ПОТЕНЦИАЛЫ ПАДАЮЩИХ КАПЕЛЬ

И. Багоцкая и А. Фрумкин

По теории, развитой Фрумкиным и Левичем [1,2], скорость падения капли ртути с радиусом a в вязкой среде должна зависеть от электропроводности среды и заряда капли согласно соотношению:

$$U=\frac{2}{g}\,\frac{(\rho-\rho')\,ga^2}{\mu}\,\frac{3\mu+3\mu'+\varepsilon^2\varkappa^{-1}}{2\mu+3\mu'+\varepsilon^2\varkappa^{-1}}, \qquad (1)$$

где μ и μ' — вязкости среды и ртути, ε — заряд единицы поверхности ртути, $\varkappa$ — электропроводность среды, ρ' и ρ — плотности среды и ртути, g — ускорение силы тяжести. Зависимость эта проистекает из влияния заряда на тангенциальное движение поверхности. При тангенциальном движении происходит увлечение зарядов двойного слоя, плотность которого уменьшается у передней части и возрастает у задней, вследствие чего возникает разность потенциалов между передним и задним концом капли, тормозящая тангенциальное движение. Эта разность потенциалов непрерывно выравнивается благодаря электропроводности среды. Зависимость между скоростью тангенциального движения поверхности у экватора капли V и скоростью падения U определяется соотношением:

$$V=\frac{1}{3}\,\frac{(\rho-\rho')\,ga^2}{2\mu+3\mu'+\varepsilon^2\varkappa^{-1}}=\frac{3U\mu}{2\,(3\mu+3\mu'+\varepsilon^2\varkappa^{-1})}. \qquad (2)$$

Появление члена $\varepsilon^2\varkappa^{-1}$ в знаменателе выражает указанный эффект торможения электрическим полем. При $\frac{\varepsilon^2}{3\varkappa}\gg\mu+\mu'$ $V\sim 0$ и $U=U_s$, где U_s — скорость падения по формуле Стокса, т. е. капля падает как твердая. При $\varepsilon=0$ V достигает максимального значения, равного $\frac{U\mu}{2\,(\mu+\mu')}$, и $U=U_s\frac{3\mu+3\mu'}{2\mu+3\mu'}$. Теория предполагает, что каплю можно рассматривать как идеально поляризуемую, т. е. что на поверхности ее не может происходить ни образования, ни разряда ионов и что возникающие вследствие движения изменения в распределении зарядов относительно малы. Вытекающая из этой теории зависимость $\frac{U}{U_s}$ от ε и $\varkappa$ была подтверждена нами на опыте [3]. Теория позволяет также определить величину поля, возникающего в жидкости при падении капли, из значений U, ε и $\varkappa$. Соответствующие математические выражения были даны в работах Фрумкина и Левича [1,2]. Мы здесь придадим им несколько иную форму, которая позволяет нагляднее представить их физический смысл. Распределение потенциала φ в среде, в которой происходит падение капли с радиусом a, выражается формулой [1]:

$$\varphi=\frac{\varepsilon\,(\rho-\rho')\,ga^4}{3\varkappa(2\mu+3\mu'+\varepsilon^2\varkappa^{-1})}\,\frac{\cos\theta}{r^2}, \qquad (3)$$

где r — расстояние от центра капли и θ — угол между радиусом-вектором и направлением падения. При этом величина φ на большом расстоянии от капли полагается равной нулю. Внутри капли из-за металлической проводимости $\varphi_i = \text{const}$. Согласно (1) и (2), уравнение (3) можно представить в следующем виде:

$$\varphi = \frac{\varepsilon V a^2}{\varkappa} \frac{\cos\theta}{r^2}. \tag{4}$$

У поверхности капли

$$\varphi_a = \frac{\varepsilon V}{\varkappa} \cos\theta. \tag{5}$$

Уравнение (4) выражает поле диполя, который находится в центре капли и момент которого, направленный вертикально положительным концом вниз, равен

$$M = \frac{Ka^3 V\varepsilon}{\varkappa}, \tag{6}$$

где K — диэлектрическая постоянная среды. Величина этого дипольного момента M, полученная таким образом из выведенных ранее уравнений электрического поля капли, может быть найдена и из следующих элементарных соображений, если только принять, что зависимость тангенциальной скорости от угла θ выражается сотношением

$$V_\theta = V \sin\theta$$

и что электрическое поле в жидкости можно рассматривать как поле вертикального диполя, т. е. что

$$\varphi = \frac{M\cos\theta}{Kr^2}.$$

Найдем сначала, как возрастал бы дипольный момент капли в единицу времени благодаря конвективному переносу зарядов, если бы не происходило выравнивания возникающих разностей потенциалов из-за электропроводности среды. Через сечение поверхности капли, определяемое условием $\theta = \text{const}$, проходит в единицу времени количество электричества, равное

$$2\pi a \sin\theta V_\theta \varepsilon = 2\pi a V \sin^2\theta\varepsilon,$$

во внутренней обкладке двойного слоя и такое же количество с обратным знаком во внешней обкладке. В шаровом слое, ограниченном значениями углов θ и $\theta + d\theta$, количество зарядов двойного электрического слоя в единицу времени увеличивается, следовательно, на

$$-\frac{\partial}{\partial\theta}(2\pi a V\varepsilon \sin^2\theta)\,d\theta = -4\pi a V\varepsilon \sin\theta\cos\theta d\theta. \tag{7}$$

Вследствие наличия падения потенциала в растворе наряду с зарядами двойного слоя на поверхности капли имеется и некоторое число свободных зарядов. Обозначим плотность их через ε'. Между ε' и $\Delta\varepsilon$, благодаря отклонению плотности зарядов двойного слоя от ее среднего равновесного значения, существует простое соотношение. Действительно,

$$\varepsilon = C(\varphi_i - \varphi_a) = \text{const} - \frac{MC\cos\theta}{Ka^2},$$

$$\Delta\varepsilon = -\frac{MC\cos\theta}{Ka^2}, \tag{8}$$

где C — емкость двойного слоя. Далее

$$\varepsilon' = -\frac{K}{4\pi}\left(\frac{\partial\varphi}{\partial r}\right)_{r=a} = \frac{M\cos\theta}{2\pi a^3}. \tag{9}$$

Из (8) и (9) следует:

$$\varepsilon' = -\frac{K}{2\pi aC}\Delta\varepsilon. \tag{10}$$

Увеличение количества свободных зарядов на поверхности капли в пределах, определяемых углами θ и $\theta+d\theta$, в единицу времени составляет, согласно (7) и (10),

$$\frac{K}{2\pi aC}\cdot 4\pi a V\varepsilon\sin\theta\cos\theta\, d\theta = \frac{2K}{C}V\varepsilon\sin\theta\cos\theta d\theta. \tag{11}$$

Заряды, появляющиеся в двойном слое, вызывают увеличение направленного вертикально вниз дипольного момента капли на величину

$$4\pi a V\varepsilon\sin\theta\cos d\theta\cdot d\cos\theta = 4\pi da V\varepsilon\sin\theta\cos^2\theta d\theta =$$

$$= \frac{aK}{C}V\varepsilon\sin\theta\cos^2\theta d\theta, \tag{12}$$

где d — толщина двойного слоя.

Подобным же образом появление новых свободных зарядов приводит к возрастанию дипольного момента, согласно (11), на

$$\frac{2K}{C}V\varepsilon\sin\theta\cos\theta d\theta\cdot a\cos\theta = \frac{2aK}{C}V\varepsilon\sin\theta\cos^2\theta\, d\theta. \tag{13}$$

Суммируя выражения (11) и (13) и интегрируя по всей поверхности капли, мы получаем для величины возрастания дипольного момента в единицу времени в отсутствии электропроводности среды

$$\frac{3aK}{C}V\varepsilon\int_0^{\pi}\sin\theta\cos^2\theta\, d\theta = \frac{2aK}{C}V\varepsilon. \tag{14}$$

Благодаря наличию электропроводности, на внешнюю обкладку двойного слоя капли течет ток, плотность которого j равна, считая положительным направлением тока, текущего на каплю,

$$j = \varkappa\left(\frac{\partial\varphi}{dr}\right)_{r=a} = -\frac{2\varkappa M\cos\theta}{Ka^3}. \tag{15}$$

Из (8) следует, что плотность зарядов внешней обкладки двойного слоя отличается от своего равновесного значения на величину $-\Delta\varepsilon$, равную

$$-\Delta\varepsilon = \frac{MC\cos\theta}{Ka^2}.$$

Из сопоставления (8) и (15) следует, что в случае прекращения движения вызванное конвективным переносом нарушение равномерности распределения зарядов должно убывать до величины, равной $1/l$, от своего первоначального значения за время τ:

$$\tau = -\frac{\Delta\varepsilon}{j} = \frac{Ca}{2\varkappa}. \tag{16}$$

Величина τ выражает, таким образом, время релаксации электрического поля капли. Для того чтобы получить величину стационарного дипольного момента M, нужно помножить полученное выше значение возрастания величины M в отсутствии электропроводности на время релаксации τ.

Из уравнений (14) и (16) следует, таким образом:

$$M=\frac{2aK}{C}\ V\varepsilon\cdot\frac{1}{2}\frac{Ca}{\varkappa}=\frac{Ka^2V\varepsilon}{\varkappa},$$

в согласии с результатами развитой ранее теории. Из (5) следует, что между передним и задним концом капли существует разность потенциалов

$$\Delta\Phi=\frac{2\varepsilon V}{\varkappa}=\frac{2M}{Ka^2}=\frac{2}{3}\ \frac{\varepsilon(\rho-\rho')ga^2}{\varkappa(2\mu+3\mu'+\varepsilon^2\varkappa^{-1})}. \tag{17}$$

Величиной, доступной измерению, является разность потенциалов между различными точками трубки, в которой происходит падение капли (потенциал падающих капель). Обозначим через E изменение потенциала на единицу длины трубки. Предположим далее, что капли падают одна за другой по одной вертикали, и обозначим через N число капель, которые одновременно приходятся на единицу длины трубки, через S и s — площадь сечений трубки и капли. Тогда, очевидно,

$$E=\frac{4\pi}{K}\ \frac{NM}{S}=\frac{4\pi a^2\varepsilon V}{\varkappa S}N=2N\Delta\Phi\ \frac{s}{S}\ ; \tag{18}$$

$4\pi a^2\varepsilon$ выражает полный заряд внутренней обкладки капли ε. Наконец, из (15) для тока, который течет во внешней цепи при коротком замыкании столба жидкости, получается:

$$I_0=E\varkappa S=4\pi a^2\varepsilon VN \tag{19}$$

Выражение (19) по порядку величины может быть получено на основании следующего элементарного расчета. Движение поверхности переносит в единицу времени через экваториальное сечение капли количество электричества, равное $2\pi a\varepsilon V$, на расстояние порядка $2a$, что эквивалентно току, равному $4\pi a^2\varepsilon V$ или для N капель, $4\pi a^2\varepsilon VN$. Это рассуждение, конечно, не может дать величину численного коэффициента, который может быть найден только путем более сложных расчетов.

Уравнение (18) можно еще представить в следующем виде, удобном для опытной проверки. Обозначим через E_{12} разность потенциалов в столбе между двумя точками, находящимися на расстоянии l. Тогда, принимая во внимание (2):

$$E_{12}=\frac{4\pi a^2\varepsilon V}{\varkappa S}Nl=\frac{6\pi a^2U\mu\varepsilon Nl}{\varkappa S(3\mu+3\mu'+\varepsilon^2\varkappa^{-1})}. \tag{20}$$

Предположим, что капли падают одна за другой и промежуток времени между образованием двух капель (время капания) равен t_0. Тогда $UN=\frac{1}{t_0}$ и, следовательно:

$$E_{12}=\frac{6\pi a^2\mu\varepsilon l}{\varkappa St_0(3\mu+3\mu'+\varepsilon^2\varkappa^{-1})}=\frac{6a^2\mu\varepsilon l}{\varkappa R^2t_0(3\mu+3\mu'+\varepsilon\varkappa^{-1})}, \tag{21}$$

где R — радиус трубки, в которой происходит падение капель.

Фрумкиным и Ливичем [1] была уже сделана попытка проверить выведенные здесь соотношения на основании измерений токов, возникающих в водных растворах при падении капель ртути (Н. Бах [4]). Однако опыты Н. Бах проводились в таких условиях, когда величину ε даже приблизительно нельзя было считать постоянной, и, кроме того, величина эта непосредственно не измерялась на опыте. Поэтому, несмотря на приблизительное совпадение вычисленных и наблюденных значений I_0, проверку эту нельзя считать достаточно надежной.

В настоящей работе выведенные соотношения были подвергнуты проверке в условиях, по возможности соответствующих предположениям, положенным в основу развитой теории. Так как гидродинамическая теория была развита в предположении, что число Рейнольдса при падении капель было меньше единицы, то в качестве среды и в этой работе, как и в работе Багоцкой и Фрумкина [3], были использованы растворы электролитов в глицерине. Так как вязкость ртути мала по сравнению с вязкостью глицерина, то величиной μ' можно пренебречь по сравнению с μ, и (21) приобретает, таким образом, следующий вид:

$$E_{12}=\frac{6a^2\mu\varepsilon l}{\varkappa R^2 t_0 (3\mu+\varepsilon^2\varkappa^{-1})}. \qquad (21a)$$

Измерения проводились в приборе, изображенном на рис. 1. Под давлением ртутного столба около 25 см ртуть вытекала из капилляра каплями с радиусом 0,60—0,65 мм в раствор электролита в глицерине, содержавшем небольшое количество воды (1—2%). Период капания равнялся примерно 0,4 сек., вязкость применявшихся растворов при 20° 8—14 пуаз, скорость падения капель около 1,0—1,2 см/сек. Перед выполнением измерения подогретый (для понижения вязкости) до 50—60° раствор в течение 6 часов насыщался в боковом сосуде *B* электролитическим водородом, очищенным от кислорода над Pd и высушенным над $CaCl_2$. Кроме того, водород пропускался через раствор около суток при комнатной температуре. Тщательное освобождение раствора от кислорода необходимо для того, чтобы при падении капля не меняла первоначально сообщенного ей заряда. Очищенный от кислорода раствор передавливался давлением водорода в сосуд для измерения *A*, представляющий вертикальную трубку радиусом 0,76 см, предварительно наполненный водородом. Растворы готовились из химически чистого глицерина, который не подвергался дальнейшей очистке. Электролитом служил дважды перекристаллизованный и прокаленный бромистый калий. Растворы готовились непосредственно в сосуде *B*. Для измерения потенциала, возникающего при падении капель, служили бромсеребряные электроды *1*, *2*, *3*, которые готовились электролитическим

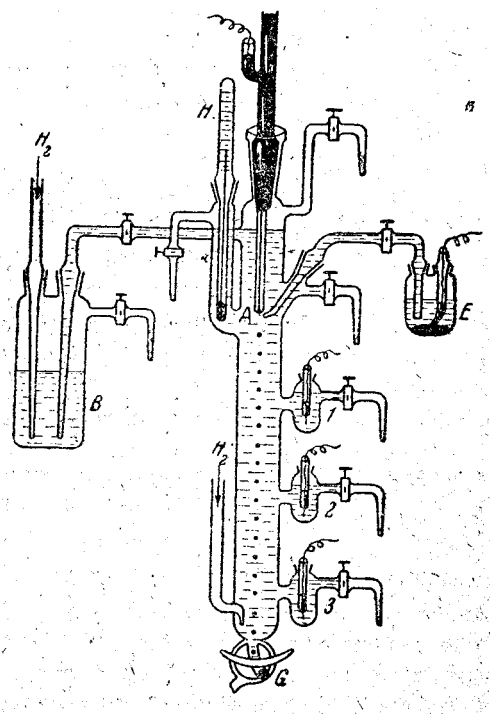


Рис. 1. Прибор для определения потенциала падающих капель

осаждением серебра на платиновой проволочке с последующей анодной поляризацией в растворе KBr. Расстояние между электродами *1* и *2* составляло 4,0 см, а между *2* и *3*—5,7 см. Для сообщения каплям определенного заряда в цепь, состоящую из вспомогательного электрода E, раствора и растущей капли, включался внешний источник э. д. с. Вспомогательным электродом обычно служила ртуть в том же растворе. Величина ε рассчитывалась из уравнения $i = \varepsilon A$, где i — средний ток заряжения, определявшийся чувствительным гальванометром, а A — величина поверхности капель, образующихся в единицу времени. Последняя рассчитывалась из радиуса капель и периода капания. Радиус капель при данных условиях капания находился из их веса. Для этого капли собирались в нижней части трубки A и затем выводились из нее поворотом крана G. Радиус капель несколько менялся в течение одной серии измерений в зависимости от величины ε. Вычисление заряда и потенциала падения капель производилось со значением радиуса, найденным на опыте при данных условиях. Температура раствора измерялась термометром H, погруженным в раствор. Так как

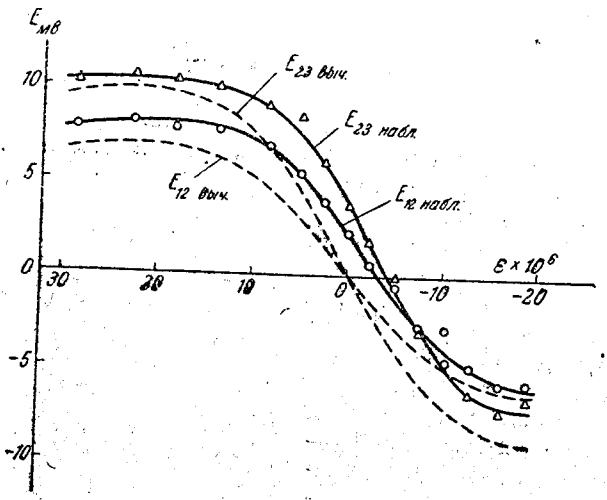


Рис. 2. Зависимость потенциала падающих капель E_{12} и E_{23} от плотности зарядов ε в 1 N растворе KBr в глицерине

— — — теоретические кривые; $\mu = 7{,}8$; $\varkappa = 2{,}1 \cdot 10^{-4}$;
○ ○ ○ — наблюд. значения E_{12}; △ △ △ — наблюд. значения E_{23}.

она несколько изменялась в течение одной серии измерений (в пределах 0,5°), то вязкость и электропроводность раствора определялись обычными методами для нескольких близких температур, и значения, соответствующие условиям опыта, которые использовались затем при вычислениях, определялись интерполяцией. Разность потенциалов между бром-серебряными электродами измерялась катодным вольтметром с чувствительностью около 1 mV на одно деление шкалы. Так как внутреннее сопротивление всей системы было очень велико, то установка тщательно изолировалась парафиновыми подставками и защищалась от внешних электрических влияний заземленной металлической сеткой. Так как потенциалы бром-серебряных электродов отличались между собой, а также несколько изменялись во времени, то величины E_{12} и E_{23} определялись по сдвигу разности потенциалов между электродами *2* и *1* или *3* и *2* во время капания ртути по сравнению с тем значением, которое наблюдалось после прекращения капания.

На рис. 2, 3 и 4 приведены кривые, выражающие наблюденную зависимость величин E_{12} и E_{23} от плотности заряда капли ε (сплош-

ные кривые), а также кривые, вычисленные по (21а) при различных значениях $\varkappa$ (пунктирные кривые). Величина ε при этом изменялась в пределах от $30—40\cdot10^{-6}$ до $16\cdot10^{-6}$ кул/см². При более отрицательных значениях ε правильность капания нарушалась. Как видно, согласие между опытными и теоретическими значениями можно считать вполне удовлетворительным, в особенности принимая во внимание, что теоретическая формула не содержит никаких произвольных постоянных. Расхождение несколько увеличивается в случае самых малых значений $\varkappa$, к чему мы еще вернемся. В соответствии с уравнением (21а) величина E_{23} всегда превышала E_{12}, так как расстояние между электродами *3* и *2* было больше расстояния между электродами *2* и *1* в отношении

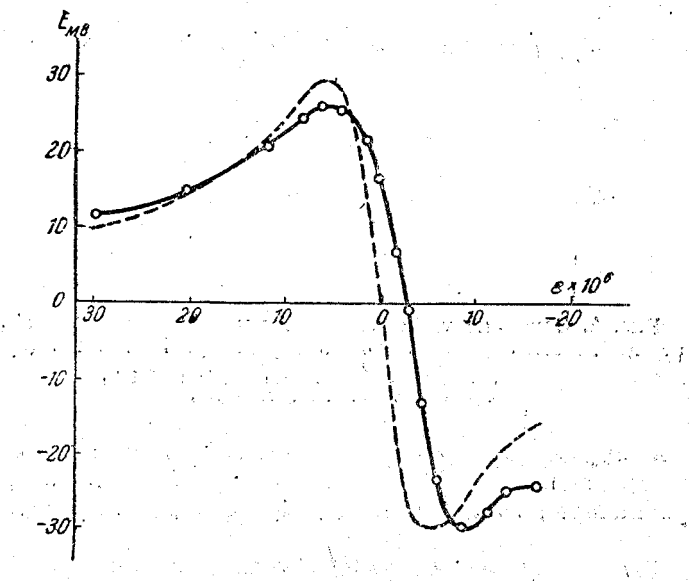


Рис. 3. Зависимость потенциала падающих капель E_{12} от плотности зарядов ε в 0,03 N растворе KBr в глицерине

— — — теоретическая кривая; $\mu=9{,}0$; $\varkappa=1{,}1\cdot10^{-5}$;
○ ○ ○ — наблюд. значения E_{12}.

1,42. В соответствии с уравнением (21а) величина E возрастает при уменьшении $\varkappa$; при увеличении абсолютного значения ε E возрастает, проходит через максимум и затем уменьшается. Максимальное значение E по (21а), если считать t_0 и a не зависящими от ε, лежит при $\varepsilon=(3\mu\varkappa)^{1/2}$. Появление максимума хорошо видно на опытных $E_1\varepsilon$-кривых, если электропроводность раствора достаточно мала.

Между опытными и теоретическими кривыми существуют, однако, некоторые отличия. В первую очередь опытные значения во всех случаях проходят через нуль не при $\varepsilon=0$, как того требует теория, а при небольших отрицательных значениях ε и в соответствии с этим наблюденные $E_1\varepsilon$-кривые несколько сдвинуты по сравнению с теоретическими в сторону отрицательных ε. Аналогичный сдвиг уже наблюдался нами при измерении зависимости скорости падения капель от их заряда [3]. В этой работе было высказано предположение, что сдвиг вызван присутствием в растворе неустраненных следов кислорода или других деполяризаторов (например ионов ртути), которые несколько смещают заряд капли во время ее падения в положительную сторону. В соответствии с этим, для того чтобы получить нулевое значение ε на середине расстояния между электродами, что, очевидно, должно соответствовать измеренному нулевому значению E, необходимо предварительно сообщить капле некоторый отрицательный заряд. Объяснение это нахо-

дит свое подтверждение в том обстоятельстве, что сдвиг экспериментальной кривой относительно теоретической больше в случае E_{23}-кри-

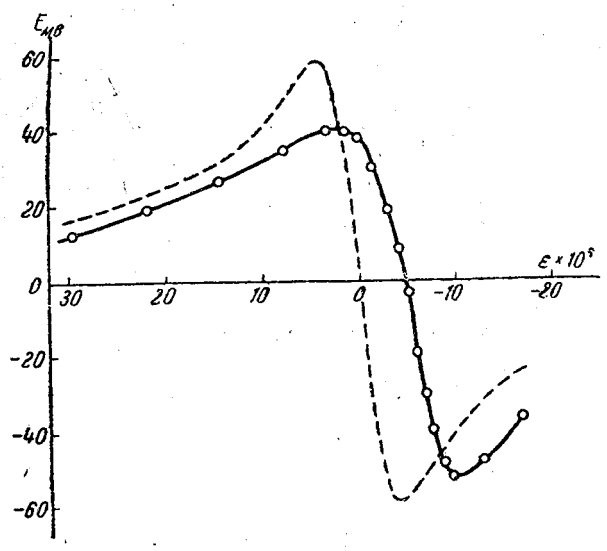


Рис. 4. Зависимость потенциала падающих капель E_{12} от плотности зарядов ε в 0,015 N растворе KBr в глицерине

— — — теоретическая кривая; $\mu = 13{,}5$; $\varkappa = 4{,}1 \cdot 10^{-6}$;
O O O — наблюд. значения E_{12}.

вых, чем в случае E_{12}-кривых (рис. 2). Так как в первом случае каплям пришлось пройти более длинный путь, чем во втором, то изменение первоначального заряда под действием деполяризатора, диффун-

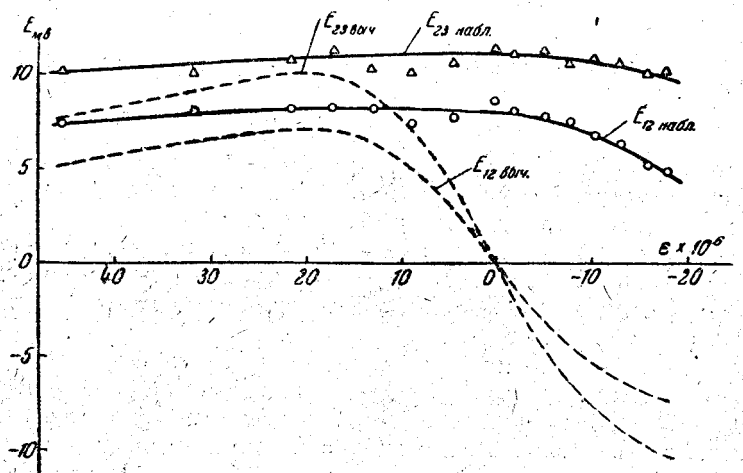


Рис. 5. Зависимость потенциала падающих капель E_{12} и E_{23} от плотности зарядов ε в 1 N растворе KBr в глицерине при неполном удалении кислорода;

— — — теоретические кривые; $\mu = 8{,}3$; $\varkappa = 1{,}9 \cdot 10^{-4}$;
O O O — наблюд. значения E_{12}; Δ Δ Δ — наблюд. значения E_{23}

дирующего из раствора к поверхности капли, должно было быть большим *. Влияние изменения заряда во время роста и падения капли

* Количественные соотношения, однако, остаются в этом случае не совсем ясными. Действительно, расстояние от конца капилляра до середины пути между

на величину потенциалов падения капель выступает гораздо сильнее при менее совершенной очистке раствора от кислорода. На рис. 5 приведены кривые, полученные после очистки от кислорода, которая ограничивалась пропусканием водорода через глицерин в течение $1^1/_2$ час. при комнатной температуре. Как видно, в этом случае изменение начального значения ε почти не влияет на величину E, и только при очень больших начальных отрицательных ε наблюдается некоторое уменьшение E. Очевидно, что заряд капли независимо от своего первоначального значения под действием растворенного кислорода приближается к некоторому определенному положительному значению. Сравнение опытных и теоретических кривых показывает, что, помимо деполяризующего действия остатков кислорода, существует еще один источник расхождения между теорией и опытом, который заметнее проявляется в более разбавленных растворах. Как видно из рис. 4, при достаточно малых значениях $\varkappa$ максимальные наблюденные значения E оказываются заметно ниже теоретических, что особенно сказывается на положительной ветви кривой. Причина этого расхождения делается ясной, если с помощью (18) вычислить значения $\Delta\Phi$—разности потенциалов между передним и задним концом капли, которые соответствуют максимальным наблюденным значениям E в растворах различной электропроводности.

Таблица 1

Максимальные значения $\Delta\Phi$ в растворах различной электропроводности

$\varkappa$	μ	E_{12} набл. максимальные положительные значения в V	Nl	$\Delta\Phi$ в V
$1{,}99\cdot10^{-4}$	7,9	0,003	6,4	0,10
$1{,}06\cdot10^{-5}$	9,3	0,025	7,5	0,27
$4{,}15\cdot10^{-6}$	13,1	0,040	8,0	0,36

Как видно из таблицы, значения $\Delta\Phi$ очень велики и в разбавленных растворах по меньшей мере сравнимы со значением скачка потенциала в двойном слое капли, соответствующим равномерному распределению заряда. Последний, вообще говоря, не подвергался измерению в наших опытах, но может быть оценен из значений ε и емкости двойного слоя. Так, в растворе с $\varkappa=4{,}2\cdot10^{-6}$ опытное максимальное значение E_{12} соответствовало положительному ε, равному $7{,}5\cdot10^{-6}$ (найдено с учетом изменения ε во время падения капли, т. е. полагая $\varepsilon=0$ при $E_{12}=0$), откуда, принимая емкость двойного слоя равной $30\cdot10^{-6}$, находим $\varphi_l-\varphi_a=0{,}25$. Таким образом, в разбавленных растворах изменение распределения потенциалов, вызванное тангенциальным движением поверхности, настолько велико, что оно полностью искажает первона-

электродами *3* и *2* составило 8,8 см, а до середины пути между электродам *1* и *2*—4 см. Таким образом, отношение сдвигов нулевых значений E_{23} и E_{12}, по сравнению с точкой $\varepsilon=0$, должно было составлять 2,2. На опыте среднее из четырех серий измерений дало, однако, значение 1,4. Это расхождение можно объяснить только тем, что значительная часть изменения заряда происходит во время роста капли. Расчет показывает, что, если бы концентрация деполяризатора во всех частях системы была одинакова, изменением заряда во время роста капли можно было бы пренебречь. Возможно, что концентрация деполяризатора вблизи конца капилляра, вследствие близости электрода E, была выше, чем на дальнейшем пути падения капли.

чальное распределение зарядов. У переднего конца капли плотность заряда в этих условиях, независимо от своего первоначального значения, должна приближаться к нулю, а у заднего конца может возрасти до таких значений, при которых (в случае положительных ε) начнется процесс ионизации ртути. Дальнейшее разбавление раствора поэтому не может привести к существенному увеличению величин $\Delta\Phi$ и E.

Если исходить не из опытных, а из теоретических значений $\Delta\Phi$, то пределы количественной применимости теории могут быть установлены следующим образом: как уже было указано, для того чтобы теория могла быть строго применима, необходимо, чтобы изменение скачка потенциала было мало по сравнению с его первоначальным значением, т. е.

$$\frac{1}{2}\Delta\Phi < \frac{\varepsilon}{C},$$

откуда

$$\frac{\varepsilon V}{\varkappa} < \frac{\varepsilon}{C}$$

и

$$\varkappa > VC. \tag{22}$$

Наибольший интерес представляет случай, когда $\Delta\Phi$ достигает своего максимального значения. Из (17) следует, что максимальное значение $\Delta\Phi$ соответствует значению $\varepsilon = (2\mu\varkappa)^{1/2}$ и значению $V = \frac{3}{8}U_s$. Если принять $U_s \sim 1$ и $C \sim 30 \cdot 10^{-6}$, то из условия (22) получается

$$\varkappa > 10^{-5}.$$

Таким образом, наши измерения были доведены до значений, которые уже лежат ниже предела строгой применимости теории для капель данного размера.

Согласие развитой теории с результатами измерения потенциалов падающих капель приводит к следующему интересному выводу. Математические соотношения теории выведены в предположении, что растяжение или сжатие влияют на разность потенциалов в двойном слое только в той мере, в которой они изменяют плотность заряда ε. Это предположение справедливо только, если время релаксации двойного слоя мало по сравнению с вычисленным выше временем релаксации электрического поля капли в целом (16):

$$\tau = \frac{1}{2}\frac{Ca}{\varkappa}.$$

При $C \sim 3 \cdot 10^{-5}$, $a \sim 6 \cdot 10^{-2}$ и $\varkappa \sim 4 \cdot 10^{-4}$ $\tau \sim 2 \cdot 10^{-3}$. Таким образом, из наших опытов следует, что для глицериновых растворов время релаксации двойного слоя меньше $2 \cdot 10^{-3}$. В случае водных растворов, для которых, однако, измерения равной степени надежности пока отсутствуют, аналогичный способ расчета привел бы к верхнему пределу для времени релаксации двойного слоя порядка 10^{-5} или даже ниже.

Представляет интерес сопоставить наблюденные здесь значения потенциалов падения капель со значениями потенциалов, которые должны возникнуть в аналогичных условиях при падении твердых

частиц (эффект Дорна). Математическое выражение для этого случая было выведено Смолуховским [5]. В наших обозначениях оно гласит:

$$E = \frac{K(\varphi_i - \varphi_a)}{3\mu\varkappa S}(\rho - \rho')\, g a^3 N. \qquad (23)$$

Величина $\varphi_i - \varphi_a$ здесь играет роль обычного ζ-потенциала коллоидной химии. Полагая $\varphi_i - \varphi_a = 0{,}1$ V и $\varkappa = 4 \cdot 10^{-6}$ ом$^{-1}\cdot$см$^{-1}$, мы получили бы в условиях наших опытов по формуле Смолуховского

$$E \sim 10^{-7} \text{ V/см},$$

между тем, как наблюденные значения E составляли 10^{-2} V/см, т. е. превышали величины, вычисленные для твердых шариков, в 10^5 раз. В растворах более высокой электропроводности различие будет еще значительнее.

ВЫВОДЫ

Было показано, что при падении капель ртути в вязкой среде, благодаря тангенциальному движению поверхности, переносящему заряды двойного слоя от нижнего конца капли к верхнему, возникают разности потенциалов между концами капли. В случае капель с радиусом, равным 0,6 мм, вязкости, равной 13, и электропроводности раствора, равной $4 \cdot 10^{-6}$, значение разности потенциалов между нижним и верхним концом капли доходит до 0,4 V. Измерение разностей потенциалов между различными точками столба жидкости, в котором происходит падение капли, количественно подтвердило правильность выражений для потенциалов падающих капель, выведенных Фрумкиным и Левичем. В согласии с теорией, при увеличении плотности заряда абсолютное значение потенциала падающих капель сначала возрастает, достигает максимума и затем падает. Из результатов этих измерений вытекает также, что время релаксации двойного электрического слоя на границе ртуть — раствор KBr в глицерине меньше $2 \cdot 10^{-3}$ сек.

Институт физической химии
АН СССР
Москва

Поступила
17.VI. 1947

ЛИТЕРАТУРА

1. Фрумкин и Левич, Acta Physicochimica URSS 2, 193, 1946; Фрумкин, Изв. АН, серия химическая, 223, 1945.
2. Левич, Журн. физ. химии 21, 689, 1947.
3. Багоцкая и Фрумкин, ДАН 55, 135, 1947.
4. Н. Бах, Acta Physicochimica URSS, 1, 27, 1934.
5. Smoluchowski в Graetz, Handbuch der Elektrizität und des Magnetismus, 2, 385, 1914.