

СКОРОСТЬ ПАДЕНИЯ КАПЕЛЬ РТУТИ В ВЯЗКОЙ СРЕДЕ

И. А. Багоцкая

В нашей первой работе [1] были изложены результаты измерений зависимости скорости ламинарного падения ртутных капель в растворе электролита в глицерине от плотности зарядов в двойном слое и электропроводности раствора. Опыты проводились с каплями, образующими при своем падении «частый» столб вдоль оси прибора. Измеряемая скорость падения была искажена, с одной стороны, влиянием стенок прибора и, с другой — гидродинамическим взаимодействием капель между собой. Влияние стенок учитывалось нами поправкой Факсена [2] с учетом значения α по Бонду [3]. Через α мы обозначали отношение скорости падения ртутной капли в вязкой среде к соответствующей ей стоксовой скорости. Гидродинамическое взаимодействие капель в столбе мы пытались учесть введением поправки

$$U' = U'' \left(1 - K_2 \frac{a}{d} \right),$$

где U' — скорость падения одиночной капли, U'' — скорость падения той же капли в столбе, a — радиус капли, d — расстояние между каплями и K_2 — коэффициент, определенный опытным путем. При $\alpha = 1$ K_2 оказалось равным 1,1. Для случая «жидких» капель, когда $\alpha \neq 1$, мы, по аналогии с поправкой на действие стенок, предполагали $K_2 = \frac{1,1}{\alpha}$.

Однако более поздние опыты, проведенные в растворах, в которых $\alpha \neq 1$, показали, что K_2 убывает с ростом $\frac{a}{d}$ быстрее, чем мы предполагали.

В связи с этим поправка на гидродинамическое взаимодействие капель в столбе была выражена нами через зависимость $\frac{U'}{U''}$ от отношения $\frac{a}{d}$

при трех средних значениях $\alpha_{\text{набл}} = 1,01, 1,23$ и $1,47$. Результаты измерений приведены на рис. 1. Из рисунка видно, что имеет место большой разброс точек, не позволяющий однозначно установить зависимость $\frac{U'}{U''}$

от $\frac{a}{d}$. Однако можно отметить, что с увеличением расстояния между кап-

лями, т. е. при уменьшении отношения $\frac{a}{d}$ ускоряющее действие столба

из капель на скорость падения их в нем уменьшается и, наконец, исчезает совсем. При значениях α , близких к 1,50, ускоряющее действие столба на скорость падения капель в нем в некотором интервале значений

$\frac{a}{d}$ переходит в торможение, т. е. скорость падения одиночной капли ста-

новится больше скорости падения в столбе, и лишь затем действие столба

исчезает. Такой ход поправки трудно объясним. Так как нам не удалось

с достаточной четкостью количественно установить поправку на гидродинамическое взаимодействие капель в столбе, то для выяснения зависимости

α от плотности зарядов на капле нами были проведены опыты с одиночными каплями. Измерения проводились в приборе, описанном в упомянутой

работе. Измерялась скорость падения капель, последовательно вытекаю-

щих в раствор с периодом в 1 сек. Вязкость раствора равнялась приблизительно 2,5 пуазам, радиус капель — 0,056 см, скорость падения 3—4,5 см/сек. Таким образом, капли следовали друг от друга на расстоянии 3—4,5 см, и скорость падения капли в таком «редком» столбе можно было практически отождествить со скоростью падения одиночной капли (справедливость этого допущения следует из рис. 1).

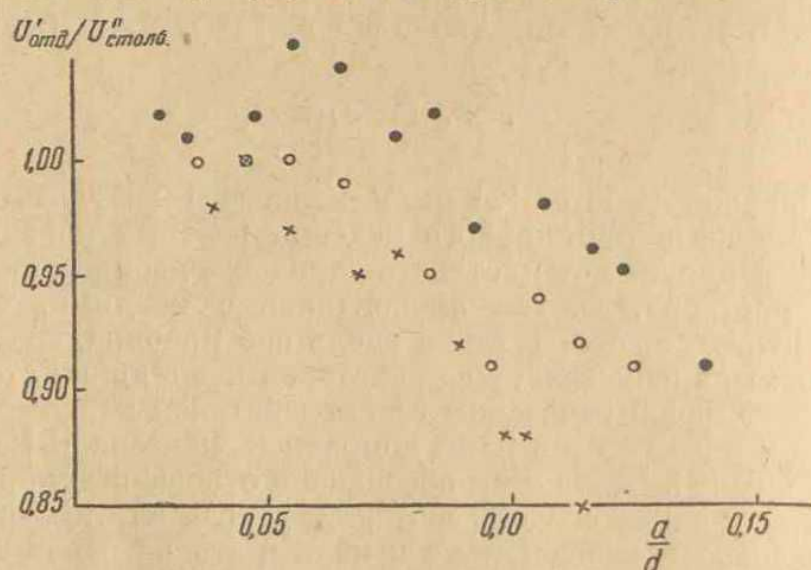


Рис. 1. Зависимость U'/U'' от a/d при различных значениях; $\times$ — относятся к $\alpha = 1,01$. $\circ$ — относятся к $\alpha = 1,23$ и $\bullet$ — относятся к $\alpha = 1,47$

Сила тока заряжения измерялась сильно демпфированным зеркальным гальванометром чувствительностью $4 \cdot 10^{-9}$ А на одно деление шкалы. Измерения проводились в растворе КВг в глицерине. Подготовка раствора, измерение радиуса капель и самой скорости падения их проводились методом, описанным в первой работе.

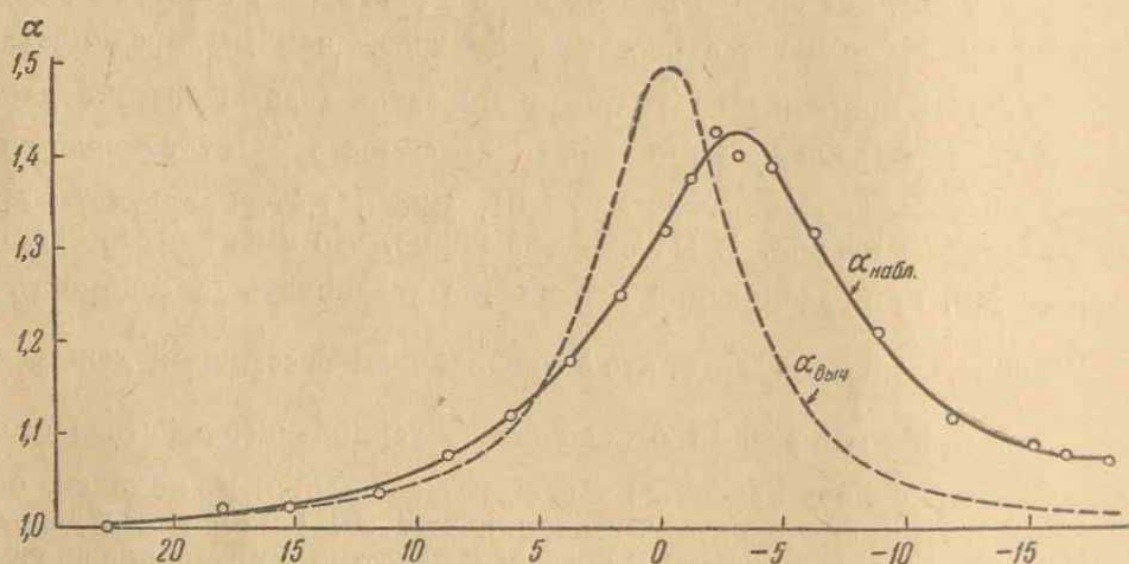


Рис. 2. Зависимость α от ϵ в 0,01 N КВг в глицерине; $\mu_{\text{средн}} = 2,49$, $\kappa_{\text{средн}} = 2,31 \cdot 10^{-5}$

Значения $\alpha_{\text{набл}}$ в зависимости от ϵ были измерены в растворах средней и хорошей проводимости. Результаты измерений приведены на рис. 2 и 3. Влияние стенок прибора учитывалось, как и прежде.

Полученные результаты близки к результатам, приведенным в предыдущей работе. В растворе средней проводимости $\alpha_{\text{набл}}$ меняется от 1,00

до 1,43; при увеличении абсолютной величины ϵ скорость падения капель приближается к стоксовой, а при малых зарядах — к значению, вытекающему из уравнения Адамара — Рыбчинского. В хорошо проводящем растворе диапазон изменения $\alpha_{\text{набл}}$ в том же интервале изменений зарядов

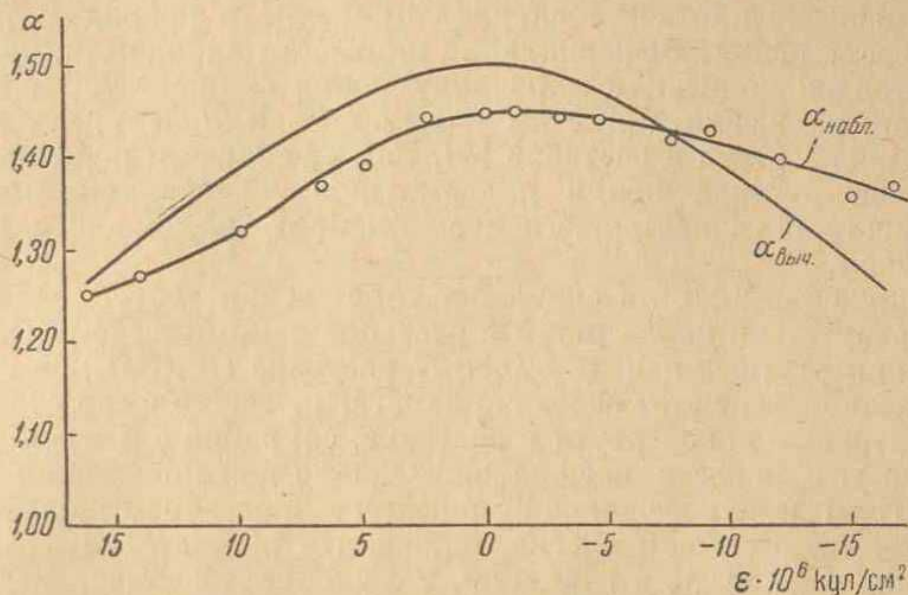


Рис. 3. Зависимость α от ϵ в 0,5 N KBr в глицерине; $\mu_{\text{средн}} = 2,43$, $\chi_{\text{средн}} = 6,2 \cdot 10^{-4}$

меньше, так как спадание величины α при возрастании плотности зарядов происходит гораздо медленнее. Так же как и в прежних опытах, кривые наблюдаемых значений α сдвинуты в сторону отрицательных зарядов относительно вычисленных. Явление это было разобрано в первой работе и объяснено изменением заряда во время падения капли остатками раство-

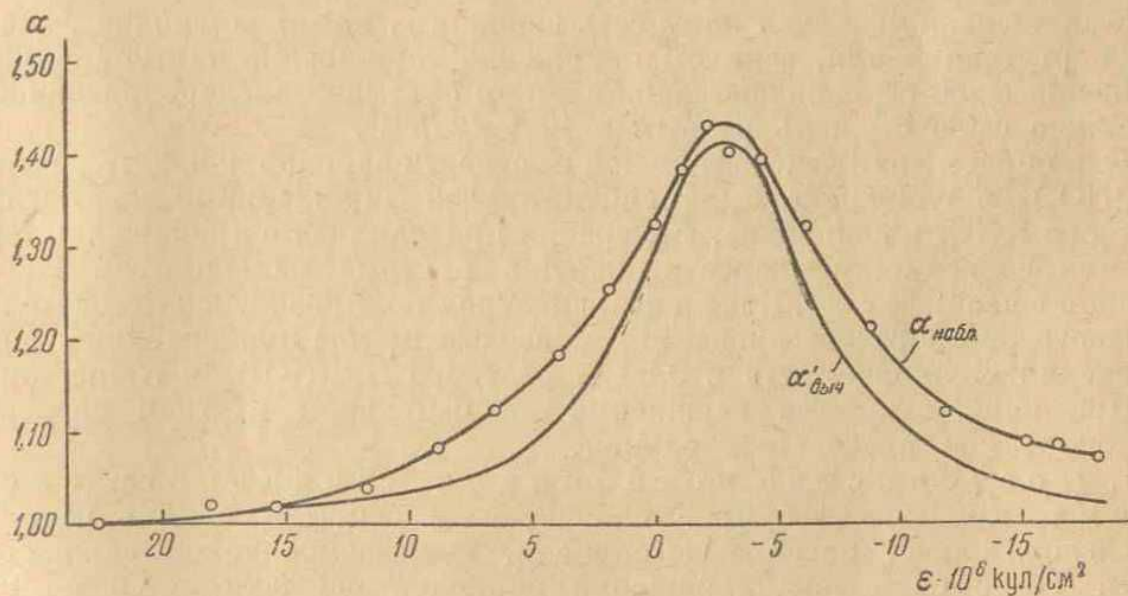


Рис. 4. Зависимость $\alpha'_{\text{выч}}$ от ϵ в 0,01 N KBr в глицерине; $\mu_{\text{средн}} = 2,49$, $\chi_{\text{средн}} = 2,31 \cdot 10^{-5}$

ренного кислорода воздуха. По формуле (7), приведенной в предыдущей работе, исходя из сдвига максимального $\alpha_{\text{набл}}$ относительно точки нулевого заряда, нами были вычислены значения $\alpha'_{\text{выч}}$ в растворе средней проводимости и сопоставлены с $\alpha_{\text{набл}}$ на рис. 4. Совпадение $\alpha_{\text{набл}}$ с $\alpha'_{\text{выч}}$ можно считать удовлетворительным.

Скорость падения в присутствии ионов ртути

При падении ртутной капли в растворе, содержащем ионы ртути, не происходит заметного накопления зарядов у верхнего конца капли, так как начинается процесс ионизации ртути. Одновременно у нижнего конца уменьшение плотности зарядов приводит к разряду ионов ртути на поверхности капли. Выравнивание плотности зарядов на поверхности капли благодаря ионизации и разряду ионов снижает торможение тангенциального движения, при этом в тем большей степени, чем выше концентрация ионов ртути в растворе [4]. Расчет скорости падения частично поляризуемой ртутной капли представляет значительные математические трудности и до настоящего времени проведен только с некоторым приближением.

Для выявления эффекта снижения торможения тангенциального движения в присутствии ионов ртути в растворе нами была определена скорость падения ртутных капель в 0,38 *N* растворе $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ в глицерине. Чтобы сделать эффект этот особенно заметным, важно было создать высокую концентрацию ионов ртути в растворе, сохраняя электропроводность раствора по возможности небольшой. Однако для повышения растворимости $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ и во избежание выпадения из раствора основной ртутной соли мы были вынуждены слегка подкислять раствор азотной кислотой при внесении $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ в глицерин. Азотнокислая закись ртути готовилась действием крепкой азотной кислоты (химически чистой) на тщательно очищенную ртуть. Образующиеся кристаллы $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ переносились в глицерин без отделения от маточного раствора.

Период капания равнялся $\sim 1,5$ сек., скорость падения 5 см/сек, так что капли следовали одна за другой на расстоянии приблизительно 7,5 см. Скорость падения капель в столбе при таких условиях можно отождествить со скоростью падения одиночных капель. Вязкость раствора равнялась 1,6 пуаза, $\kappa = 7,3 \cdot 10^{-4}$. Коэффициент $\alpha_{\text{набл}}$ оказался равным 1,37.

Из определенного значения $\alpha_{\text{набл}}$ по формуле (5а) предыдущей работы была вычислена условная плотность зарядов ϵ , которую должна была бы иметь ртутная капля, если бы понижение торможения тангенциального движения было обусловлено только током объемной электропроводности. ϵ должно было бы быть равным $9 \cdot 10^{-6}$ кул/см².

Для определения действительной плотности зарядов в 0,38 *N* растворе $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ в глицерине была снята кривая заряжения в насыщенном растворе KNO_3 в глицерине. Измерения проводились в приборе для определения зависимости скорости падения ртутных капель от плотности зарядов в двойном слое. Капельный электрод поляризовался относительно большого ртутного электрода, находящегося на дне прибора. Электродом сравнения служила ртуть в 0,26 *N* растворе $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ в глицерине.

При снятии кривых заряжения на капельном ртутном электроде возможны два предельных случая.

1. Постоянство потенциала капельного электрода, соблюдаемого при условии, если сопротивление в цепи его и, следовательно, падение потенциала, вызываемое током заряжения, малы. Тогда сила тока заряжения периодически колеблется по мере образования и отрыва каждой капли, а потенциал остается постоянным:

$$I_t = \varphi C \frac{ds}{dt} = \epsilon \frac{ds}{dt},$$

где I_t — сила тока в момент времени t после начала роста капли, C — емкость двойного слоя, $\frac{ds}{dt}$ — изменение поверхности растущей

капли со временем. Измеряемый демпфированным гальванометром средний ток $\bar{I}$ равен

$$\bar{I} = \frac{1}{\tau} \int_0^{\tau} I dt = \frac{\varepsilon}{\tau} \int_0^{\tau} ds = \frac{\varepsilon S_{\tau}}{\tau},$$

где τ — период капания и S_{τ} — поверхность капли в момент ее отрыва. Тогда

$$\varepsilon = \frac{\bar{I}}{S_{\tau}}. \quad (1)$$

2. **Постоянство силы тока.** Такой случай осуществляется на опыте, если в поляризующую цепь последовательно с капельным электродом включить высокое сопротивление, так что изменением сопротивления у растущей капли можно было бы пренебречь. При $I = \text{const}$ плотность зарядов в момент времени t равна $\varepsilon = \frac{\bar{I}t}{S_t}$, а потенциал электрода $\varphi = \frac{It}{CS_t}$; S_t — площадь капли в момент времени t связана с площадью в момент отрыва капли τ соотношением

$$S_t = S_{\tau} \tau^{-2/3} t^{2/3}.$$

Среднее значение плотности зарядов поверхности электрода равно

$$\bar{\varepsilon} = C \varphi = \frac{1}{\tau} \int_0^{\tau} \frac{It}{S_t} dt = \frac{3}{4} \frac{\bar{I}_{\tau}}{S_{\tau}}. \quad (2)$$

Из приведенного расчета вытекает, что при одинаковом среднем потенциале (или одинаковой плотности зарядов) ток заряжения при $I = \text{const}$ в $4/3$ раза превосходит значение тока заряжения при $\varphi = \text{const}$. Такой вывод был подтвержден измерениями, проведенными Ц. И. Залкинд и В. С. Багоцким [5].

В условиях наших опытов снятия кривой заряжения полностью не выполнялись ни условие постоянства потенциала, ни условие постоянства тока, так как напряжение источника тока, при помощи которого производилась поляризация (2V), лишь не намного превосходило скачок потенциала на капельном электроде. Расчет плотности зарядов из поляризующего тока проводился по формуле (1). Из вышесказанного следует, что истинное значение заряда могло быть несколько ниже вычисленного. Результаты измерений приведены на рис. 5. Из кривой заряжения следует, что заряд ртути в 0,26 N растворе $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ превосходит $68 \cdot 10^{-6}$ кул/см². В 0,38 N растворе $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ заряд ртути будет еще больше, так как концентрация ионов ртути в нем выше. Если принять, учитывая вышесказанное $\varepsilon = 65 \cdot 10^{-6}$ кул/см², то при $\alpha = 7,3 \cdot 10^{-4}$ и $\mu = 1,6$ $\alpha_{\text{выч}} = 1,03$, в то время как $\alpha_{\text{набл}} = 1,37$. Таким образом в 0,38 N растворе $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ высокий коэффициент $\alpha_{\text{набл}} = 1,37$ возможен только благодаря понижению

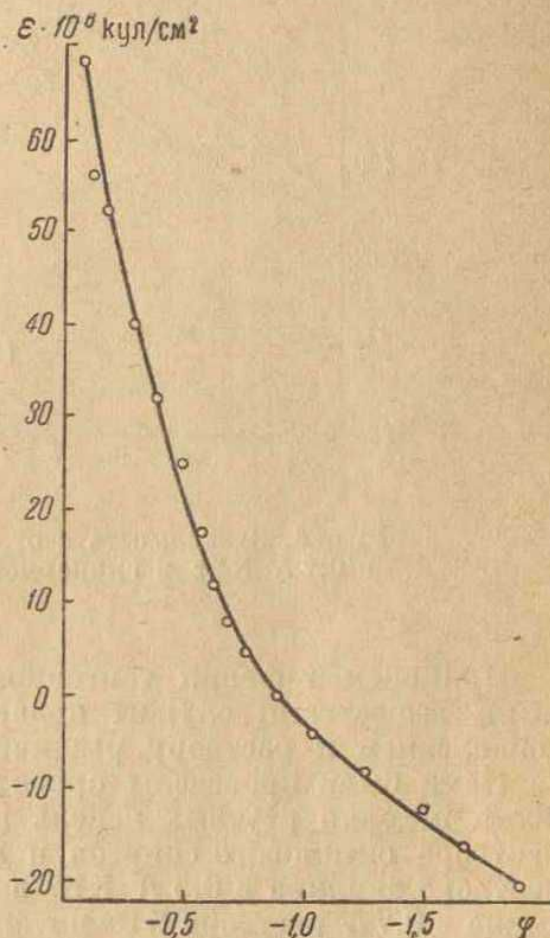


Рис. 5. Зависимость потенциала ртути от плотности зарядов в двойном слое в насыщенном растворе KNO_3 в глицерине

торможения тангенциального движения разрядом и ионизацией ионов ртути на поверхности капли.

Скорость падения в присутствии поверхностно-активных веществ

Нарушение равномерного распределения адсорбированных молекул тангенциальным движением, так же как и в случае зарядов, приводит к изменению поверхностного натяжения вдоль поверхности капли и создает этим силы, стремящиеся затормозить движение жидкости. Сила трения на границе капли с раствором при этом возрастает и скорость падения убывает [6].

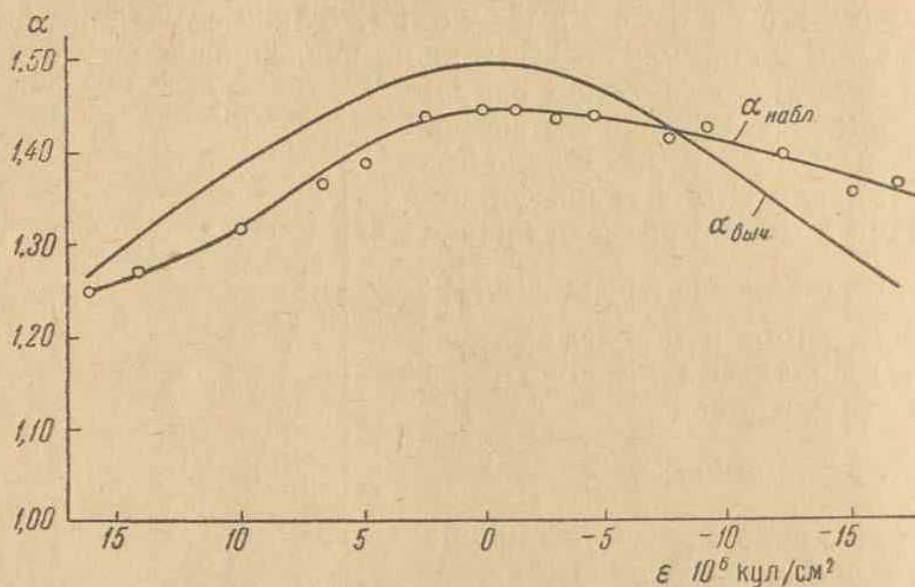


Рис. 6. Зависимость α от ϵ в 0,1 М растворе нафтиламина в 0,7 N KBr в глицерине; $\mu_{\text{средн}} = 2,2$, $\kappa_{\text{средн}} = 8,2 \cdot 10^{-4}$

Примером гашения тангенциального движения поверхностно-активными веществами служит подавление полярографических максимумов добавлением к раствору различных органических веществ [7].

Нами были проведены ориентировочные опыты по определению скорости падения ртутных капель в 0,03 М растворе амилового, 0,014 М растворе октилового спиртов в насыщенном растворе Na_2SO_4 , в 0,2 М растворе анилина в 0,5 N KBr в глицерине и в 0,1 М растворе нафтиламина в 0,7 N растворе KBr в глицерине. Результаты измерений показали, что ни амиловый, ни октиловый спирты не оказывают заметного действия на скорость падения капель в глицерине. В растворе анилина в области малых зарядов наблюдается некоторое торможение тангенциального движения. В растворе нафтиламина скорость падения ртутных капель значительно ниже, чем в чистом растворе, как на положительной, так и на отрицательной ветви. Результаты измерений приведены на рис. 6. Как видно из рисунка, максимальное значение $\alpha_{\text{набл}}$ не превышает 1,23—1,24.

На основании изложенных результатов представляется возможным объяснить результаты, полученные более ранними исследователями [8]. Низкие значения $\alpha_{\text{набл}}$ (около 1), полученные в работах ряда авторов, вероятно, связаны, с одной стороны, с большим торможением тангенциального движения электрическими силами из-за низкой электропроводности окружающей среды, так как электролит не добавлялся к окружающей среде и опыты проводились в атмосфере воздуха, с другой — адсорбцией поверхностно-активных веществ.

Выражаю искреннюю благодарность академику А. Н. Фрумкину за ценные указания и советы при выполнении настоящей работы.

Выводы

Проведены измерения скорости ламинарного падения «одиночных» капель ртути в растворе КВг в глицерине в зависимости от плотности зарядов в двойном слое и электропроводности раствора. Полученные данные количественно подтверждают правильность выражений для скорости падения жидких металлических частиц, выведенных А. Н. Фрумкиным и В. Г. Левичем.

Показано, что в присутствии ионов ртути в растворе, торможение тангенциального движения в значительной степени снижается.

Присутствие нафтиламина снижает скорость падения ртутных капель в глицерине.

Академия Наук СССР
Институт физической химии
Москва

Поступила
2.XII.1948

ЛИТЕРАТУРА

1. И. А. Багоцкая и А. Н. Фрумкин, ДАН, 55, 135, 1947.
2. Faxen, Ann. Phys., 63, 581, 1920.
3. Bond, Phil. Mag. (7), 4, 889, 1927.
4. А. Н. Фрумкин и В. Г. Левич, Журн. физ. хим., 19, 533, 1945.
5. Ц. И. Залкинд и В. С. Багоцкий, Дипломная работа, МГУ, 1944.
6. А. Н. Фрумкин и В. Г. Левич, Журн. физ. хим., 21, 1183, 1947.
7. Т. А. Крюкова, Журн. физ. хим., 20, 1179, 1946.
8. А. А. Лебедев, ЖРФХО, физ. отд., 48, 725, 1916; Nordlund, Ark. för Mat., Astron. och Fysik, Stockholm, 9, 1, 1913; Roux, Ann. de Chim. et de Phys., 29, 94, 1913; Silvey, Phys. Rev., 7, 106, 1916.