае исключена возможность обмена ионами между обеими фазами. Полный скачок потенциала ϵ лежит в этом случае целиком в жидкости и зависит от адсорбции ионов и молекул и их ориентации¹. Его электрокинетически активная часть ζ определяется исключительно адсорбцией ионов, поскольку электрокинетические явления возможны только при пространственном разделении носителей зарядов двойного электрического слоя. Системы с поверхностью раздела жидкость/газ представляют поэтому особый интерес для исследования влияния строения двойного слоя на электрокинетические явления и для сопоставления величины электрокинетического и термодинамического скачков потенциала.

После первых исследований полного скачка потенциала ϵ на границе раствор/газ, произведенных еще в конце прошлого столетия Кенриком², эти явления были изучены более подробно и систематически Фрумкиным в ряде работ, посвященных влиянию неорганических и органических соединений. Он показал, что в растворах неорганических электролитов³, на поверхности которых ϵ имеет отрицательный знак вследствие преимущественной адсорбции анионов, величина ϵ меняется в широких пределах в зависимости от природы аниона. В то же время не наблюдалось сколько-нибудь заметного влияния валентности катионов, как можно было бы ожидать по аналогии с их действием на ζ -потенциал дисперсных систем с отрицательной твердой фазой. Результаты, полученные Фрумкиным, относятся, однако, к концентрированным растворам (от 0,3—0,5 N до 10 N), в то время как упомянутое влияние катионов на ζ всегда наблюдается при концентрациях ниже 0,001—0,01 N. Неопубликованные данные Геровича⁴ показывают, что при концентрациях ниже 0,01 N растворы солей K^+ , La^{3+} , Th^{4+} ведут себя различно. Хотя полные скачки потенциала на поверхности очень разбавленных растворов и имеют приблизительно одно и то же значение, на 25 mV отрицательнее 0,01 N KCl, но при повышении концентрации эта разность спадает до нуля тем скорее, чем выше валентность катиона; она не принимает, однако, даже в случае Th^{4+} обратного знака при более высоких концентрациях.

Если полный скачок потенциала на границе раствор/газ сравнительно хорошо изучен, то до настоящего времени данные, имеющиеся в литературе о заряде газовых пузырьков в различных растворах, противоречивы и неопределенны не только в отношении величины, но даже в отношении знака этого заряда, несмотря на то, что первые определения были произведены еще Квинке⁵ в 1861 г. К определению заряда газовых пузырьков подходили различными методами. Кён и Мозер⁶ и Мозер⁷ пытались использовать для этой цели электрические явления, наблюдающиеся при разбрызгивании жидкостей газом (Sprudeleffekt), считая, что появляющийся в воздухе заряд является тем же зарядом газового пузырька, который можно определять катафоретически. Исследования различных авторов⁸ привели к выводу, что наблюдаемый эффект объясняется разрывом обкладок двойного электрического слоя и увлечением избытка зарядов одного знака в окружающую газовую атмосферу; величина эффекта зависит от присутствия электролитов в воде. Этот метод оперирует, однако, с недостаточно строго определенными физическими величинами, и полученные при его помощи данные не могут быть непосредственно сопоставлены со значениями ϵ - и ζ -потенциалов.

Кён⁹ и Кён и Нейман¹⁰ пытались определить знак заряда газовых пузырьков, полагая, что объем выделяющихся при электролизе пузырьков зависит от притяжения или отталкивания электродами, и сделали на этом основании вывод, что пузырьки в щелочном растворе отрицательны, а в кислом — положительны. Кабановым и Фрумкиным¹¹ было, однако, показано, что размеры пузырьков, отрывающихся от электродов при электролизе, определяются поверхностным натяжением и величиной краевого угла на границе пузырек /электрод/ раствор и что краевой угол зависит от поляризации поверхности металла. Электростатическая сила, действующая при этом между пузырьком и электродом, в 10^6 раз меньше, чем это необходимо для удержания пузырька. Выводы Кёна и Неймана относительно знака заряда пузырьков поэтому необоснованы. Также необоснованы их попытки связать со знаком заряда движение струек мельчайших пузырьков вблизи электродов во время электролиза¹², так как в наблюдаемом эффекте существенную роль играют конвекционные токи в жидкости и движении пузырьков в неравномерном электрическом поле вблизи электродов, вследствие различия между диэлектрическими постоянными газа и воды.

По сравнению с приведенными выше методами существенное преимущество представляют катафоретические методы, связывающие скорость пузырька в электрическом поле с электрокинетическим потенциалом на границе газ/раствор.

Систематические исследования в этом направлении были, впервые после Квинке, произведены Мак Таггартом¹³ и затем Олти¹⁴. Они изучали катафорез газовых пузырьков в горизонтальной цилиндрической трубке диаметром 5—6 см, закрытой с боков металлическими пробками, служащими электродами. Быстрое и равномерное вращение трубки удерживает пузырек на оси трубки; Мак Таггарт и Олти исследовали влияние природы газов, присутствия различных неорганических электролитов и органических капиллярно активных веществ, размера пузырьков и т. д. на катафоретическую скорость. Ими допущена, однако, существенная принципиальная ошибка, которая ставит под вопрос значение всех полученных результатов: в измерениях не учтено электроосмотическое движение воды. Как известно,

согласно теории электрокинетических явлений, в закрытой цилиндрической трубке вода перемещается под действием электроосмоса вдоль стенок и возвращается по оси прибора в обратном направлении. На расстоянии $\frac{R}{\sqrt{2}}$ от оси жидкость неподвижна. Наложение движения воды на истинную катафоретическую скорость частицы приводит к параболическому распределению скорости частиц, наблюдаемых на различных расстояниях от оси¹⁵. В случае одинакового знака заряда стенок и частицы обе скорости вычитаются вдоль стенок и складываются по оси. Хотя еще Квинке обратил внимание на то, что наблюдаемая скорость пузырька в жидкости равна сумме его истинной катафоретической скорости и скорости воды в данной точке, необходимость введения этой поправки не была принята во внимание в более поздних работах. Несмотря на то, что распределение скоростей, наблюдающееся в стационарном состоянии, не зависит от размеров катафоретического прибора, принято было считать, что электроосмотический эффект надо учитывать только в очень узких трубках или в очень плоских камерах. Так например, Фрейндлих указывает, что „пренебрегать скоростью жидкости в середине камеры и принимать наблюдаемую скорость частицы за истинную можно только в случае очень глубоких, не менее 2 мм, камер“¹⁶. Он исходит, повидимому, из предположения, что движение жидкости передается от стенок к середине прибора настолько медленно, что в широких трубках жидкость еще неподвижна в середине прибора в момент измерения. Тем же соображением руководствовался, повидимому, и Мак Таггарт, который упоминает об электроосмосе воды, но нигде не вводит на него поправку.

В действительности движение жидкости передается настолько быстро, что уже в первую секунду после наложения поля оно приобретает, как будет показано ниже, очень заметную величину в середине прибора.

Необходимость учета электроосмоса воды и в более широких трубках рассматривается в сравнительно недавних работах Муней¹⁷ и Ньютон¹⁸, показавших, что в трубке диаметром 0,8 см наблюдается параболическое распределение скоростей, Кэрри¹⁹, установившего, что параболическое распределение в закрытой цилиндрической трубке не зависит от ее диаметра, а также Олти и Джонсон²⁰ при исследовании катафореза частиц из жирных кислот. Эти соображения высказываются также Абрамсоном в его монографии об электрокинетических явлениях²¹.

В первой серии наших измерений также не было учтено электроосмотическое движение воды. Как видно из приведенных ниже данных, вытекающие из этого ошибки очень значительны; они приводят не только к ложным величинам скоростей, но в некоторых случаях и к неправильной оценке знака заряда.

Учет электроосмоса воды при катафорезе газовых пузырьков представляет значительные трудности, так как обычный метод, заключающийся в измерении скорости на различных, но строго определенных расстояниях от стенок сосуда, в данном случае плохо применим.

Нами были испробованы различные возможности учета или исключения электроосмоса; окончательно выработанный метод позволил, несмотря на свою недостаточную точность, провести ряд измерений с растворами неорганических и органических соединений, которые привели к существенным выводам. В настоящей статье изложены все

методические вопросы и результаты измерений в воде и в растворах KCl и $ThCl_4$; данные по капиллярно активным органическим соединениям составляют предмет второй статьи.

В последнее время появились в печати две работы Ауэрбаха^{2*}, посвященные исследованию мелкодисперсных взвесей газов в воде. Описанные методы интересны, но автор еще не опубликовал данных, относящихся к электрокинетическим свойствам этих систем.

МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ

Образование пузырьков

Катафоретическая скорость определялась из отклонения в горизонтальном электрическом поле пузырька, свободно поднимающегося через жидкость. Отклонение наблюдалось по окулярной шкале горизонтального микроскопа с длиннофокусным объективом. Изображение пузырька удерживалось на шкале при помощи вертикального хода микроскопа. Для точности отсчета скорость подъема пузырька, а следовательно, и его размеры должны быть возможно меньше. Однако очень маленькие пузырьки быстро растворяются в воде; каждому данному давлению p_a , при котором жидкость насыщалась газом, и давлению p_m , под которым находится жидкость при выделении пузырька, соответствует вполне определенный радиус пузырька, находящегося в равновесии с жидкостью

$$p_a = p_m + \frac{2\sigma}{r},$$

где σ — поверхностное натяжение жидкости¹⁾.

Все пузырьки меньших размеров растворяются в жидкости, все пузырьки больших размеров растут за счет растворенного в жидкости газа. Гиперболическая зависимость между r и p_m делает невыгодными слишком маленькие пузырьки, так как для малых r очень небольшим изменениям r соответствуют очень большие колебания равновесного давления. Практически удобно производить измерения с пузырьками диаметром 0,01—0,02 мм. Такие маленькие пузырьки невозможно получить путем продавливания через узкое отверстие или тонкий капилляр, как легко подсчитать, пользуясь уравнениями теории капиллярности²⁾. Поэтому пузырьки получались электролитически, в самой испытуемой жидкости. Размеры выделяющихся пузырьков зависят от поляризации электродов и могут быть сколь угодно малы.

Катафоретический прибор

Для первых измерений, произведенных без учета электроосмоса, мы пользовались прибором, существенным недостатком которого было возникновение значительных конвекционных токов. После различных изменений мы остановились на более простой конструкции, изображенной на рис. 1. Прибор состоит из горизонтальной цилиндрической трубки A диаметром 6—6,5 см и длиной 10 см.

В нижней части к ней припаяна трубка B со стеклянным фильтром C и краном K_1 для насыщения жидкости газом. С двух концов трубки A впаяны на расстоянии 9 см большие платиновые электроды E, E' диаметром 5,5—6 см, позволяющие создавать равномерное электрическое поле в трубке. В верхней части имеется горловина D с притертой пробкой F , в которую впаяны электроды P_1, P_2 для электролитического выделения пузырьков и кран K_2 . Прибор сделан из иенского стекла.

Электроды для выделения пузырьков были сделаны из платиновой проволоки диаметром 0,05 мм, впаянной в стеклянные капилляры, которые были затем изогнуты и расположены, как показано на рис. 2. Конец электрода P сошлифован перпендикулярно длине, электрод P^1 , наоборот, оттянут, что позволяет сблизить концы проволоки на расстояние 0,2—0,3 мм. На электроде P , на котором обнажено только

¹⁾ Это соотношение было нам указано Б. Н. Кабановым, за что мы приносим ему здесь нашу искреннюю благодарность.

²⁾ Порядок величины объема отрывающегося пузырька можно оценить, приравняв подъемную силу поверхностного натяжению по линии отрыва. Оказывается, что в воде, при радиусе пузырька, равном 0,01 мм, радиус капилляра должен быть около 10^{-8} см, т. е. диаметр капилляра должен быть молекулярных размеров.

поперечное сечение проволоочки, достигаются высокие плотности тока, необходимые для выделения мелких пузырьков. Поднимаясь в отсутствии каких-либо отклонений, пузырек должен проходить через середину прибора; кончик P находится на 1 см ниже горизонтальной оси прибора. Точная пригонка электродов при впаивании проверялась под микроскопом. Пузырьки выделялись при различном напряжении, в зависимости от раствора. В чистой воде на электроды приходилось накладывать до 1000 V. Насыщение раствора газом производилось при атмосферном давлении, а выделение пузырьков — при пониженном. Для этого прибор был соединен через буферную колбу и манометр с вакуумным насосом. Общая схема установки изображена на рис. 3.

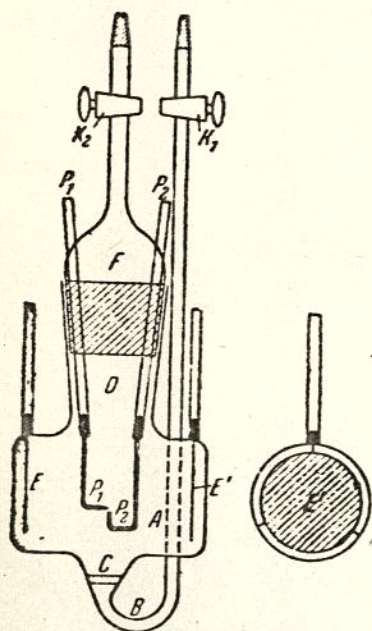


Рис. 1.

Обычно выделение пузырьков производилось, когда жидкость находилась под давлением на 150—250 мм ниже атмосферного. Для пузырька диаметром 0,01 мм равновесное давление p_m равно $p_a - 222$ мм Hg, где p_a — атмосферное давление.

Термостат

Прибор помещался в термостат с плоско-параллельными стенками из зеркального стекла. Постоянство температуры имеет существенное значение, так как конвекционные токи жидкости в приборе вы-

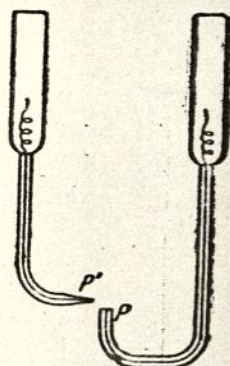


Рис. 2.

зывают неправильные движения пузырьков, затрудняющие измерения. Первые серии измерений производились при $25 \pm 0,5^\circ$, но в дальнейшем мы перешли к измерениям при $4 \pm 0,1^\circ$, в maximum плотности воды. Помимо снижения конвекции, это облегчает измерения благодаря замедлению движения пузырьков вследствие повышения вязкости.

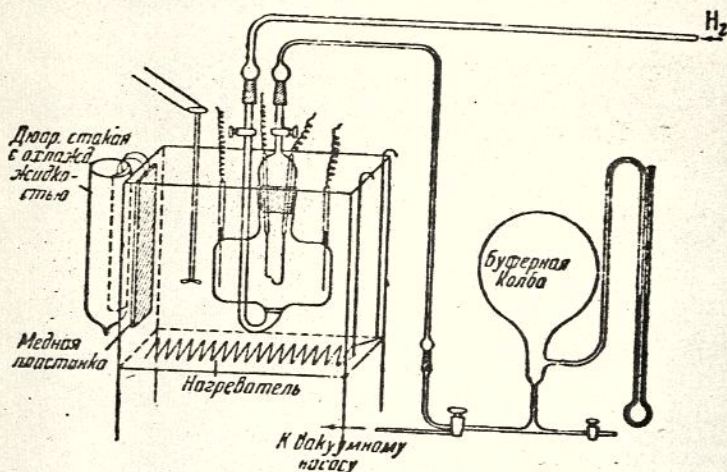


Рис. 3.

Для поддержания температуры при 4° вода в термостате охлаждалась в течение всего времени работы настолько, чтобы без подогрева ее температура была бы $2-2,5^\circ$. Одновременно производился подогрев обычным электрическим нагревателем с терморегулятором и реле. Охлаждение осуществлялось при помощи массивной

медной пластинки, согнутой в виде буквы П, один конец которой погружался в термостат, а другой — в дьюаровский стакан, содержащий смесь углекислоты с ацетоном. Эта термостатная установка представляет собой несколько видоизмененный криостат по Шатенштейну²³. Снаружи термостат был тщательно изолирован сухим; между термостатом и находящейся за ним лампой помещалась кюветка с насыщенным раствором алюминиевых квасцов для поглощения тепловых лучей. Отметки на передней и задней стенках прибора помогали устанавливать его в термостате так, чтобы линия, проходящая через центр прибора и электрод *P*, была вертикальна. Перед началом определений через раствор, находящийся в приборе, пропусклся водород в течение 1—2 час. Отсутствие конвекционных токов и случайных движений жидкости проверялось до наложения электрического поля по свободному подъему пузырьков. Отклонение от вертикали при подъеме микроскопа на 1,5—2 см не должно было превышать 1—2 деления окулярной шкалы, т. е. 0,05—0,1 мм.

Движение жидкости в приборе

Так как режим скоростей не зависит от того, какие частицы подвергаются катафорезу, мы пользовались для его изучения вместо пузырьков эмульсией из смеси четыреххлористого углерода и бензола в воде. Легко подобрать пропорции так, чтобы смесь имела удельный вес, равный удельному весу воды, и микроскопические капельки не обнаруживали заметного вертикального движения.

Измерение стационарной скорости капель на различных расстояниях от середины сосуда в горизонтальной плоскости, проходящей через ось прибора, показывает, что скорости распределяются в зависимости от расстояния по параболе (рис. 4, I) и в зависимости от квадрата расстояния по прямой (рис. 4, II), как этого требует теория при электроосмосе.

Распределение скоростей по вертикали носит иной характер, как видно из табл. 1.

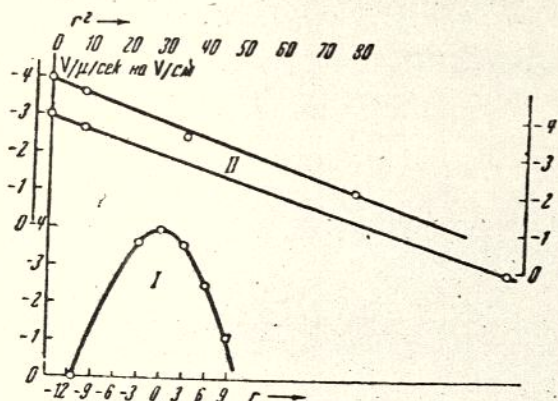


Рис. 4.

ТАБЛИЦА 1

Расстояние от середины трубки в см	Наблюдаемая скорость $\frac{r}{\text{сек}}$ на V/см
-3	1,8
-2	2,5
-1,5	2,9
-1	3,6
0 (ось трубки)	3,6
+1	3,6
+2	3,6

На протяжении 3 см по вертикали скорость имеет постоянное значение. Это объясняется формой прибора, который в верхней части, повидимому, может быть уподоблен сосуду с плоско-параллельными стенками из-за широкой впадины горловины.

В длинной закрытой цилиндрической трубке наблюдаемая скорость по оси равна

$$V = v + u,$$

где v — катафоретическая скорость частицы, а u — электроосмотическая скорость жидкости.

В плоской щели мы имеем

$$V = v + \frac{1}{2}u.$$

Так как наш прибор имеет промежуточную форму, то и поправка на электроосмотическую скорость должна иметь какую-то промежуточную величину, которую нельзя выяснить заранее путем расчета.

Мы пытались уменьшить электроосмотический эффект, снизив силу поля вдоль стенок до 10% ее значения по середине прибора. Для этого мы удалили электроды от стенок, введя в большой прибор, изображенный на рис. 1, электроды диаметром 1 см вместо 5,5 см. Однако использовать этот метод для измерений не удалось, так как в приборе возникали беспорядочные движения капелек. Существенное увеличение размеров и электродов и самого прибора (параллельные электроды диаметром 3 см в сферической колбе диаметром 15 см) также не дало благоприятных результатов из-за конвекционных токов.

Для учета электроосмоса воды мы предполагали сначала использовать нарастание скорости капелек, которое наблюдается после наложения поля, и ее спадание после его выключения. На движение капелек относительно жидкости, устанавливающейся безинерционно в любой точке сосуда в момент возникновения поля, накладывается движение самой жидкости, которое начинается у стенок в момент наложения поля и передается благодаря трению к середине сосуда с конечной скоростью. На рис. 5 кривые *a* и *b* изображают среднюю скорость капли в середине прибора за последовательные промежутки времени, при напряжении 1 В/см, после наложения поля *O* и после его выключения *P*. Для отсчета времени применялся метроном. Экстраполируя эти кривые к моментам включения и выключения поля, можно получить истинную катафоретическую скорость капли или, в соответственных условиях, газового пузырька.

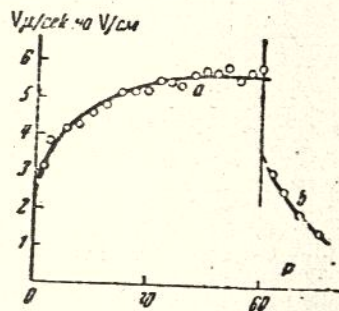


Рис. 5.

Этот метод также не дал ожидаемых результатов, потому что при наблюдениях такой продолжительности нагревание жидкости вследствие прохождения электрического тока создает заметные конвекционные токи. Кроме того, применявшийся способ отсчета не позволял получить в начальных участках кривых достаточное число точек для надежной экстраполяции.

Из кривых, изображенных на рис. 5, видно, что в середине прибора истинная скорость устанавливается через 20—30 сек., но что уже за первые секунды жидкость приобретает вполне заметную скорость.

Определение константы прибора

Метод, на котором мы остановились окончательно, заключается в эмпирическом определении коэффициента, характеризующего движение жидкости в данном приборе в первую секунду после наложения поля.

Если через *u* обозначить электроосмотическую скорость жидкости вдоль стенок, то смещение жидкости Δu вдоль оси за первую секунду при градиенте 1 В/см можно принять равным $-\alpha u$, где $\alpha < 1$ — константа для данного прибора¹⁾.

Если *v* — истинная катафоретическая подвижность частицы, то наблюдаемый путь *s* за первую секунду при 1 В/см равен

$$s = v + \Delta u.$$

Зная константу α и определив независимым путем электроосмотическую скорость *u* данной жидкости по отношению к стеклу, из которого сделан прибор, легко вычислить из наблюдаемого за первую секунду пути пузырька истинную катафоретическую скорость

$$v = s - \Delta u = s + \alpha u.$$

Для того чтобы определить константу прибора α , нужно измерить отдельно *v*, *s* и *u* для одной и той же системы.

Величина *s* определялась в приборе, изображенном на рис. 1. Отсчет времени производился при помощи метронома, отбивавшего интервалы в 1/2 сек.

Для измерения *v* и *u* мы пользовались микрокатафоретическим прибором, изображенным на рис. 6; внутренний диаметр трубки *R*. Прибор помещался в термостат при 4°; движение капелек на различном расстоянии от стенок мы наблюдали при помощи микроскопа, пользуясь шкалой с нониусом, приспособленной к горизонтальному ходу тубуса.

¹⁾ Направление движения жидкости по оси всегда противоположно по знаку электроосмотической скорости жидкости вдоль стенок.

По оси трубки стационарная скорость равна $u + v$; на расстоянии $\frac{R}{\sqrt{2}}$ от середины скорость жидкости равна нулю, и наблюдаемая скорость капли равна v .

Так как вблизи точек $\frac{R}{\sqrt{2}}$ наблюдаемая скорость резко меняется при малых отклонениях r , отсчеты, произведенные в этих точках, с целью получения непосредственно истинной скорости v , часто приводят к неправильным выводам. Для более точного определения v мы снимали полную кривую значений $V = v + u$ в зависимости от расстояния. Между величиной V и квадратом расстояния r от оси трубки должна быть линейная зависимость. Точка прямой, соответствующая абсциссе $\frac{R^2}{2}$, и дает истинную катафоретическую скорость капли v . Вычитая v из орди-

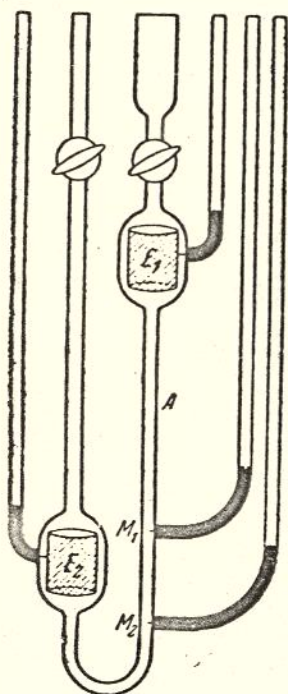


Рис. 6.

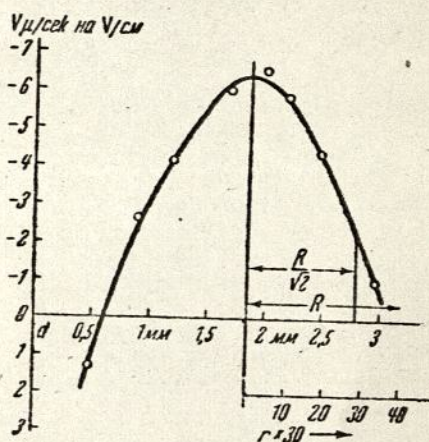


Рис. 7.

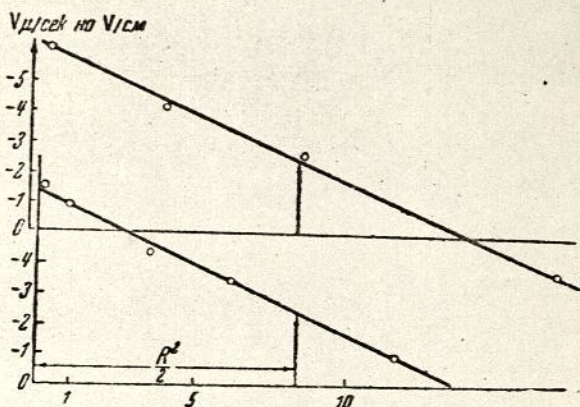


Рис. 8.

наты V по оси параболы, мы получаем электроосмотическую скорость v . На рис. 7 и 8 приведены типичная парабола распределения скоростей и прямые, соответствующие обеим ветвям.

Определив таким образом s , u и v , мы получаем $\alpha = \frac{s - v}{u}$. Введение величины α как константы прибора основано на предположении, что распространение движения жидкости от стенок к середине прибора зависит только от гидродинамических факторов и не зависит от электрокинетического потенциала. Определение α с различными дисперсными системами в одном и том же приборе действительно подтверждает, как будет показано ниже, правильность этого предположения.

Смещение пузырька за 1 сек. определялось в описанном выше катафоретическом приборе. По метроному, отбивающему $\frac{1}{2}$ сек., поле накладывалось на 1 сек. За отсчетом при одном направлении поля следовал отсчет после переключения; всегда делалось десять пар отсчетов. В среднем смещение пузырька составляло 1—3 деления шкалы, десятые оценивались на-глаз.

Определение электроосмотической скорости раствора

Электроосмотическая скорость воды u по отношению к стенкам прибора при падении напряжения 1 В/см получалась из электроосмотического давления p при помощи уравнений

$$p = \frac{2ED\zeta}{\pi r^2} \text{ и } u = \frac{\zeta D}{4\pi\eta}$$

откуда

$$u = \frac{r^2}{8\eta} \frac{p}{E} \text{ или } u = \frac{r^2 g}{8\eta} \cdot \frac{h}{E}$$

где p — гидростатическое давление поднявшегося под действием электроосмоса столбика воды, h — его высота, r — радиус капилляра электроосмотического прибора, D — диэлектрическая постоянная и η — вязкость жидкости.

Для определения p мы пользовались прибором, изображенным на рис. 9. Смещение мениска в капилляре b , определяющееся электроосмосом в капилляре a , под действием падения потенциала между электродами EE' , отсчитывалось по окулярной шкале горизонтального микроскопа. Отсчеты производились по несколько раз при одном направлении поля и после переключения.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ

Константа прибора

Для определения константы прибора при различных значениях ζ -потенциала применялись эмульсии из смеси четыреххлористого углерода с бензолом в воде (отрицательные капельки) и суспензии из стеклянного порошка в растворах 10^{-5} N KCl (стекло заряжено отрицательно) и $4 \cdot 10^{-4} \text{ N ThCl}_4$ (стекло заряжено положительно). Ниже приведен подробный ход определения константы при помощи эмульсии в одном случае; далее, даны сводные таблицы полученных значений a для двух приборов одинаковой формы и размеров. Положительный знак смещения или скорости в этих таблицах соответствует движению частицы или жидкости по оси прибора к отрицательному полюсу, отрицательный знак — движению к положительному полюсу.

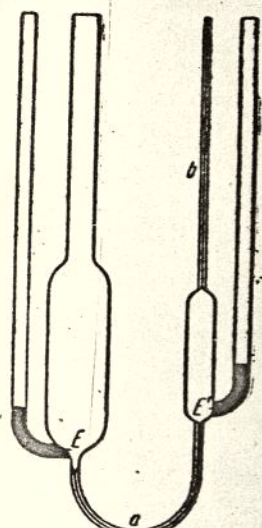


Рис. 9.

ТАБЛИЦА 2

E В/см	n делений	s μ
18,7	1,48	— 4,35
21,4	1,69	— 4,34
27,8	2,27	— 4,49
28	2,00	— 3,93

Среднее... $s = -4,3 \mu$ при 1 В/см

В табл. 2 дана средняя из 20 отсчетов величина смещения капель за первую секунду при различных напряжениях; n — наблюдаемое смещение в делениях шкалы, E — напряжение, s — смещение при 1 В/см в микронах; цена одного деления $5,5 \cdot 10^{-3} \text{ см}$;

$$s = \frac{n \cdot 55}{E} \mu.$$

В табл. 3 дана наблюдаемая скорость $V = v + u$ на различном расстоянии от стенок трубки микрокатафоретического прибора, d — отсчет по горизонтальной шкале микроскопа в миллиметрах, r — расстояние от оси по шкале микроскопа. Радиус трубки прибора R , определенный предварительно путем калибровки ртутью, равен

1,81 мм. Расстояние $\frac{R}{\sqrt{2}}$ от середины трубки равно 1,28 мм; смещение микроскопа, соответствующее этому расстоянию, $-\frac{1,28}{1,33}$, равно 0,96 мм. Каждое приведенное значение V является средним из 5 отсчетов в одном направлении и 5 отсчетов после переключения; n — число делений по окулярной шкале, t — время, необходимое для их прохождения, отсчитанное по секундомеру, E — напряжение поля.

ТАБЛИЦА 3

d , мм	$r \cdot 30$ мм	$r^2 \cdot 9$ см ²	n	$\left(\frac{1}{t}\right)_{\text{ср}}$	E В/см	V μ/сек
32,3	— 41	16,81	5	0,085	16,9	+ 1,38
32,7	— 29	8,41	10	0,080	16,9	— 2,60
33	— 20	4,00	10	0,126	16,9	— 4,10
33,5	— 5	0,25	20	0,092	16,9	— 6,00
33,8	+ 4	0,16	20	0,100	16,9	— 6,51
34	+ 10	1,00	20	0,089	16,9	— 5,79
34,3	+ 19	3,61	10	0,133	16,9	— 4,33
34,5	+ 25	6,25	10	0,107	16,9	— 3,48
34,8	+ 34	11,56	5	0,062	16,9	— 0,98

Кривые, соответствующие этой таблице, приведены на рис. 7. Как видно, ось параболы соответствует показанию шкалы микроскопа 33,67 мм. Во 2-м столбце приведены абсциссы, отсчитанные от этой оси; скорость, наблюдаемая на расстоянии 0,96 мм от оси, т. е. при $d = 32,71$ и $d = 33,67$ мм по шкале микроскопа, соответствует истинной катафоретической скорости. В 3-м столбце приведены квадраты расстояний от оси трубки. Прямые, соответствующие двум ветвям параболы, также даны на рис. 7. На этих прямых ординаты v_1 и v_2 точек, для которых $r = \frac{1,81}{1,33 \sqrt{2}}$, т. е. абсциссы которых

$$x = r^2 \cdot 9 = \frac{1,81^2 \cdot 9}{1,33^2 \cdot 2} = 8,33,$$

соответствуют истинной скорости. Для расчетов мы брали среднюю величину

$$v = \frac{v_1 + v_2}{2} = -2,4 \mu/\text{сек на } V/\text{см}.$$

В вершине параболы

$$V = v + u = -6,3 \mu/\text{сек на } V/\text{см},$$

откуда

$$u = -6,3 - (-2,4) = -3,9 \mu/\text{сек на } V/\text{см}.$$

Так как

$$s = -4,3, \text{ то } \Delta u = -4,3 - (-2,4) = -1,9 \mu \text{ за } 1 \text{ сек.}$$

и, наконец,

$$\alpha = \frac{-1,9}{-3,9} = 0,48.$$

В табл. 4 приведены результаты ряда определений, произведенных описанным методом при помощи эмульсий из смеси бензола с четыреххлористым углеродом в воде.

Определение α при различных значениях ζ и с различными дисперсными фазами было произведено в другом приборе. Результаты приведены в табл. 5. Для суспензий в растворах KCl и ThCl₄ при

ТАБЛИЦА 4

s	V	v	$u = V - v$	$\Delta u = s - v$	$\alpha = \frac{\Delta u}{v}$
-4,2	-7,1	-2,3	-4,8	-2,4	0,40
-4,1	-6,5	-2,2	-4,3	-1,9	0,46
-4,3	-7,1	-2,3	-4,8	-2,0	0,41
-3,5	-6,5	-2,2	-4,3	-1,3	0,30
-3,8	-6,5	-2,3	-4,2	-1,5	0,40
-3,5	-5,7	-1,1	-4,6	-2,4	0,52
-3,5	-6,5	-2,3	-4,2	-1,2	0,29

$$\alpha = 0,4 \pm 0,1$$

ТАБЛИЦА 5

	s	V	v	$u = V - v$	$\Delta u = s - v$	$\alpha = \frac{\Delta u}{u}$
Эмульсия CCl ₄ + C ₆ H ₆ в воде	-4,3	-6,3	-2,4	-3,9	-1,9	0,48
	-3,6	-6,0	-1,4	-4,6	-2,2	0,48
	-3,5	-5,9	-1,3	-4,6	-2,2	0,48
Суспензия из стеклянного порошка	-3,0	-4,6	-1,6	-3,0	-1,4	0,46
	-3,4	-4,9	-1,4	-3,5	-2,0	0,59
в KCl · 10 ⁻⁵ N	-3,5	-4,6	-1,3	-3,3	-2,1	0,63
	-3,4	-4,8	-2,0	-2,8	-1,4	0,50
Суспензия из стеклянного порошка	+3,4	+4,9	+2,0	+2,9	+1,4	0,48
в ThCl ₄ 4 · 10 ⁻⁵ N						

$$\text{Среднее } \alpha = 0,5$$

менялся тонко растертый порошок из иенского стекла. Тщательно отмытый в бидистиллате порошок взбалтывался с раствором для достижения адсорбционного равновесия.

Как видно из этих данных, величина $\frac{\Delta u}{u}$, характеризующая распространение скорости от стенок прибора к середине, имеет постоянную величину, независимо от дисперсной системы. Чем определяется различие между обоими приборами, имевшими, как казалось, одинаковую форму и размеры, осталось невыясненным.

Часть измерений была произведена в первом приборе, часть — во втором.

Скорость пузырьков газа без учета электроосмоса

Как уже было сказано, первые серии измерений были сделаны нами без учета электроосмоса. На рис. 10 и 11 мы приводим кривые, соответствующие скорости пузырьков в растворах неорганических солей с различными анионами и с различными катионами.

Как видно, результаты произведенных таким образом измерений скорости приводят к выводу, что газовые пузырьки ведут себя в отношении влияния различных ионов вполне аналогично отрицательным коллоидным частицам. Именно это сходство с кривыми, получающимися для границы стекло/раствор, и заставило нас обратить особое внимание на выявление влияния электроосмоса.

Истинная катафоретическая скорость пузырьков в растворах неорганических солей

Катафоретическая скорость не зависит, как было подтверждено Мак Таггартом и Олти, от природы газа; нам было удобнее всего пользоваться водородом, получающимся электролитически и подвергнутым обычной очистке путем пропускания через щелочной плумбит натрия.

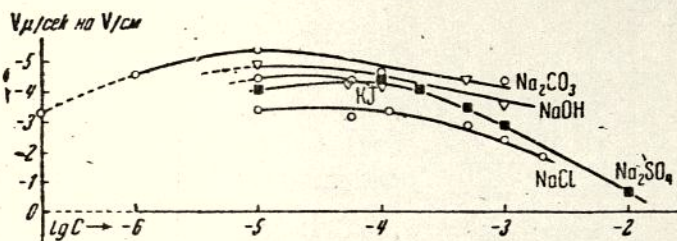


Рис. 10.

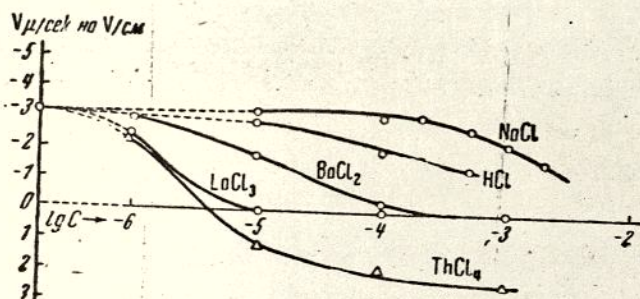


Рис. 11.

ТАБЛИЦА 6
Смещение пузырька за первую секунду

Концентрация N KCl	s
$5 \cdot 10^{-6}$	-2,9
$1 \cdot 10^{-5}$	-2,9
$2 \cdot 10^{-5}$	-3,0
$5 \cdot 10^{-5}$	-2,9
$1 \cdot 10^{-4}$	-2,9
$2 \cdot 10^{-4}$	-2,5

При насыщении водородом из раствора вытесняется углекислота, и он приобретает постоянный и вполне определенный состав.

Растворы KCl. Как уже было сказано, смещение пузырька происходило обычно в пределах 1—3 делений окулярной шкалы доли деления оценивались на-глаз. О точности этих измерений можно судить по воспроизводимости результатов, полученных при повторных определениях. В качестве примера мы приводим серию значений, полученных в растворах $2 \cdot 10^{-5}$ N KCl при различных напряжениях и в растворах повторного приготовления; каждое значение является средним из 20 отсчетов: 2,1·2,6·3,1·3,0·3,4·2,9·3,3·2,0·2,6·2,9·2,9·2,5·3,0·3,5 (все значения s имеют отрицательный знак).

В табл. 6 приведены величины s, полученные в растворах KCl различной концентрации, в приборе для которого $\alpha = 0,5$; каждое значение s получено как среднее из 5—10 независимых определений.

В табл. 7 приведены значения электроосмотической скорости растворов KCl в приборе из иенского стекла:

$$u = \frac{r^2 g}{8\eta} \cdot \frac{h}{E} = \frac{r^2 g \cdot 55 \cdot 10^{-4}}{8\eta} \cdot \frac{n}{E},$$

где n — число делений по шкале, E — наложенное напряжение в вольтах. Мы имеем $g = 981 \text{ см/сек}^2$, $\eta = 1,6 \cdot 10^{-2}$; в данном приборе $r^2 = 2,28 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2$, откуда $u = 9,59 \cdot \frac{\eta n}{E}$.

Приведенные данные являются средними от нескольких определений.

На рис. 12 приведены кривые, соответствующие значениям s и $\Delta u = -0,5 u$.

ТАБЛИЦА 7
Электроосмотическая скорость

Концентрация $N \text{ KCl}$	u $\mu/\text{сек}$ на $V/\text{см}$
10^{-5}	3,1
10^{-4}	3,6
$5 \cdot 10^{-4}$	2,5

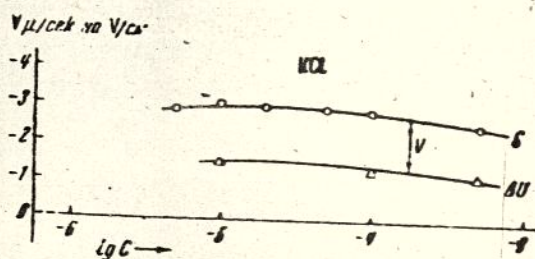


Рис. 12.

Как видно, обе величины мало меняются с концентрацией в пределах 10^{-5} — $10^{-3} N$; разность между ними, равная истинной катодной скорости v , остается постоянной и приблизительно равной $1,5 \mu/\text{сек}$ на $V/\text{см}$. Значению v соответствует величина электрокинетического потенциала

$$\zeta = \frac{4\pi\eta v \cdot 9 \cdot 10^4}{D} = 1,41\eta v,$$

если v выражено в $\mu/\text{сек}$, а разность потенциалов — в вольтах.

При $\eta = 1,6 \cdot 10^{-2}$ и $v_{40} = 1,5 \mu/\text{сек}$ мы имеем около 34 mV.

Вода. Величины s , получающиеся в чистой воде, плохо воспроизводимы и ненадежны, так как электролитическое выделение пузырьков происходит с большим затруднением и, повидимому, связано с накоплением электролитов вблизи электродов. В какой мере поверхность пузырька загрязняется этими электролитами при его образовании, остается невыясненным. Кроме того, для выделения пузырька приходится накладывать очень большие поля (до 1000 V на 0,25 мм, т. е. до 40 000 V/см), которые сообщают пузырьку в момент его отрыва быстрые движения, прекращающиеся не сразу после выключения поля.

Полученные значения s и u мало отличаются от соответственных величин в слабых растворах: $s \sim 2,9 \mu/\text{сек}$ на $V/\text{см}$, $\Delta u \sim 1,4 \mu/\text{сек}$ на $V/\text{см}$ и $v \sim -2,9 + 1,4 = -1,5 \mu/\text{сек}$ на $V/\text{см}$.

Эти измерения s производились в воде, электропроводность которой, определенная непосредственно в приборе, была около $0,5 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1}$ после продувания водородом.

Растворы ThCl_4 . Измерения в растворах ThCl_4 были произведены в приборе с константой $\alpha = 0,4$. Полученные результаты сведены в табл. 8; кроме s , Δu и v , даны соответствующие значения ζ -потенциала на границе стекло/раствор (ζ_s) и газ/раствор (ζ_g).

На рис. 13 приведены кривые зависимости s , Δu и v от концентрации соли.

ТАБЛИЦА 8

Растворы ThCl_4 , $\alpha = 0,4$, s , u , Δu и v в $\mu/\text{сек}$ на $\text{V}/\text{см}$

Концентрация N	s	u	ζ_e mV	$\Delta u = \tau u$	$v = s - \Delta u$	ζ_2 mV	Кажущийся знак заряда пузырька	Истинный знак заряда пузырька
10^{-6}	-2,5	+4,0	-90	-1,6	-0,9	-20	—	—
$3 \cdot 10^{-6}$	-0,9	-1,3	+29	+0,5	-1,4	-31	—	—
$5 \cdot 10^{-6}$	-0,4	-1,5	+34	+0,6	-1,0	-22	—	—
10^{-5}	0	-1,9	+43	+0,8	-0,8	-18	0	—
$5 \cdot 10^{-5}$	+0,5	-4,2	+95	+1,7	-1,2	-27	+	—
10^{-4}	+0,3	-5,0	+113	+2,0	-1,7	-38	+	—
$5 \cdot 10^{-4}$	+0,4	-4,9	+110	+2,0	-1,6	-36	+	—
10^{-3}	+0,3	-4,9	+110	+2,0	-1,7	-28	+	—
10^{-2}		-3,7	+84	+1,5				

Как видно, истинный знак заряда пузырька остается отрицательным, и величина его катафоретической скорости мало меняется с концентрацией соли, колеблясь около $-1,5 \mu/\text{сек}$ на $\text{V}/\text{см}$, что соответствует

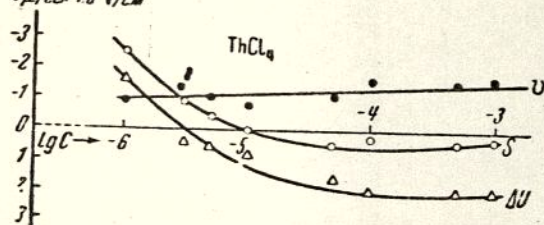
 ζ -потенциалу в -34 mV . Точ-

Рис. 13.

ность измерений s очень не велика, в особенности при концентрациях выше $10^{-5} N$. Так как при больших напряжениях в этих концентрациях нагревание током вызывает уже заметные конвекционные токи, приходится ограничиваться полями меньше $30 \text{ V}/\text{см}$; соответственные смещения лежат в пределах одного деления,

и ошибки в их оценке могут достигать 50% и более. Наименее надежными надо считать значения $s \sim -0,3$ — $0,5 \mu$; вполне возможно, что истинные значения s больше приведенных и соответственные значения v меньше.

Обсуждение полученных результатов

Определение истинной катафоретической скорости, произведенное с учетом электроосмотического движения воды, показывает, что в воде и в растворах неорганических солей газовые пузырьки имеют отрицательный заряд. Это находится в соответствии с тем, что на поверхности раздела раствор/газ адсорбируются, как было уже сказано, преимущественно анионы, которые электростатически притягивают соответственные катионы. При катафорезе пузырек передвигается в растворе, окруженный пленкой жидкости; в ней находятся анионы, которые образуют внешнюю по отношению к жидкости, внутреннюю по отношению к пузырьку обкладку двойного слоя. Поло-

жительный знак второй обкладки, связанной при электрофорезе с массой жидкости, определяется преобладанием в ней катионов.

Полученное значение ζ -потенциала пузырьков в воде нельзя рассматривать как действительно соответствующее воде этой чистоты ($\kappa = 0,5 \cdot 10^{-6} \text{ } \Omega^{-1}$) ввиду тех трудностей, которые связаны с электролитическим выделением пузырьков в жидкости с очень низкой электропроводностью. Для разрешения вопроса об истинном заряде пузырьков в воде необходимо разработать совершенно иную методику.

В растворах KCl истинное значение ζ -потенциала пузырька остается почти постоянным в области $5 \cdot 10^{-6} - 10^{-3} \text{ N}$. Провести измерения при более высоких концентрациях не удается из-за возникающих при наложении поля конвекционных токов. Определенная нами истинная катафоретическая скорость пузырька в два раза меньше кажущейся.

Выработанный метод позволил совершенно однозначно разрешить вопрос о перезарядке пузырьков четырехвалентными катионами. Так как никакой специфической адсорбции ионов на границе раствор/газ не наблюдается, было непонятно, за счет чего происходит описанная в различных работах перезарядка. Оказывается, что пузырьки действительно переносятся в электрическом поле к катоду, но что это происходит за счет увлечения их водой со скоростью, превышающей их собственную скорость в направлении анода. Стенки прибора становятся при определенной концентрации ThCl_4 положительными по отношению к раствору, и жидкость переносится вдоль стенок к аноду, а по оси прибора — к катоду. Истинный заряд газовых пузырьков остается отрицательным при всех концентрациях.

Точность разработанного нами метода недостаточна при имеющейся в нашем распоряжении аппаратуре, для того чтобы решить окончательно вопрос об истинной величине заряда пузырьков. В определении величины ζ -потенциала могут быть еще отклонения, достигающие 10 mV и более, вследствие чего невозможно сделать окончательных выводов о влиянии концентрации. Это влияние, повидимому, невелико.

На основании полученных результатов можно, однако, утверждать, что газовые пузырьки имеют отрицательный заряд в растворах неорганических солей и не перезаряжаются поливалентными катионами; их заряд, мало зависящий от концентрации соли, сравнительно не велик и, во всяком случае, существенно меньше заряда большинства отрицательных частиц в дисперсных системах.

Выводы

1. Разработан метод, позволяющий определять истинную катафоретическую скорость газовых пузырьков благодаря учету электроосмотического движения воды в приборе. Метод основан на эмпирическом определении коэффициента, постоянного для данного прибора и характеризующего распространение к середине прибора движения воды, которое возникает у стенок при наложении электрического поля.

2. Показано, что для каждого прибора этот коэффициент имеет значение, независящее в пределах точности измерений от дисперсной системы, т. е. от значений ζ -потенциала на границе частица/раствор и на границе прибор/раствор. Определения были произведены

с эмульсией из смеси CCl_4 и C_6H_6 в воде (отрицательный заряд капель), а также с суспензиями из стеклянного порошка в растворе 10^{-5} N KCl (отрицательный заряд капель) и в растворе $2 \cdot 10^{-4} \text{ N ThCl}_4$ (положительный заряд частиц и стенок прибора).

3. Показано, что в воде и в растворах KCl пузырек имеет отрицательный заряд; его истинная катафоретическая скорость приблизительно равна половине кажущейся и соответствует значению ζ -потенциала около -30 mV .

4. Показано, что в растворах ThCl_4 истинный заряд пузырька также остается отрицательным при всех концентрациях до 10^{-3} N . Наблюдающаяся при 10^{-5} N перезарядка является кажущейся и вызвана увлечением пузырька водой, по отношению к которой стенки прибора перезаряжаются. Величина истинной катафоретической скорости почти не отличается от значений, полученных для воды и растворов KCl .

5. Концентрация KCl и ThCl_4 , повидимому, мало влияет на катафоретическую скорость, но точность определений не позволяет сделать окончательных выводов в этом отношении.

Москва

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

Поступило в редакцию
11 апреля 1938 г.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. A. Frumkin, *Ergebnisse d. exakt. Wiss.*, 7, 235, 1928.
2. Kenrick, *Z. physik. Chem.*, 19, 625, 1896.
3. A. Frumkin, *Z. physik. Chem.*, 109, 34, 1924.
4. Работа выполнялась в лаборатории Электрохимии МГУ.
5. Quincke, *Pogg. Ann.*, 103, 513, 1861.
6. A. Coehn u. H. Mozer, *Wied. Ann.*, 48, 1005, 1915.
7. H. Mozer, *Diss. Göttingen*, 1916.
8. См. обзорную статью Bühl, *Koll. Z.*, 59, 346, 1932.
9. A. Coehn, *Z. Elektrochem.*, 29, 1, 83, 1923.
10. A. Coehn u. H. Neumann, *Z. Physik.*, 20, 54, 1923.
11. Б. Кабанов и А. Фрумкин, *Журн. физич. химии*, 4, 538, 1933;
12. A. Coehn u. H. Neumann, *Z. Physik.*, 20, 63, 1923; A. Coehn, *Z. Elektrochem.*, 31, 552, 1925.
13. Mac Taggart, *Phil. Mag.* (6), 27, 297, 1914; 28, 367, 1914; 44, 386, 1922.
14. Alty, *Proc. Roy. Soc.*, A 106, 315, 1924; 110, 178, 1926; 112, 235, 1926;
15. Currie a. Alty, *Proc. Roy. Soc.*, A 122, 622, 1928.
16. H. A. Abramson, *Electrokinetic Phenomena*, New-York, 1934, p. 75.
17. H. Freundlich, *Kapillarchemie*, I, S. 343, 1930.
18. Mooney, *Phys. Rev.*, 23, 396, 1924.
19. Newton, *Phil. Mag.*, 9, 769, 1930.
20. Currie, *Phil. Mag.*, 12, 429, 1931.
21. Alty a. Johnson, *Phil. Mag.*, 20, 129, 1935.
22. H. Abramson, *Electrokinetic Phenomena*, p. 249.
23. R. Auerbach, *Koll. Z.*, 74, 129, 1936; 77, 161, 1936; 80, 27, 1937.
24. A. Schatenstein, *Z. Elektrochem.*, 40, 653, 1934.