

ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ НА ГРАНИЦЕ
ГАЗ/РАСТВОРII. КАТАФОРЕЗ ГАЗОВЫХ ПУЗЫРЬКОВ В РАСТВОРАХ КАПИЛЛЯРНО-АКТИВНЫХ
ОРГАНИЧЕСКИХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

А. Гильман и Наталия Бах

В части I¹ было уже отмечено, что сведения об электрокинетических явлениях на границе жидкость/газ вообще чрезвычайно скудны; в частности, совершенно не изучено влияние органических веществ на электрокинетический потенциал.

Единственные имеющиеся в литературе данные Мак-Таггарта² о влиянии органических веществ на катафоретическую скорость являются сомнительными, так как в его измерениях не учтено движение жидкости в приборе вследствие электроосмоса; кроме того, измерения произведены при концентрациях, при которых существенно меняются диэлектрическая постоянная и вязкость раствора по сравнению с водой.

Целью настоящей работы является выяснение влияния капиллярно-активных веществ на электрокинетический потенциал на границе жидкость/газ и сопоставление полученных результатов с полным скачком потенциала на той же границе.

Для сравнения с нашими экспериментальными данными мы не могли, однако, использовать результатов, полученных ранее другими авторами, так как они измеряли полный скачок потенциала при более высоких концентрациях растворенного вещества, при которых уже не наблюдаются электрокинетические явления. Только проведенные недавно в электрохимической лаборатории Московского университета Геровичем³ измерения полного скачка потенциала в слабых растворах тетразамещенных аммониевых солей охватывают те концентрации, которые представляют для нас интерес.

Так как необходимым условием для возникновения электрокинетических явлений является возможность пространственного разделения зарядов двойного электрического слоя, то для исследований в этой области наиболее подходят органические соли, содержащие капиллярно-активный анион или катион. Измерения катафоретической скорости пузырьков водорода были произведены нами в водных растворах следующих соединений:

1. Хлористый тетрабутиламмоний $N(C_4H_9)_4Cl$ и хлористый тетраизоамиламмоний $N(C_5H_{11})_4Cl$: эти соли были получены путем взбалтывания соответственных иодистых тетразамещенных аммонийных солей (фирмы Френкель и Ландау) с свежееосажденным хлористым серебром. Для определения ζ -потенциала они употреблялись без дальнейшей очистки, а для полного скачка потенциала подвергались двукратной перекристаллизации из горячей воды с этиловым спиртом. Катионы

этих солей чрезвычайно активны, и можно было предполагать, что в их присутствии пузырьки, заряженные отрицательно в чистой воде, перезаряжаются.

2. Пальмитат-натрия $C_{16}H_{31}O_2Na$ (препарат фирмы Кальбаум, не подвергавшийся дополнительной очистке): в противоположность тетразамещенным аммониевым солям ориентация пальмитата натрия такова, что его анион обращен наружу. Можно было ожидать, что такой анион с длинной цепью повысит отрицательный заряд на границе жидкость/газ.

Методы измерения и приборы применялись те же, что и при измерениях скорости пузырьков в неорганических растворах; они подробно описаны в части I¹.

Результаты измерений

В табл. 1 даны сводные результаты всех измерений в растворах хлористого тетрабутиламмония.

ТАБЛИЦА 1

C моль/л	s в μ	u	ζ_c	$\Delta u = -au$	$v = s - \Delta u$	ζ_z	Кажущийся знак заряда пузырька	Истинный знак заряда пузырька
10^{-6}	-0,7	+3,2	-73	-1,3	+0,6	+13	-	+
10^{-5}	+0,5	+3,3	-75	-1,3	+1,8	+41	+	+
10^{-4}	+1,8	+3,5	-80	-1,4	+3,2	+74	+	+

ТАБЛИЦА 2

C моль/л	s	u	ζ_c	$\Delta u = -au$	$v = s - \Delta u$	ζ_z	Кажущийся знак заряда пузырька	Истинный знак заряда пузырька
10^{-6}	+1,1	+2,7	-62	-1,1	+2,2	+49	+	+
10^{-5}	+1,8	+3	-70	-1,2	+3	+68	+	+
10^{-4}	+3,2	+2,6	-58	-1	+4,2	+96	+	+
10^{-3}	+3,9	-3,1	-70	-1,2	+5,1	+115	+	+

ТАБЛИЦА 3

C моль/л	s	u	ζ_c	$\Delta u = -au$	$v = s - \Delta u$	ζ_z в mV	Кажущийся знак заряда пузырька	Истинный знак заряда пузырька
$1,2 \cdot 10^{-6}$	-3,4	+4,6	-103	-1,8	-1,6	-36	-	-
$1,2 \cdot 10^{-5}$	-4,8	+4,8	-110	-2	-2,8	-64	-	-
$1,2 \cdot 10^{-4}$	-6,9	+4,7	-107	-1,9	-5	-113	-	-

В этой и следующих таблицах применяются следующие обозначения: α — константа прибора, равная 0,4 (см. часть I), z — смещение пузырька в μ на V/см, ζ_c — электрокинетический потенциал на границе жидкость/стекло, в mV и — электроосмотическая подвижность жидкости в μ /сек на V/см, Δz — смещение жидкости за первую секунду по оси прибора в μ /сек на V/см, v — истинная подвижность пузырька в μ /сек на V/см; ζ_c — электрокинетический потенциал на границе жидкость/газ в mV.

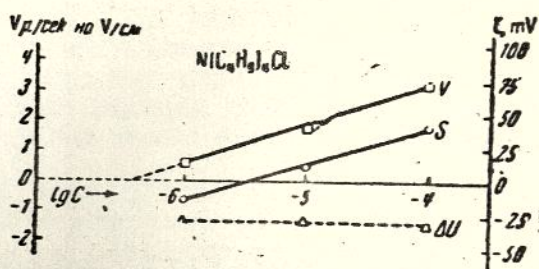


Рис. 1.

Результаты табл. 1 изображены графически на рис. 1.

Результаты измерений скорости пузырьков в растворах хлористого тетраизоамиламмония $N(C_4H_9)_4Cl$ приведены в табл. 2 и на рис. 2.

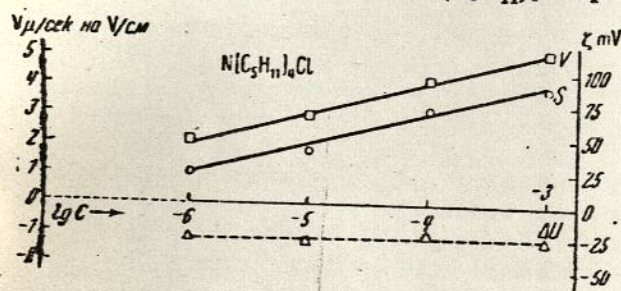


Рис. 2.

Кривые, изображенные на рис. 2, аналогичны соответствующим кривым, полученным для растворов $N(C_4H_9)_4Cl$.

В табл. 3 и на рис. 3 приведены результаты измерений в растворах пальмитата натрия $C_{16}H_{31}O_2Na$.

Из приведенных данных видно, что в присутствии активного заряда пузырька, так и отрицательный заряд стекла по отношению к жидкости.

Обсуждение результатов

Из произведенных ранее различными авторами измерений вытекает, что в чистой воде пузырьки заряжены отрицательно; это подтверждается полученными нами данными, приведенными в ч. I.

Результаты наших измерений показали, что органические соединения с капиллярно-активными ионами, адсорбирующиеся на поверхности воды, существенно влияют на электрокинетический заряд пузырьков. Как это видно из табл. 1 и рис. 1, кажущийся заряд пузырька в присутствии хлористого тетрабутиламмония $N(C_4H_9)_4Cl$ при концентрации 10^{-6} моль/л отрицательный, т. е. движение пузырька направлено к аноду, так же как в случае чистой воды. Однако, если учесть движение воды вслед-

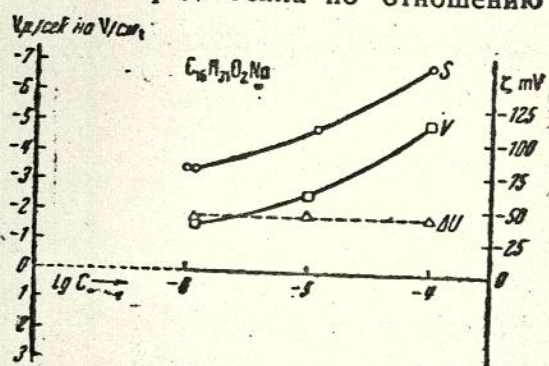


Рис. 3.

ствие электроосмоса, то оказывается, что истинный заряд пузырька в действительности положителен, но что его собственная скорость значительно меньше направленной в обратную сторону скорости воды в первую секунду. Этот пример наглядно показывает, к каким ошибочным заключениям может привести отсутствие учета электроосмотического эффекта.

Уже при $C = 10^{-5}$ моль/л смещение s положительно, так как при этой концентрации электрофоретическая скорость пузырька больше

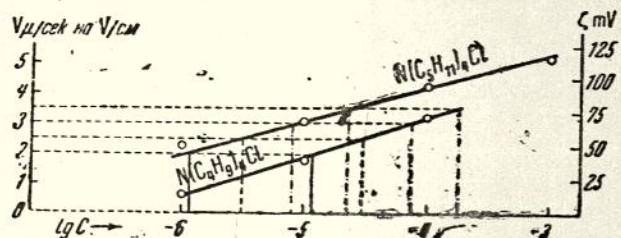


Рис. 4.

скорости воды Δu . В отличие от границы раствор/газ, на поверхности раздела стекло/раствор, ζ -потенциал остается отрицательным при всех концентрациях $N(C_4H_9)_4Cl$; его величина колеблется в пределах 73—80 mV, т. е. мало отличается от значения ζ в чистой воде.

Величины u и Δu , зависящие от ζ , остаются почти постоянными на протяжении всего ряда концентраций. Наблюдающийся рост s , следовательно, зависит только от роста v , т. е. ζ .

Кажущаяся подвижность пузырька за первую секунду в растворе $N(C_5H_{11})_4Cl$ даже при $C = 10^{-6}$ моль/л, соответствует положительному заряду. Как и в случае $N(C_4H_9)_4Cl$, стекло остается отрицательным при всех концентрациях.

При сопоставлении скоростей пузырька в растворах $N(C_4H_9)_4Cl$ и $N(C_5H_{11})_4Cl$, приведенных в 6-м столбце табл. 1 и 2, видно, что одинаковые эффекты достигаются во втором случае при меньших концентрациях, чем в первом.

На рис. 4 изображены кривые зависимости электрофоретической скорости (электрокинетического потенциала) от логарифма концентраций.

Как видно, эта зависимость имеет приблизительно линейный характер; прямая, соответствующая $N(C_5H_{11})_4Cl$, лежит выше аналогичной прямой $N(C_4H_9)_4Cl$ и почти параллельна ей, т. е. отношение концентраций $N(C_4H_9)_4Cl$ и $N(C_5H_{11})_4Cl$, соответствующих одинаковым эффектам, постоянное.

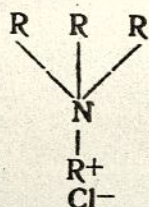
В табл. 4 приведены определенные графически концентрации обеих солей, соответствующие различным значениям v (ζ), и отношения $\frac{C_1}{C_2}$.

ТАБЛ

	$v = 2 \text{ мк/сек на V/см}$			$v = 2,5 \text{ мк/сек на V/см}$		
	концентр. моль/л	$\frac{C_1}{C_2}$	$\sqrt[3]{\frac{C_1}{C_2}}$	концентр. моль/л	$\frac{C_1}{C_2}$	$\sqrt[3]{\frac{C_1}{C_2}}$
$N(C_4H_9)_4Cl$	$1,3 \cdot 10^{-5}$	10	2,2	$3,3 \cdot 10^{-5}$	9,4	2,1
$N(C_5H_{11})_4Cl$	$1,3 \cdot 10^{-6}$			$3,5 \cdot 10^{-6}$		

Отношение $\frac{C_1}{C_2}$ колеблется около 9, а $\sqrt[3]{\frac{C_1}{C_2}} \approx 2,1$.

Влияние удлинения цепи алкильных радикалов можно объяснить следующим образом. Симметричная молекула четырехзамещенного аммония ориентирована таким образом, что только три алкильные группы обращены наружу, четвертая же группа погружена в жидкость. Ориентацию молекулы на границе газ/жидкость можно представить следующей схемой:



Согласно правилу Траубе отношение концентраций двух последовательных членов гомологического ряда, отличающихся друг от друга на группу CH_2 , приблизительно равно, при одинаковом эффекте, 1:3,4. Как показал Фрумкин⁴, это правило соблюдается по отношению к полному скачку потенциала при последовательном замещении трех атомов водорода радикалом C_2H_5 в аммиаке. При замещении Н-радикалом C_2H_5 в хлористом аммонии правило Траубе соблюдается только для первых трех атомов водорода. При переходе от трехзамещенной к четырехзамещенной соли отношение концентраций, соответствующих одинаковым эффектам, близко к единице⁴.

Так как в случае ζ -потенциала удлинение всех четырех цепей алкильных радикалов на группу CH_2 соответствует, при достижении тех же эффектов, увеличению концентрации приблизительно в 9 раз, то можно считать, что удлинение одного из замещающих радикалов на группу CH_2 соответствует увеличению концентрации в $\sqrt[3]{9} \sim 2,1$ раза.

Полученное нами постоянное отношение меньше, чем должно быть согласно правилу Траубе. Следует, однако, принять во внимание, что в тетразамещенных солях взаимное влияние алкильных радикалов уменьшает влияние введения каждой группы; на величину постоянной также влияет тот факт, что мы пользовались изосоединением.

В табл. 5 приведены неопубликованные данные Геровича о величине полного скачка потенциала на границе жидкость/газ в присутствии $\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{Cl}$ и $\text{N}(\text{C}_5\text{H}_{11})_4\text{Cl}$ по отношению к чистой воде, полученные обычным методом при помощи радиозонда. Для сравнения

А 4

$v = 3 \text{ мк/сек на V/см}$			$v = 3,5 \text{ мк/сек на V/см}$		
концентр. моль/л	$\frac{C_1}{C_2}$	$\sqrt[3]{\frac{C_1}{C_2}}$	концентр. моль/л	$\frac{C_1}{C_2}$	$\sqrt[3]{\frac{C_1}{C_2}}$
$8,4 \cdot 10^{-5}$	8,9	2,1	$2,1 \cdot 10^{-4}$	8,4	2
$9,4 \cdot 10^{-6}$			$2,5 \cdot 10^{-5}$		

приведены разности между значениями ζ_2 на границе пузырька с растворами и с чистой водой, принимая $\zeta_{H_2O} = -30$ mV.

На рис. 5 приведены кривые зависимости ϵ от логарифма концентрации для $N(C_4H_9)_4Cl$, $N(C_5H_{11})_4Cl$, полученные Геровичем², для

ТАБЛИЦА 5

C в моль/л	$N(C_4H_9)_4Cl$		$N(C_5H_{11})_4Cl$	
	ϵ , mV	$\zeta_2 - \zeta_{H_2O}$ mV	ϵ , mV	$\zeta_2 - \zeta_{H_2O}$ mV
$5 \cdot 10^{-7}$			56	
10^{-6}	10	43	68	79
$2 \cdot 10^{-6}$	18			
$5 \cdot 10^{-6}$			115	
10^{-5}	45	71	154	98
$2 \cdot 10^{-5}$	63			
$5 \cdot 10^{-5}$			309	
10^{-4}	115	104	387	126
$2 \cdot 10^{-4}$	158			
10^{-3}	305			145

$N(CH_3)_4Cl$, $N(C_2H_5)_4Cl$, $N(C_3H_7)_4Cl$, полученные Фрумкиным⁵, и наши кривые ζ_2 , $\lg C$ для $N(C_4H_9)_4Cl$ и $N(C_5H_{11})_4Cl$. Сравнение этих кривых

показывает, что отношение концентраций, соответствующих тому же значению ϵ для двух последовательных членов гомологического ряда, значительно больше, чем в случаях ζ , и достигает 20.

Из приведенных данных видно также, что при низких концентрациях $N(C_4H_9)_4Cl$ и $N(C_5H_{11})_4Cl$ величины ϵ и ζ не очень различны и только при более высоких концентрациях ζ заметно отстает от ϵ . Из этого можно сделать вывод, что в разбавленных рас-

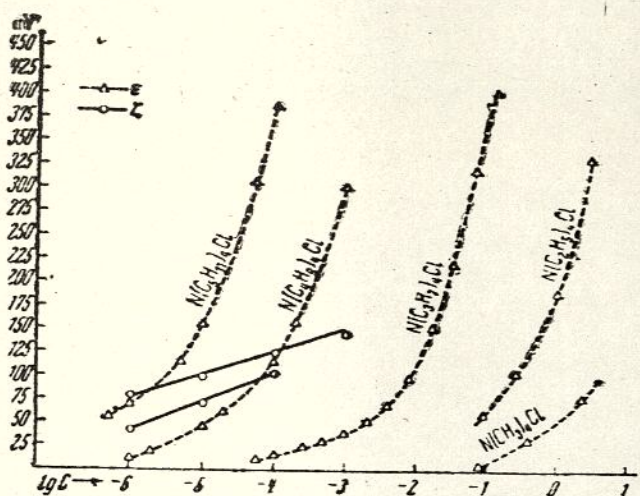


Рис. 5.

творках капиллярно-активных органических солей значительная часть полного скачка потенциала ϵ лежит в диффузном двойном слое. То обстоятельство, что кривая ζ , $\lg C$ в растворе $N(C_4H_9)_4Cl$ лежит при

концентрациях ниже 10^{-4} выше кривой ϵ в том же растворе, т. е. что при определенных концентрациях измеренный электрокинетический потенциал оказался больше полного скачка потенциала, следует отнести за счет недостаточной точности измерений электрофоретической скорости пузырьков в разбавленных растворах и в чистой воде. Погрешности в определении η являются следствием трудности измерения незначительных смещений пузырька за первую секунду и, кроме того, в чистой воде следствием трудностей, связанных с электролитическим выделением пузырьков газа. Величина ϵ чрезвычайно зависит от степени чистоты тетразамещенных солей и, в частности, от примесей соединений с неионизирующейся молекулой, как, например, аминов и спиртов, не влияющих заметно на ζ -потенциал.

Соль с капиллярно-активным анионом (пальмитат натрия) также сильно влияет на заряд пузырька. Так как в этом случае адсорбируются на границе раствор/газ анионы $C_{16}H_{31}O_2^-$, накапливаясь в жидкой пленке, ограничивающей пузырек и передвигающейся с ним при катафорезе, то его заряд имеет отрицательный знак. Влияние аниона $C_{16}H_{31}O_2^-$ на заряд пузырька очень значительно, и приводит к росту ζ -потенциала до 113 mV при концентрации $1,2 \cdot 10^{-4}$ M.

Кроме того, в отличие от растворов тетразамещенных солей сильно возрастает по сравнению с чистой водой ζ -потенциал на границе жидкость/стекло. Его величина мало меняется в пределах концентрации от $1,2 \cdot 10^{-6}$ до $1,2 \cdot 10^{-4}$ M и равна приблизительно — 100 mV.

Таким образом результаты измерений электрофоретической скорости газовых пузырьков приводят к выводу, что капиллярно-активные органические электролиты влияют на электрокинетический потенциал.

В предыдущей статье указывалось, что недостаточная точность разработанного нами метода не позволяет окончательно решить вопроса о величине ζ -потенциала в чистой воде и в растворах неорганических солей. В растворах органических солей недостатки метода не столь существенно влияют на результаты измерений, так как поправка на электроосмос имеет независимую от концентрации величину. В частности, перезарядка пузырька в присутствии тетразамещенных солей совершенно бесспорна, ибо на границе стекло/раствор перезарядки нет.

Выводы

1. Были проведены измерения электрофоретической скорости газовых пузырьков в растворах капиллярно-активных органических электролитов при помощи метода, описанного в части I.
2. В растворах тетразамещенных аммониевых солей $N(C_4H_9)_4Cl$ и $N(C_5H_{11})_4Cl$ при концентрациях больше 10^{-6} M пузырек имеет положительный заряд. Эти соли не влияют на электрокинетический потенциал на границе стекло/раствор.
3. Величина ζ -потенциала в этих растворах растет с концентрацией. Зависимость электрофоретической подвижности η пузырька, а следовательно, и ζ от $\lg C$ приблизительно линейна. Отношение концентраций $N(C_4H_9)_4Cl$ и $N(C_5H_{11})_4Cl$, соответствующих одинаковым эффектам, постоянно и равно 9.
4. Сравнение с полным скачком потенциала в тех же системах приводит к выводу, что при концентрациях ниже 10^{-4} M значительная часть полного скачка потенциала лежит в диффузном двойном слое.

5. Пальмитат натрия $C_{16}H_{31}O_2Na$ придает пузырьку отрицательный заряд, который растет с концентрацией. Одновременно сильно возрастает ζ -потенциал на границе жидкость/стекло. Его величина остается постоянной в пределах концентраций $1,2 \cdot 10^{-6} - 1,2 \cdot 10^{-4} M$ и равен приблизительно $-100 mV$.

Исследование катафоретической скорости газовых пузырьков было поставлено по предложению А. Н. Фрумкина. Мы пользуемся случаем выразить ему здесь нашу искреннюю благодарность за ценные советы во время нашей работы.

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

Поступило в редакцию
11 апреля 1938 г.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Бах и А. Гильман, Журнал физич. химии, 12, 161, 1938.
2. Mac Taggart, Phil. Mag., 28, 367, 1914.
3. Неопубликованные данные.
4. А. Н. Фрумкин, Сборник работ института им. Карпова, № 3, 3, 1924; Z. physik. Chem., 111, 190, 1924.
5. Л. с. 4 и неопубликованные данные.