

НОВЫЕ ЭЛЕКТРОКАПИЛЛЯРНЫЕ ЯВЛЕНИЯ

При соприкосновении металлов с растворами в результате действия химических сил на атомы металла и ионы раствора на границе между металлом и раствором электролита возникает двойной слой электрических зарядов, наличие которого оказывает глубокое влияние на ряд физико-химических свойств металла, как то: на его поверхностную энергию, смачиваемость, адсорбционные свойства, поведение при разнообразных электродных процессах.

Темой этого сообщения являются описание и разбор природы некоторых явлений, в которых воздействие электрического поля приводит к изменению, я бы сказал, самых обычных физических свойств металла: его динамического поведения в случае жидкого металла и механической прочности в случае твердого. Явления эти были исследованы в последнее время в Коллоидо-электрохимическом институте Академии Наук мной и В. Г. Левичем, с одной стороны, и П. А. Ребиндером и его сотрудниками — с другой.

Если поместить в электрическое поле, напряжение которого равно E , заряженный шарик с радиусом a , то последний приобретает, как это следует из элементарных физических соображений, скорость, равную

$$U = \frac{2}{3} \frac{\varepsilon E a}{\mu}, \quad (1)$$

где ε — поверхностная плотность заряда, а μ — вязкость среды. Для жидкого шарика это выражение несколько отличается числен-

ным коэффициентом и в случае жидкого шарика,двигающегося в среде, вязкость которой значительно превышает вязкость самого шарика, должно быть заменено на

$$U = \frac{\varepsilon E a}{\mu}. \quad (2)$$

Поскольку плотность зарядов, самопроизвольно возникающих в электрическом двойном слое, на много порядков превышает плотность зарядов, которые могут быть посажены на поверхность частицы искусственно, можно было бы ожидать, что частицы, находящиеся под действием внешнего электрического поля в растворах электролитов, будут приобретать большие скорости. В действительности это не так. Электрокинетические движения, возникающие при наложении тангенциального электрического поля на границу между жидкостью и инородной твердой или жидкой частицей, известны давно; они были открыты в 1807 г. Рейссом в Москве и с тех пор были предметом большого числа исследований и нашли свою область применения в коллоидной химии, технике и биологии. Однако, хотя методика изучения электрокинетических движений шагнула далеко вперед с того момента, когда Рейсс для создания электрического поля применял батарею из 92 серебряных рублей и такого же числа цинковых пластинок, те большие значения скоростей, о которых я говорил выше, не были обнаружены. Скорость электрокинетических движений мала и при $E = 1$ вольту на сантиметр составляет в водных растворах всего несколько микронов в секунду. Причина этого делается ясной, если обратиться к теории электрокинетических движений, которая была развита особенно Гельмгольцем и Смолуховским, и разобрать подробнее их механизм.

Действительно, заряды двойного слоя, в отличие от тех, которые мы посадили извне на наш шарик, не являются свободными зарядами: в двойном слое находятся в равных количествах заряды противоположных знаков, образующие обе его обкладки. Электрические силы, действующие на эти обкладки, равны по величине и противоположны по знаку. Если заряд той обкладки, которая находится на металле на единицу поверхности, равен ε , то заряд внешней обкладки, находящейся в растворе, равен $-\varepsilon$ и соответствующие силы равны εE и $-\varepsilon E$, предполагая, что напряжение поля на малых расстояниях по обе стороны поверхности раздела то же самое, как это имеет место в случае частицы диэлектрика. Кроме того, точки приложения этих сил отделены лишь очень малым расстоянием, равным

толщине двойного слоя d , т. е. порядка 10^{-7} см. Вследствие этого уже при малой скорости относительного движения частицы в жидкости у поверхности ее возникают большие градиенты скорости и, следовательно, большие вязкие натяжения, уравнивающие приложенные силы. В случае частицы, размеры которой велики по сравнению с толщиной двойного слоя, теория приводит к следующему выражению для скорости электрокинетического движения

$$U = \frac{\varepsilon E d}{\mu}. \quad (3)$$

Поскольку $d \ll a$, величина этой скорости по порядку величины меньше скорости движения частицы, несущей свободный заряд;

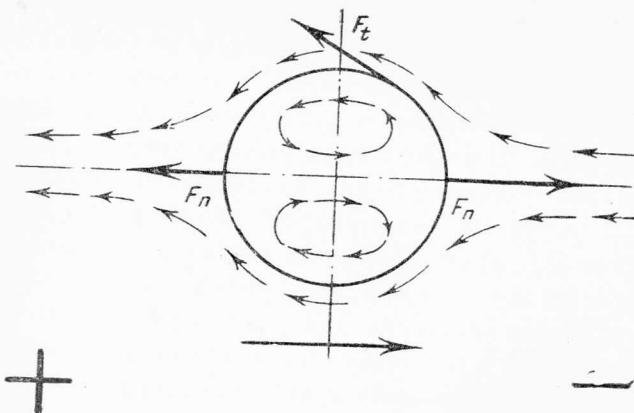


Рис. 1. Движение капли ртути в растворе электролита под действием электрического поля. Маленькими стрелками обозначено направление движения раствора и ртути в каждой точке, большая стрелка внизу показывает направление движения капли в целом

для частицы радиусом в 10^{-2} см в 0.1 н. растворе это отношение составит 10^{-5} . Спрашивается: можно ли все-таки найти условия, при которых реализуются те высокие скорости, которые обычно тормозятся вязким натяжением в двойном слое?

Еще в 1903 г. Христиансеном [1] была описана другая группа движений, наблюдающихся при пропускании электрического тока через раствор электролита, в котором находятся капли ртути. В формулировке Христиансена объяснение их сводится к следующему.

В обычных условиях поверхность ртути в соприкосновении с раствором приобретает положительный заряд. Двойной слой на гра-

нице между раствором и ртутью влияет на величину пограничного натяжения, а именно снижает последнюю. При прохождении электрического тока через раствор и каплю, как в обычном капиллярном электрометре, в том месте, где ток входит в каплю, первоначальный положительный заряд ртути уменьшается и пограничное натяжение возрастает. Там же, где ток выходит из капли в раствор, положительный заряд увеличивается и пограничное натяжение уменьшается. Вследствие этого вдоль поверхности возникают течения жидкости, направленные в сторону возрастания пограничного натяжения, т. е. против электрического поля, как это изображено на рис. 1. Благодаря этим движениям возникает реактивное отталкивание от окружающей массы жидкости, которое приводит к движению капли в целом по направлению поля.

Это качественное объяснение электрокапиллярного движения капли, как его обычно называют, в общем и на сегодня нужно считать правильным; однако при такой трактовке взаимоотношения между электрокинетическими и электрокапиллярными движениями остаются неясными. В последующих работах эти две группы явлений рассматривались обычно совершенно раздельно, а немногие имевшие место попытки их сопоставления (Краксфорд [2]; Антвейлер и Штакельберг [3]), как мне кажется, не внесли достаточной ясности в этот вопрос. Ни Христиансен, ни другие авторы не дали также количественной теории электрокапиллярных движений. В. Г. Левичем и мной была развита в последнее время общая количественная теория динамического поведения заряженных металлических поверхностей [4], которая, повидимому, впервые позволила правильно объяснить взаимоотношения между электрокинетическими и электрокапиллярными движениями и выявила некоторые несколько неожиданные особенности последних. В данном сообщении в кратком виде сформулированы основы этой теории, детальное изложение которой появится в недалеком будущем.

Рассмотрим сначала подробнее, какие силы действуют на металлическую частицу, находящуюся в среде, через которую проходит электрический ток. При этом мы ограничимся тем более простым случаем, когда частицу можно считать «идеально поляризуемой», т. е. когда на границе между металлом и раствором не могут разряжаться ионы раствора и не могут ионизироваться атомы металла. В этом смысле такая металлическая частица ведет себя так, как если бы она была покрыта тонким слоем совершенного изолятора. Каплю ртути в растворе NaCl, из которого удален растворенный кислород,

можно рассматривать как удовлетворяющую условию идеальной поляризуемости. Если это условие не будет выполнено, то в выведенные соотношения нужно внести некоторые поправки, которые не очень сильно меняют существо дела, но уменьшают наблюдаемые эффекты. Распределение силовых линий поля в случае идеальной поляризуемой положительно заряженной капли изображено на рис. 2. При этом мы будем пользоваться простейшей моделью двойного слоя, в которой двойной слой, следуя Гельмгольцу, рассматри-

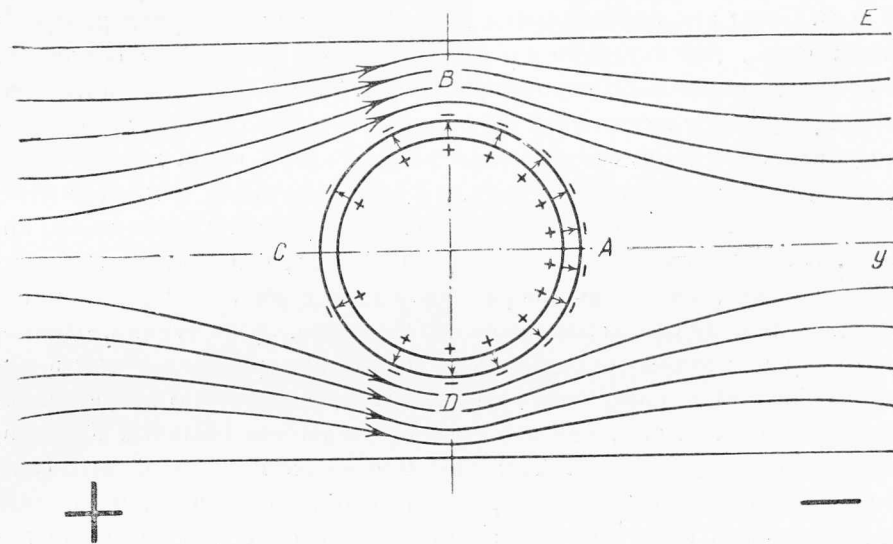


Рис. 2. Схематическое изображение двойного слоя идеальной поляризуемой металлической частицы, помещенной во внешнее электрическое поле. Стрелки показывают направление силовых линий поля

вается как плоский конденсатор. Ток, проходящий через раствор, обтекает каплю. Внутри капли благодаря металлической проводимости потенциал во всех точках остается постоянным, и наличие внешнего поля приводит только к перераспределению зарядов в двойном слое. Под действием внешнего поля последний поляризуется, так что скачок потенциала в правой части капли оказывается выше, чем в левой. Рассмотрим теперь, какие силы действуют на элемент поверхности ds в точках B или D. На внешнюю обкладку действует сила $-E_t \epsilon ds$, где E_t — напряжение поля у поверхности шара (равное, как известно, $3/2 E$, где E — напряжение на большом расстоянии от капли), внутри металла, однако напряжение поля равно нулю,

а потому сила на внутреннюю обкладку двойного слоя также равна нулю и не может компенсировать силу на внешнюю обкладку, как это имело место в случае частицы из диэлектрика. В результате получается касательная сила F_t , как это показано на рис. 1. Однако в целом, поскольку наш шар не несет свободных зарядов, сумма сил, действующих на него, равна нулю, и, следовательно, точка приложения сил, действующих в обратном направлении, должна находиться в другой части сферы. В этом легко убедиться, если рассмотреть силы, действующие нормально к поверхности капли F_n в точках A и C . Силы эти определяются напряжением поля внутри двойного слоя; силы, действующие на внутреннюю и внешнюю обкладки, по своему направлению противоположны. Так как кривизна поверхности у границы внутренней обкладки несколько больше, то, согласно уравнениям поля сферического конденсатора, сила, действующая на нее, также несколько больше, и результирующая сил взаимодействия зарядов направлена во внешнее по отношению к капле пространство. В обычной терминологии можно сказать, что наличие электрического поля, уменьшая пограничное натяжение, снижает направленное к центру сферы лапласовское давление. Существенно, однако, что силу эту можно определить на основании распределения электрического поля, совершенно не вводя представления о пограничном натяжении, т. е. так, как это делается в теории обычных электрокинетических движений. Так как плотность поля двойного слоя больше в правой части капли, чем в левой, то все эти нормальные к поверхности составляющие электрической силы для участков поверхности вблизи A , с одной стороны, и C — с другой (рис. 2), складываются и дают некоторую силу, совпадающую с направлением внешнего поля и приложенную к средней части капли. Если просуммировать значения касательных и нормальных сил к поверхности поляризованной металлической сферы по всей поверхности, то в результате получится, естественно, что сумма их равна нулю. Однако в отличие от случая частицы из диэлектрика, где сумма сил обращалась в нуль в пределах каждого участка поверхности, здесь этот результат достигается только при суммировании по всей поверхности. Для участков поверхности, которые лежат дальше от оси y -ов, преобладают силы, действующие против направления внешнего поля; для участков, которые лежат ближе к оси y -ов, — силы, действующие по направлению поля, причем по порядку величины на единицу поверхности силы эти равны εE , как это было показано для касательной силы в точках B и D . В случае твердой частицы силы

ати, поскольку сумма их равна нулю, не могут сказаться на поступательном движении частицы в целом и приводят только к возникновению напряжений внутри частицы. Иной результат получается для жидкой металлической частицы. Наличие этих сил приводит жидкость в движение, которое, как легко убедиться, должно происходить как раз так, как это указано на рис. 1. Вязкие натяжения для капли радиуса a в окружающей среде и в ртути по порядку величины равны $\frac{\mu}{a}$ и $\frac{\mu'}{a}$, где μ — вязкость ртути; скорость возникающего движения поверхности, а следовательно и скорость реактивного движения капли как целого, должна поэтому равняться по порядку величины $\frac{\varepsilon E a}{\mu + \mu'}$. Полный гидродинамический расчет позволяет уточнить этот вывод и показывает, что

$$U = \frac{\varepsilon E a}{2\mu + 3\mu'}, \quad (4)$$

т. е. U — величина такого же порядка, как и для капли, несущей свободный заряд плотностью ε . В частности, для капли, движущейся в среде сравнительно высокой вязкости (как глицерин), для которой $\mu \gg \mu'$,

$$U = \frac{1}{2} \frac{\varepsilon E a}{\mu},$$

т. е. приобретаемая скорость равна половине той скорости, которую имела бы жидкая капля со свободным зарядом плотностью ε . Приведенное рассуждение показывает, что воздействие внешнего поля на заряды двойного слоя, в случае частицы диэлектрика приводят к обычным электрокинетическим движениям, в случае жидкой металлической капли приводят к электрокапиллярным движениям, которые благодаря особым свойствам поляризованного двойного слоя позволяют осуществить на опыте высокие значения скоростей, по порядку величин соответствующие полной величине заряда обкладки двойного электрического слоя. Хотя опыты Христиансена и не пригодны для количественной проверки выведенных соотношений, однако из его данных непосредственно видно, что скорость электрокапиллярных движений на несколько порядков превышает скорость электрокинетических. Последнее время в Коллоидо-электрохимическом институте И. Багоцкой были проведены измерения отклонения под действием поля капель ртути, падающих в водно-глицериновых

растворах NaCl. Эти опыты, еще не вполне законченные, приводят к значениям подвижности того порядка, который требуется развитой здесь теорией. Так, например, подвижность капли радиусом $a = 2.8 \cdot 10^{-2}$ см в растворе с вязкостью $\mu = 2.5$ составляет $6 \cdot 10^{-1}$, в то время как обычная электрокинетическая подвижность при такой вязкости не превышала бы $\sim 3 \cdot 10^{-6}$ см/сек на 1 в/см. Наличие

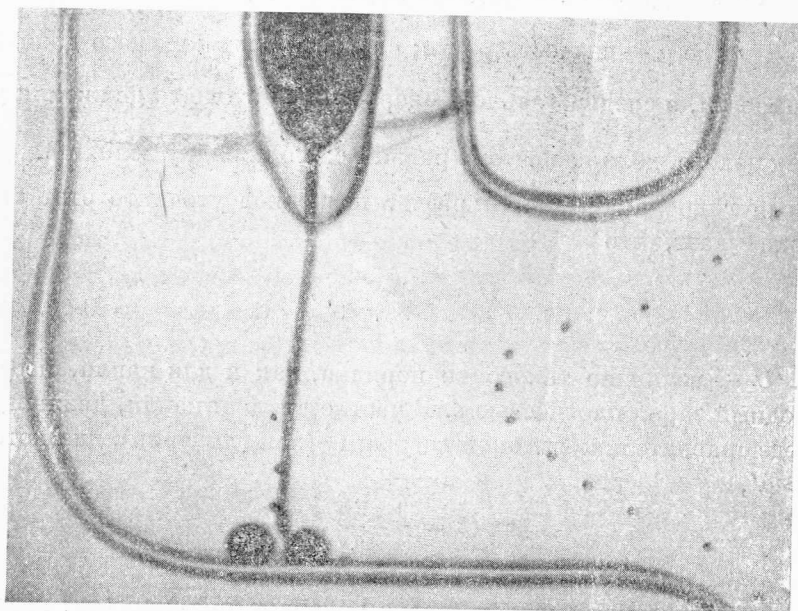


Рис. 3. Движение отрицательно заряженных капель в электрическом поле. Капли движутся к аноду, но вблизи анода под действием растворенного O_2 меняют знак своего заряда на положительный и начинают от него удаляться

таких высоких подвижностей в вязкой среде, в которой скорость падения капель и плотность тока, проходящего через раствор при данном поле, малы, позволяет осуществить ряд любопытных опытов с каплями, падающими в электрическом поле. Помимо эффектов, уже описанных Христиансенем, можно наблюдать в этом случае следующие явления, которые были изучены И. Багоцкой. Если конец капилляра, из которого происходит вытекание ртути, поместить в пространство между электродами, то при наложении электрического поля размеры отрывающихся капель сильно уменьшаются; так, наложение поля в 8 в/см вызывало уменьшение диаметра отрывающихся капель с 0.1 до 0.05 см. Таким путем можно получить

вполне однородные, очень мелкие капли ртути, что было бы трудно сделать другим способом. Если раствор, в котором происходит падение капель, предварительно освободить от кислорода пропусканием водорода, то отрывающимся каплям можно сообщить первоначальный положительный или отрицательный заряд, который сохраняется во время падения практически неизменным, как это видно из прямолинейного движения капель в однородном электрическом поле. Положительно заряженные капли притягиваются катодом и при наложении достаточно сильного поля ударяются о него. При этом знак заряда меняется на обратный, и капли отлетают от электрода, как бы отражаясь от него. Опыт особенно хорошо удается в случае электродов из платинированной платины. Подобным же образом отрицательно заряженные капли движутся к аноду и при определенных значениях поля могут достигнуть его. В этом случае наблюдается, однако, и другое явление. Так как раствор в околоанодном пространстве насыщен кислородом, то отрицательно заряженные капли при взаимодействии с молекулами O_2 могут изменить знак своего заряда на положительный, не достигая анода. При этом направление их движения изменяется, и, описав некоторую дугу, они удаляются от анода, как это изображено на рис. 3. При определенных условиях попеременное изменение знака заряда можно наблюдать несколько раз во время падения одной капли.

Из изложенного видно, что поставленную в начале доклада задачу о выявлении полного заряда поверхности в динамическом процессе удается разрешить. Если бы, однако, мы попытались возможно эффективно использовать этот результат и для этой цели перешли к сильно разбавленным и мало проводящим растворам электролитов, в которых легко могут быть созданы сравнительно большие поля, как это обычно делается при изучении электрокинетических явлений, нас бы постигло некоторое разочарование. При разбавлении раствора электрокапиллярная подвижность падает и в конце концов приближается к обычной электрокинетической. В этом заключается вторая интересная особенность этих движений. Причина этого делается ясной, если мы вместо движения в электрическом поле рассмотрим движение поверхности ртути в растворе электролита под действием какой-нибудь другой силы, например силы тяжести, как это можно наблюдать при процессе вытекания ртути из капилляра. Капля ртути, вытекающая из капилляра, изображена на рис. 4. Если бы поверхность ртути вела себя, скажем, как свободная поверхность воды, то в капле ртути должны были бы происходить движения;

обозначенные на рис. 4 стрелочками, которые непосредственно связаны с самим процессом вытекания. Антвейлер показал, что такие движения действительно наблюдаются при вытекании из капилляра капли воды. Движения эти должны передаваться и раствору, как это также изображено на рис. 4. При вытекании ртути в растворы электролитов эти движения, однако, обычно не наблюдаются. Это следует, в частности, из того, что уравнение диффузии растворенного вещества к поверхности растущей капли, так называемое уравнение Ильковича — Райдиля — Мак-Гиллави, введенное в предположении отсутствия таких движений и являющееся количественной основой полярографического анализа, прекрасно подтверждается на опыте. При выводе этого уравнения предполагается, что вытекающая капля растет, как мыльный пузырь или раздувающийся резиновый шар, т. е. что все движения происходят нормально к поверхности. Однако, как показали сравнительно недавно Крюкова и Кабанов [5], тангенциальные движения поверхности ртути, вызванные вытеканием, все же можно наблюдать, и они существенно сказываются на форме полярографических кривых, при условии, если ртуть капает в растворе достаточно

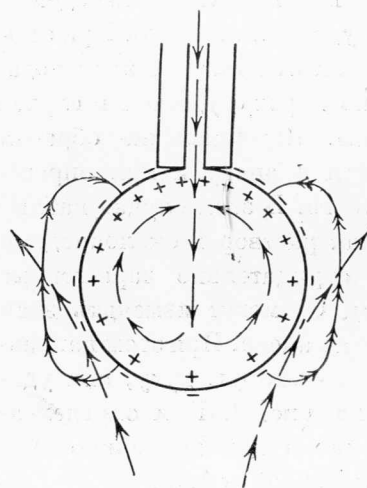


Рис. 4. Вытекание капли ртути из капилляра. Простые стрелки показывают направление движения ртути и раствора, двойные — направление линий поля

высокой концентрации (выше 0.1 н.). В более разбавленных растворах эти эффекты обычно исчезают; в таких системах могут наблюдаться в определенных условиях движения поверхности, вызванные не процессом вытекания, а неравномерностью поляризации, хорошо известные в полярографии, которые, однако, не нужно смешивать с описанными здесь явлениями.

В чем же заключается причина такого влияния концентрации на динамические свойства поверхности? Рассмотрим, что происходит с зарядами двойного слоя при движении поверхности. Как показано на рис. 4, заряды сносятся течением жидкости к верхней части капли. Вследствие этого плотность зарядов в этой части капли возрастает, и между верхней и нижней частями капли возникает электрическое поле, которое стремится остановить движение поверхности, тор-

мозит его. Направление силовых линий этого поля указано на рис. 4 двойными стрелками. При наличии такого поля в растворе должен проходить электрический ток, который выравнивает разности потенциалов и уменьшает накопление зарядов. В хорошо проводящих растворах достигается почти полное выравнивание разностей потенциалов, и описанное движение поверхности может беспрепятственно развиваться. Напротив, в разбавленных, плохо проводящих ток растворах возникающие разности потенциалов практически полностью останавливают тангенциальное движение, и капля действительно растет, как раздувающийся резиновый шар.

Количественный разбор этой проблемы показывает, что режим движения зависит от величины безразмерного коэффициента $\frac{\varepsilon^2}{\kappa(2\mu + 3\mu')}$, где κ — электропроводность раствора. Если $\frac{\varepsilon^2}{\kappa(2\mu + 3\mu')} \ll 1$, т. е. для слабо заряженной поверхности или хорошо проводящего раствора, эффект торможения отсутствует; если же $\frac{\varepsilon^2}{\kappa(2\mu + 3\mu')} \gg 1$,

наступает торможение и тангенциальные движения поверхности исчезают. В последнее время Т. Крюкова могла количественно подтвердить правильность этих выводов непосредственными наблюдениями над скоростью движения раствора вблизи поверхности ртути в широком интервале концентраций и потенциалов. В частности, Т. Крюкова показала, что, в то время как в нормальном КСl движения могут наблюдаться при всех потенциалах, в 10^{-4} н. КСl они наблюдаются только при очень малых зарядах в непосредственной близости электрокапиллярного нуля и практически исчезают, если отойти на 0.2 в от последнего. Применение этой теории в случае падающих капель приводит также к ряду интересных выводов; так, скорость падения капли ртути в растворе электролита при постоянной вязкости должна зависеть от электропроводности раствора. В достаточно вязкой среде, например в глицерине, скорость падения при увеличении электропроводности должна увеличиться в полтора раза. При падении капель в столбе жидкости наличие на поверхности капель подвижного двойного слоя приводит к возникновению в столбе жидкости значительного электрического тока, сила которого растет с увеличением электропроводности раствора. Эти выводы могли быть количественно подтверждены сопоставлением с результатами измерений токов падающих капель Н. Бах [6].

Вернемся теперь к рассмотрению капли, находящейся под действием внешнего электрического поля. Движения поверхности, возникающие в этом случае (рис. 1), очевидно приводят к тем же последствиям, что и движения под действием силы тяжести, а именно к накоплению зарядов в одной части капли (в данном случае в левой) и уменьшению их плотности в другой части, т. е. появлению локального электрического поля капли, которое противодействует внешнему полю и ослабляет последнее. Таким образом, возникает эффект «самоторможения» движения. Эффект этот также можно описать несколько иначе, а именно ввести представление о конвективной электропроводности подвижной заряженной поверхности металла, ослабляющей внешнее поле, что в конечном счете сводится, однако, к тому же самому.¹ Количественный разбор этих явлений приводит к необходимости ввести в уравнение (4) поправку, учитывающую эффект самоторможения, после чего последнее приобретает следующий вид:

$$U = \frac{\varepsilon E a}{2\mu + 3\mu' + \frac{\varepsilon^2}{\chi}}. \quad (5)$$

Для малых значений $\frac{\varepsilon^2}{\chi(2\mu + 3\mu')}$, в частности для хорошо проводящих растворов, уравнение (5) переходит в уравнение (4), которые мы рассмотрели выше. В разбавленных растворах обычно $\frac{\varepsilon^2}{\chi(2\mu + 3\mu')} \gg 1$, и уравнение (5) переходит в

$$U = \frac{E a \chi}{\varepsilon}, \quad (6)$$

так что подвижность должна быстро падать с разбавлением. Необходимо отметить, что для данного раствора выражение (5) для U имеет максимум при определенном заряде $\varepsilon = \chi^{1/2} (2\mu + 3\mu')^{1/2}$, вследствие чего скорость капли при возрастании заряда сначала растет, а затем падает. Наличие максимума подвижности было подтверждено в опытах И. Багоцкой.

Наиболее интересной областью применения развитой здесь теории являются так называемые «полярографические максимумы»,

¹ В теории электрокинетических движений Смолуховский [7], Бикерман [8] и другие рассматривали аналогичную поправку на конвективную электропроводность двойного слоя. Однако вследствие малой подвижности в этом случае она имеет гораздо меньшее значение и должна быть учтена только в самих разбавленных растворах.

появляющиеся при определенных условиях на кривых ток — напряжение капельного ртутного электрода. В связи с различным сопротивлением раствора по путям тока и с различными условиями подачи реагирующих на катоде веществ между различными участками капли возникают разности потенциалов, а следовательно и электрокапиллярные движения, подобные здесь описанным. На них накладываются движения, связанные с самим процессом вытекания, о которых уже говорилось выше. С другой стороны, наличие определенного движения влияет на подачу вещества, а следовательно и на условия поляризации и на возникновение разностей потенциалов между различными частями капли. Таким образом, картина движений на капельном ртутном электроде при прохождении тока является значительно более сложной, чем та, к которой мы приходим, рассматривая поведение идеально поляризуемой капли или даже более общего случая всякой капли, которая сама не служит электродом, т. е. для которой входящий и выходящий токи равны между собой. Последовательное применение развитой здесь теории позволяет, повидимому, и в случае капельного электрода разобраться во всех наблюдаемых эффектах, что, однако, выходит за рамки данного сообщения.

Из изложенного видно, что наличие двойного слоя на поверхности жидкого металла проявляется в очень ярких, хорошо доступных наблюдению эффектах. Для твердых металлов электрокапиллярные движения исчезают, и до недавнего времени в этом случае мы должны были ограничиться хотя и разнообразными, но все же более косвенными методами констатации влияния двойного слоя на свойства поверхности металла. В последнее время П. А. Ребиндеру и его сотрудникам [9] удалось обнаружить явление, которое очень наглядно демонстрирует влияние двойного слоя на поведение твердых металлов, а именно эффект понижения твердости при возникновении электрического поля на поверхности металла. Согласно теории разрушения твердых тел, развитой П. А. Ребиндером, всякий фактор, который приводит к уменьшению пограничного натяжения на внутренних поверхностях микроцелей, образующихся в процессе разрушения, вызывает понижение твердости тела, понимая под твердостью в обобщенном смысле сопротивляемость тела различным деформациям, как упруго-хрупким, так и пластическим. Эта теория открывает, таким образом, возможность определения электрокапиллярных кривых твердых металлов по изменению их твердости с поляризацией. В опытах Ребиндера и Венстрем твердость измерялась по затуханию амплитуды колебаний маятника, опирающегося

на исследуемое тело стеклянным шариком малого радиуса. На участок поверхности, подвергавшийся воздействию маятника, помещалась капля проводящего ток раствора, что позволяло поляризовать металл при помощи внешнего источника электродвижущей силы. Чем сильнее разрушается металл, тем больше поглощение энергии маятника и тем скорее происходит затухание его колебаний. Количественно величина твердости H определялась как обратное значение

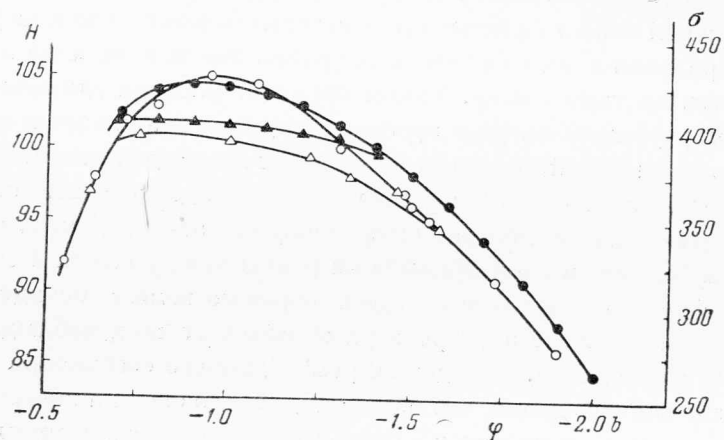


Рис. 5. Твердость таллия H и пограничное натяжение амальгамы таллия σ в растворах в зависимости от потенциала φ , измеренного по норм. каломельному электроду
 ○ — твердость таллия в 1 н. Na_2SO_4 ; △ — то же в 1 н. $\text{Na}_2\text{SO}_4 + i\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{OH}$ 0.185 моль/л;
 ● — пограничное натяжение амальгамы таллия (41.5% Те) в 1 н. Na_2SO_4 ; △ — то же в 1 н. $\text{Na}_2\text{SO}_4 + i\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{OH}$ 0.175 моль/л

логарифмического декремента колебаний маятника. На рис. 5 приведены кривые зависимости твердости от потенциала для металлического таллия в различных растворах по Ребиндеру и Венстрем и, для сравнения, электрокапиллярные кривые амальгамы таллия, содержащей 41.5% металла, полученные непосредственным измерением пограничного натяжения металл — раствор по данным Фрумкина и Городецкой [10]. Потенциалы отнесены к нормальному каломельному электроду. Разительное сходство между кривыми твердости и настоящими электрокапиллярными кривыми, которое полностью сохраняется и для кривых сложной формы, наблюдаемых в присутствии адсорбирующихся органических веществ, не оставляет сомнений, что мы имеем в обоих случаях дело с тем же явлением,

и подтверждает правильность представлений, развитых П. Ребиндером. Заметим еще, что по данным Карпачева и Стромберга [11], полученным измерениями с расплавленными электролитами, электрокапиллярные кривые концентрированных амальгам таллия и чистого расплавленного таллия сравнительно мало отличаются между собой. Кривые твердости были получены для ряда металлов, а также графита и теллура [9].

В табл. 1 приведены определенные до сих пор значения потенциалов максимумов этих кривых в нормальном Na_2SO_4 , отнесенные к потенциалу максимума электрокапиллярной кривой ртути в том же электролите. Во втором столбце даны значения потенциалов максимумов электрокапиллярных кривых для расплавленных металлов в $\text{KCl} + \text{LiCl}$, измеренных Карпачевым и Стромбергом при температуре 420—450° (теллур при 550°), отнесенные к максимуму электрокапиллярной кривой ртути при температуре 420° в той же среде.

Таблица 1

Элементы	Максимум кривой твердости	Максимум электрокапиллярной кривой
Теллур	+0.79	+0.70
Графит (в NaCl)	+0.13	—
Ртуть	—	(0.0)
Свинец	—0.37	—0.37
Цинк	—0.42	—0.45
Таллий	—0.49	—0.57

Электрокапиллярная кривая расплавленного углерода, конечно, не могла быть измерена; по зависимости смачиваемости от потенциала максимум электрокапиллярной кривой графита, согласно измерениям Брунса и Чугунова [12], в нашей шкале должен лежать при 0.28. Как видно из табл. 1, существует весьма удовлетворительное согласие между результатами измерения твердости и пограничного натяжения различных веществ. Это заставляет нас признать измерение зависимости твердости от поляризации эффективным методом определения положения точки нулевого заряда, т. е. потенциала, при котором заряд двойного слоя обращается в нуль и исчезает вызванное им снижение пограничного натяжения металл — раствор.

Разность потенциалов, которая остается между металлами в растворах электролитов, когда заряды двойных слоев обращаются в нуль, нужно рассматривать как величину, аналогичную volta-потенциалу между металлами в вакууме (с поправкой, связанной в основном с возможностью различной ориентировки молекул воды у поверхности различных металлов [13]). Таким образом, измерение зависимости твердости от потенциала позволяет нам в ряде случаев разрешить задачу, интересовавшую электрохимиков со времен Вольта и с замечательной ясностью сформулированной Лэнгмюром [14], а именно определить, в какой мере электродвижущая сила гальванических цепей зависит от контактной разности потенциалов между металлами.

ВЫВОДЫ

В этом сообщении разобран механизм некоторых явлений, связанных с наличием двойного слоя на границе между металлом и раствором. Рассмотрены силы, действующие на идеально поляризуемую частицу металла, находящуюся в электрическом поле в растворе электролита. Показано, что действие внешнего поля на заряды двойного слоя, которое в случае диэлектрика приводит к обычным электрокинетическим движениям, в случае жидкой металлической капли приводит к электрокапиллярным движениям, теория которых была развита автором и В. Г. Левичем. Даны количественные выражения для скорости электрокапиллярного движения. В хорошо проводящих растворах или при малой величине заряда скорость электрокапиллярного движения приближается к скорости, которую приобрела бы частица, несущая свободный заряд, равный заряду внутренней обкладки двойного слоя. Разобрана природа эффекта торможения движения жидкой металлической поверхности зарядами двойного слоя, который приводит к уменьшению подвижности при разбавлении раствора и к появлению максимума на кривой зависимости скорости движения от заряда поверхности. Значения потенциалов, соответствующие нулевому заряду поверхности, определенные Ребиндером и Венстром по зависимости твердости металлов от поляризации, сопоставлены со значениями потенциалов максимума электрокапиллярной кривой расплавленных металлов по Карпачеву; показано удовлетворительное согласие между результатами измерений по обоим методам.

ЛИТЕРАТУРА

1. Christiansen. Ann. Phys. (4), **12**, 1072 (1903).
2. Craxford. Phil. Mag. **16**, 268 (1933); Craxford, Gatty and McKay. Ibid. **23**, 1079 (1937). В последней работе доказывается, что на частицу металла в поле E действует полная сила EQ , где Q — суммарный заряд поверхности металла (соответствует нашему $4\pi a^2 \epsilon$). В действительности полная электрическая сила на частицу в целом, естественно, равна нулю.
3. Antweiler. Z. Elektrochem. **44**, 719, 831, 888 (1938); Stackelberg. Ibid. **45**, 496 (1939). Эти авторы ближе других подошли к качественно правильному сопоставлению механизмов обычных электрохимических и электрокапиллярных движений; однако используемое ими представление о необходимости процесса электролиза на границе ртуть — раствор для возникновения электрокапиллярных движений ошибочно, что сказывается и на ряде дальнейших выводов. В противоположность сделанному ими допущению, электрокапиллярные движения лучше всего проявляются в случае сплошной поляризуемой поверхности.
4. Фрумкин и Левич. ЖФХ, **19**, 573 (1945); Acta Phys. Chim. **20**, 769 (1945); **21**, 193 (1946).
5. Крюкова и Кабанов. ЖФХ, **15**, 475 (1941); Крюкова. ЖФХ, **20**, 1179 (1946).
6. Н. Бах. Acta Phys. Chim. **1**, 27 (1934).
7. Smoluchowski. В книге Graetz, Handb. der Elektrizität u. des Magnetismus **9**, 296 (1914).
8. Bickerman. Z. phys. Chem. **163**, 378 (1933); **171**, 209 (1934); Trans. Far. Soc. **36**, 454 (1940).
9. Ребиндер и Венстром. ЖФХ, **19**, 1 (1945); Acta Phys. Chim. **19**, 36 (1944) и неопубликованные данные.
10. Фрумкин и Городецкая. Z. phys. Chem. **136**, 451 (1928).
11. Карпачев и Стромберг. ЖФХ, **18**, 47 (1944); Acta Phys. Chim. **12**, 523 (1940); **16**, 331 (1942).
12. Брунс и Чугунов. Acta Phys. Chim. **18**, 351 (1943).
13. Фрумкин. J. Chem. Phys. **7**, 552 (1939).
14. Langmuir. Trans. Far. Soc. **29**, 125 (1916).