

ДВИЖЕНИЕ ЖИДКИХ И ТВЕРДЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ЧАСТИЦ В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

5. ОПЫТНАЯ ПРОВЕРКА УРАВНЕНИЙ ДВИЖЕНИЯ КАПЕЛЬ РТУТИ В ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ

И. А. Багоцкая

В настоящей работе было подвергнуто экспериментальной проверке основное уравнение теории движения заряженных поверхностей Фрумкина — Левича [1], определяющее скорость движения ртутных капель U в электрическом поле в вязком растворе электролита в зависимости от плотности зарядов в двойном слое и электропроводности раствора

$$U = \frac{\varepsilon a E}{2\mu + 3\mu' + \varepsilon^2/\kappa} \quad (1)$$

где a — радиус капли, E — напряженность поля, ε — плотность электрических зарядов в двойном слое на поверхности капли, μ' — вязкость ртути, μ и κ — соответственно вязкость и электропроводность раствора.

При выводе этой формулы делаются следующие предположения. Ртутная капля рассматривается как идеально поляризуемая, т. е. принимается, что полностью отсутствует переход ионов с поверхности капли в раствор и обратно. Благодаря металлической проводимости ртути потенциал внутри капли остается постоянным. Далее теория предполагает, что нарушение равномерного распределения зарядов под действием внешнего электрического поля относительно мало и что число Рейнольдса меньше единицы.

При малых значениях отношения $\frac{\varepsilon^2}{\kappa(2\mu + 3\mu')}$ формула (1) переходит в формулу

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

При таком режиме движения скорость электрокапиллярного движения ртути лишь численным коэффициентом отличается от скорости движения жидкого шарика в электрическом поле в изолирующей среде, несущего на себе свободный заряд ε . Как известно, последняя определяется соотношением

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

При втором режиме движения, когда отношение $\frac{\varepsilon^2}{\kappa(2\mu + 3\mu')} \gg 1$,

$$U = \frac{\kappa a E}{\varepsilon} \quad (3)$$

и скорость убывает с возрастанием плотности зарядов в двойном слое. При $\varepsilon_{\max} = \sqrt{\kappa(2\mu + 3\mu')}$ U проходит через максимум

$$U_{\max} = \frac{\varepsilon a E}{2(2\mu + 3\mu')}$$

Если условие идеальной поляризуемости не будет выполнено, то в формуле (1) надо ввести поправку, которая уменьшает скорость движения [1].

Христиансен [1] описал полуколичественные опыты по движению ртутных капель в растворе электролита в электрическом поле. Наблюдаемые им скорости намного превышали скорости обычных электрокинетических движений. Данные Христиансена, однако, не могут быть использованы для проверки уравнения (1). В последующих работах [3] наблюдение над движением капель ртути было применено только для определения условий, при которых ϵ , а следовательно, и U обращаются в нуль.

Экспериментальная часть

В этой работе измерения проводились в приборе, изображенном на рис. 1, служившем для определения величины отклонения падающих капель ртути от вертикали под действием электрического поля. Под давлением ртутного столба ртуть вытекала из от-

тянутого капилляра A каплями радиуса 0,036 см в раствор КВг в глицерине. Период капания равнялся приблизительно 0,9—1,0 сек., вязкость применявшихся растворов при 21—22° 2,6—3,3 пуаза, скорость падения капель в поле силы тяжести около 1,2—1,3 см/сек. Таким образом число Рейнольдса было порядка 0,04. Падающие капельки образовывали столб из ртутных капель вдоль оси прибора, следуя друг за другом на расстоянии примерно 1,3 см.

Перед выполнением измерения подогретый для понижения вязкости до 60—70° раствор в течение 6—7 час. насыщался в боковом сосуде B электролитическим водородом, тщательно очищенным от кислорода над Pd при 300° и высушенным над CaCl_2 . Кроме того, водород пропусклся через раствор при комнатной температуре около суток. Тщательное освобождение раствора от кислорода необходимо для того, чтобы при падении капля не меняла первоначально сообщенного ей заряда.

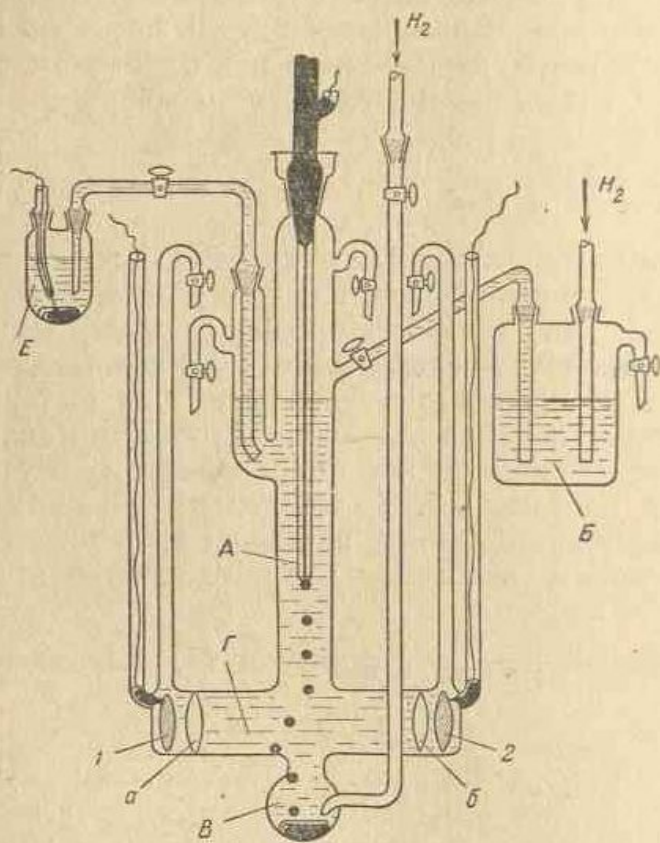
Прибор для измерений соединялся с водородной установкой стеклянными спиралями на шлифах, смазанных тем же глицерином. Очищенный от кислорода раствор перекачивался давлением водорода в сосуд для измерений B , предварительно наполненный водородом. Раствор готовился из химически чистого глицерина, не подвергавшегося даль-

Рис. 1. Прибор для определения подвижности ртутных капель в горизонтальном электрическом поле

нейшей очистке. Иногда использовался глицерин от предыдущего опыта, находившийся в средней части основной ячейки прибора. Однако, как было замечено, глицерин, однажды использованный в опыте, содержит в себе и после пропускания водорода больше деполяризатора, чем свежий глицерин.

Применявшийся для приготовления растворов КВг дважды перекристаллизовывался и прокаливался до темнокрасного каления. Электропроводность применявшихся растворов менялась от $1 \cdot 10^{-5}$ до $1 \cdot 10^{-3}$ ом⁻¹ см⁻¹. Электропроводность раствора измерялась мостиком Кольрауша, а вязкость — вискозиметром Оставаляда при температуре, соответствующей средней температуре опыта. Раствор готовился непосредственно в сосуде B .

Изменение радиуса капель в течение одной серии измерений в зависимости от плотности зарядов на капле и периода капания, а также с изменением вязкости раствора нами не учитывалось, и при вычислениях принималось значение радиуса, определенное предварительно в глицерине близкой вязкости и содержащем растворенный кислород воздуха при той же скорости вытекания. Радиус капель рассчитывался из веса определенного числа капель. Из опытов по определению потенциалов падающих капель



и скорости падения ртутных капель в поле силы тяжести следует, что колебание радиуса в зависимости от плотности зарядов в двойном слое и периода капания не превышают 6—7%. При относительно низкой вязкости растворов, применявшихся в этой работе, как показали предыдущие опыты, изменения радиуса капель, связанные с колебанием вязкости, незначительны.

Для сообщения каплям определенного заряда в цепь, состоящую из вспомогательного электрода, раствора и растущей капли, включался внешний источник э. д. с. Вспомогательным электродом обычно служила ртуть в том же растворе (электрод E). Средняя сила тока заряжения i определялась сильно демпфированным гальванометром с теневого стрелкой, чувствительностью $7,1 \cdot 10^{-9}$ А на одно деление шкалы. Величина ϵ

рассчитывалась по формуле $\epsilon = \frac{i}{A}$, где A — величина поверхности капель, образу-

ющихся в единицу времени. Последняя рассчитывалась из периода капания и радиуса капель. Плотность зарядов на поверхности капель менялась от $30\text{—}35 \cdot 10^{-6}$ кул/см² до $17\text{—}24 \cdot 10^{-6}$ кул/см². Дальнейшее продвижение в сторону отрицательных зарядов было невозможно, так как при больших отрицательных зарядах радиус образующихся капелек меняется со временем.

В нижней части основной ячейки прибора, представляющей горизонтально расположенную трубку диаметром 2,6 см и длиной 10 см, пропусканием тока между платиновыми электродами 1 и 2 создавалось постоянное электрическое поле. На расстоянии 0,4—0,5 см от платиновых электродов со стороны, обращенной к средней части прибора, в трубку Γ были вставлены стеклянные фильтры a и b , которые препятствовали попаданию продуктов электролиза в среднюю часть ячейки.

В конце опыта, продолжавшегося обычно 2—2,5 часа, раствор в приэлектродных пространствах приобретал желтый цвет из-за выделяющегося брома, а сами электроды покрывались пузырьками. Для того чтобы поле в трубке Γ было по возможности однородным, платиновые электроды заполняли почти все сечение трубки и располагались параллельно друг другу. Для избежания влияния включения электрического поля на величину тока заряжения, которое могло бы получиться вследствие прохождения тока между платиновыми электродами и капельным ртутным электродом, все части установки тщательно изолировались эбонитовыми подставками.

Напряжение горизонтального электрического поля E_1 в первом приближении вычислялось из соотношения

$$E_1 = \frac{I}{\chi S}, \quad (4)$$

где S — площадь сечения горизонтальной трубки Γ и I — сила тока, текущего через раствор между платиновыми электродами. Сила тока I измерялась миллиамперметром чувствительностью $5 \cdot 10^{-6}$ и $20 \cdot 10^{-6}$ А на одно деление шкалы. Вычисление напряжения поля через измеренную силу текущего тока позволяло не учитывать падение потенциала на самих платиновых электродах. Напряжение электрического поля менялось от 1,8 до 0,25 В/см, так что падение потенциала в растворе вдоль диаметра капельки не превышало 0,1 В.

Весь прибор помещался в стеклянный термостат большой емкости с плоскопараллельными стенками. Постоянство температуры в термостате поддерживалось в пределах $0,2\text{—}0,3^\circ$.

Подвижность ртутных капель в электрическом поле определялась по отклонению их от вертикальной траектории, соответствующей движению капель при выключенном электрическом поле. Отклонение отсчитывалось на уровне дна трубки Γ горизонтальным микроскопом, окуляр которого был снабжен микрошкалой. Все поле зрения микроскопа делилось на 100 делений. Цена деления шкалы равнялась 0,052 см. Отсчет делений производился с точностью 0,3 деления шкалы окуляра. Сначала определялось отклонение капли при одном направлении поля, затем направление поля менялось и определялось отклонение капли в другую сторону при той же силе тока I . За меру отклонения капли принималась половина общего отклонения при переключении тока. При таком способе отсчета избегалась ошибка, связанная с неточностью определения положения пути вертикального падения капли без поля.

Капли с небольшой плотностью отрицательных зарядов не следуют строго одна за другой в электрическом поле и дают небольшой разброс отклонений (в пределах одного деления шкалы окуляра). В этом случае бралось среднее значение отклонения.

Скорость вертикального падения ртутных капель v' при каждом заряде определялась секундомером по времени прохождения ими всех 100 делений шкалы окуляра. При этом часть пути, проходимого каплей, приходилась на вертикальную трубку и ее продолжение за трубкой Γ , в то время как для нас было важно определить скорость вертикального падения капли в горизонтальной трубке Γ . Однако определение скорости вертикального падения капли непосредственно в трубке Γ было неудобно, так как время прохождения капель вертикального диаметра трубки Γ было мало. Для определения поправки, учитывающей влияние стенок на скорость вертикального падения капли в наших условиях, нами были измерены значения скоростей v' и v в более вязком растворе электролита в глицерине. Оказалось, что в среднем $v = 1,10v'$.

Сила накладываемого электрического поля была такова, что скорость капель в электрическом поле не превышала 30% от скорости вертикального падения.

Влияние стенок прибора и гидродинамического взаимодействия капель в столбе на скорость их движения в электрическом поле нами не учитывалось.

Распределение электрического поля в трубке Γ было проверено зондом, представляющим собой два неполяризуемых бромсеребряных электрода, имеющих форму проволоочек диаметром 0,03 см и длиной в 0,2 см, впаянных параллельно друг другу в тонкие стеклянные трубочки на расстоянии 1,02 см. Между платиновыми электродами 1 и 2 включалось электрическое поле, измерялась сила тока I и одновременно катодным вольтметром чувствительностью $5 \cdot 10^{-3}$ В на одно деление шкалы измерялось падение потенциала в растворе между бромсеребряными электродами зонда, плоскость расположения которых лежала по направлению прохождения силовых линий поля. Измерения проводились в 1N растворе KBr.

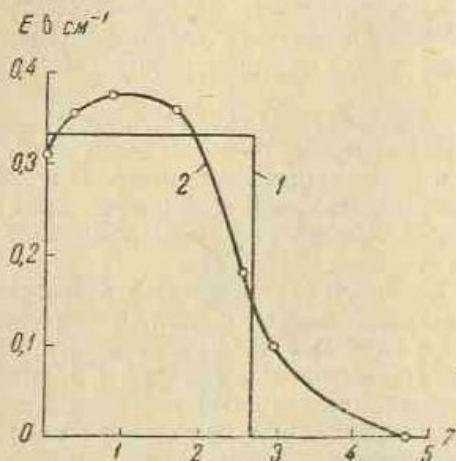


Рис. 2. Распределение электрического поля в горизонтальной трубке Γ в 1N KBr в глицерине. 1 — вычисленное теоретически, 2 — определенное на опыте; $\kappa = 8,7 \cdot 10^{-4}$, $I = 16 \cdot 10^{-4}$ А

Результаты одного из таких измерений приведены на рис. 2. На оси абсцисс рисунка приведены расстояния по вертикали z , отсчитанные от уровня дна прибора вверх, на оси ординат — напряженность поля E на 1 см длины. Кругами обозначены значения напряжений, определенные на опыте зондом (кривая 2), сплошной линией — вычисленные по формуле (4) (кривая 1).

Из рисунка видно, что поле в средней части трубки Γ неоднородно и сложным образом меняется по мере передвижения вдоль вертикальной оси прибора, в то время как рассчитанное по формуле (4), очевидно постоянно на протяжении всего вертикального диаметра трубки Γ и равняется при данных условиях опыта 0,334 В/см. Электрическое поле заходило в вертикальную трубку ячейки, однако при использованных нами полях практически не задевало конца капилляра, находившегося на расстоянии 3 см от горизонтальной трубки Γ .

Для сравнения теории с опытом из наблюдаемой величины горизонтального отклонения капель ртути l вычислялась величина U — «подвижность» капель при $a = 1$, равная

$$U = \frac{\varepsilon}{2\mu + \varepsilon^2/\kappa} \quad (5)$$

Членом $3\mu'$ по сравнению с 2μ можно в нашем случае пренебречь, так как вязкость ртути в 10^3 раз меньше вязкости глицерина.

Обозначим через dz элемент вертикального пути капли, считая $z = 0$ на уровне отсчета отклонений, и через E_z напряжение поля в точке z , тогда

$$l = \int U dt = \frac{1}{v} \int U dz = \frac{aU}{v} \int E_z dz, \quad (6)$$

где v — скорость вертикального падения капли. Интеграл $\int E_z dz$ можно найти из площади под кривой 2 (рис. 2) и осью абсцисс. В этом случае пришлось бы, однако, выполнять измерения с зондом для каждого раствора в отдельности. Удобнее было потому использовать величину E_1 , т. е. напряжение поля, которое бы получалось, если бы линии тока не заходили в вертикальную трубку и поле было строго

однородным. При этих предположениях, очевидно, отклонение l_1 равнялось бы

$$l_1 = aU E_1 D,$$

где D — диаметр горизонтальной трубки Γ .

Обозначим отношение $E_1 D$ — площади под прямой 1 к площади под кривой 2 через K

$$K = \frac{E_1 D}{\int E z dz}.$$

Отношение K , очевидно, уже не зависит от электропроводности раствора. Из формулы (6) следует, что

$$U_{\text{набл.}} = K \frac{lv}{aE_1 D}. \quad (7)$$

K оказалось равным 1,08 — 1,13 в зависимости от способа проведения кривой 2 в области больших значений z . Таким образом можно было принять, что поправка K , учитывающая неоднородность электрического поля в горизонтальной трубке K , приблизительно компенсируется поправкой на влияние стенок прибора на скорость падения капель в поле силы тяжести.

На рис. 3, 4 и 5 приведены кривые, изображающие наблюдаемую зависимость подвижности ртутных капель от плотности зарядов в двойном слое, а также кривые, вычисленные по формуле (5) при различных значениях электропроводности раствора. Как видно из приведенных рисунков, в согласии с теорией наблюдаемая на опыте подвижность ртутных капель в одном и том же растворе вначале возрастает с ростом абсолютного значения заряда на капле, а затем начинает падать. По мере перехода от концентрированных растворов к разбавленным максимальное значение подвижности ртутных капель убывает как на положительной, так и на отрицательной ветви; максимум, полностью отсутствующий в концентрированных растворах, становится все более и более четким.

Однако во всех растворах наблюдаемые значения подвижности ртутных капель сдвинуты в сторону отрицательных зарядов относительно теоретических. Значение подвижности ртутных капель проходит через нуль не при нулевом заряде, как это следует ожидать по теории, а при небольшом отрицательном заряде, равном примерно $3 - (-6) \cdot 10^{-6}$ кул/см². С аналогичным отклонением опытных данных от теории мы уже встречались при изучении зависимости скорости падения ртутных капель и потенциалов падающих капель от плотности зарядов в двойном слое [4]. Так же как и прежде, наблюдаемые откло-

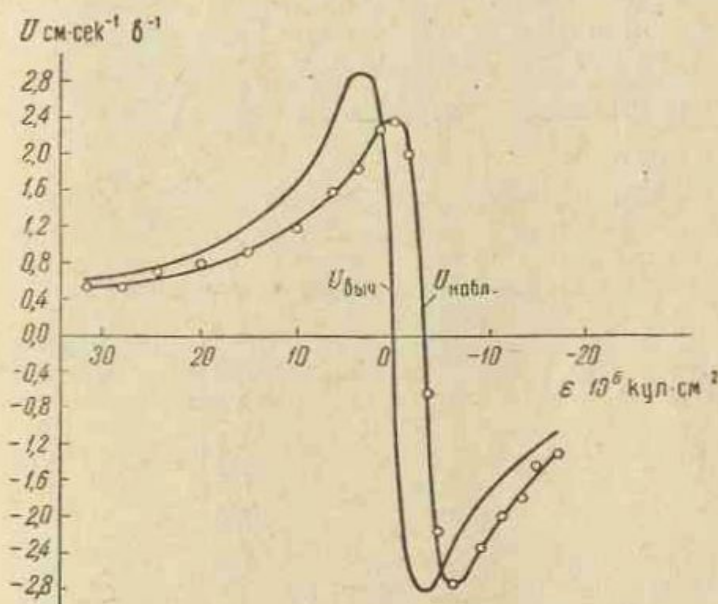


Рис. 3. Зависимость подвижности ртутных капель в электрическом поле от плотности зарядов в 0,02 N KBr в глицерине: $\alpha = 1,9 \cdot 10^{-5}$, $\mu = 2,8$; $\circ \circ \circ$ — наблюдаемые значения подвижности; — вычисленные значения подвижности

нения мы склонны объяснить изменением заряда во время падения капли, вызванным действием остатков растворенного кислорода, которые не удается удалить из раствора.

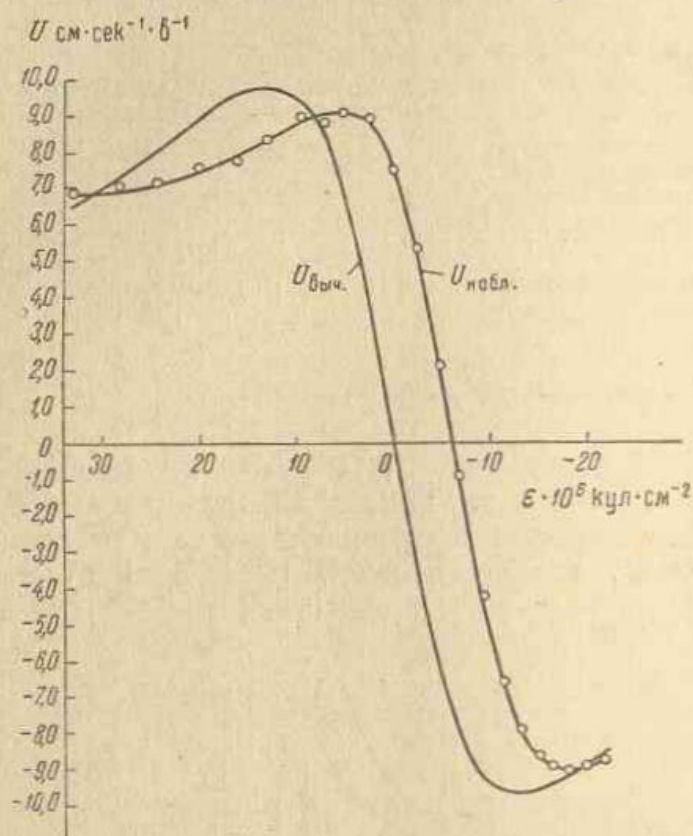


Рис. 4. Зависимость подвижности ртутных капель в электрическом поле от плотности зарядов в 0,5 N KBr в глицерине; $\kappa = 2,47 \cdot 10^{-4}$, $\mu = 3,25$; $\circ \circ \circ$ — наблюдаемые значения подвижности; — вычисленные значения подвижности

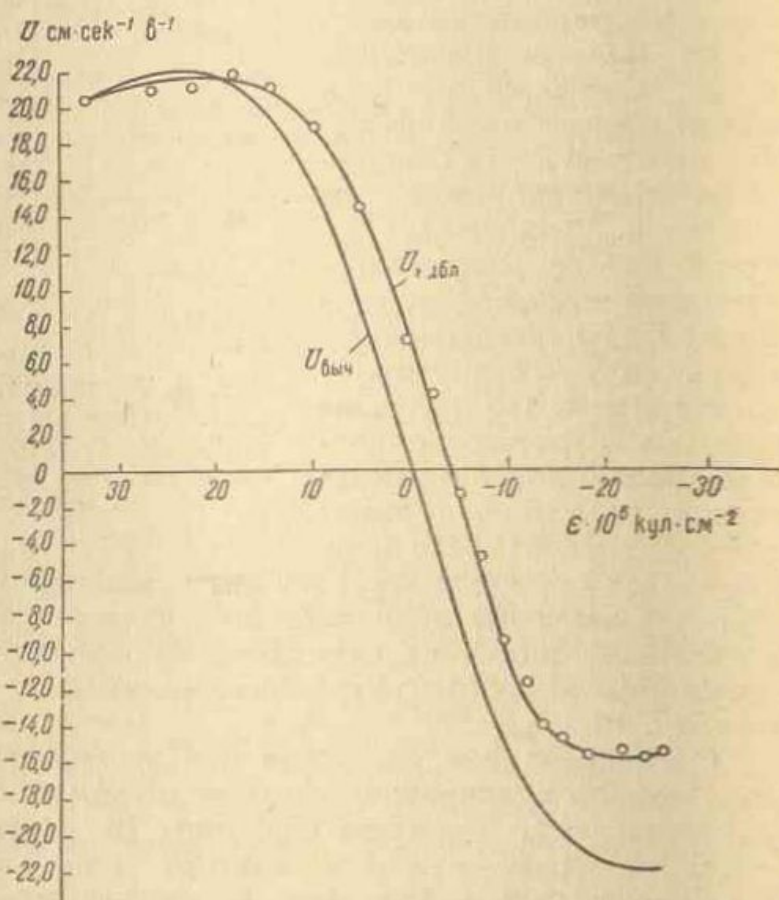


Рис. 5. Зависимость подвижности ртутных капель в электрическом поле от плотности зарядов в 1,5 N KBr в глицерине; $\kappa = 1,0 \cdot 10^{-3}$, $\mu = 2,6$; $\circ \circ \circ$ — наблюдаемые значения подвижности; — вычисленные значения подвижности

В плохо проводящих растворах максимальное значение наблюдаемой на опыте подвижности ртутных капель ниже вычисленного, особенно на положительной ветви (рис. 3). Причина этого расхождения, вероят-

но, сводится к следующему. Максимум подвижности в $0,02 N$ растворе KBr в глицерине соответствует заряду $\pm 3,2 \cdot 10^{-6}$ кул/см² и соответственно потенциалу в двойном слое $-0,11 V$ на отрицательной ветви и $0,07 V$ на положительной относительно потенциала точки нулевого заряда (следует из кривой заряджения, снятой в KBr). При применявшихся нами полях падение потенциала на концах капли составляло примерно $0,09 V$. Таким образом, если в средней части капли потенциал точно соответствовал максимальной подвижности, то справа и слева он должен был отклоняться от этого значения примерно на $0,045 V$ с каждой стороны. При крутом ходе кривой U, ϵ в разбавленных растворах это должно вызвать значительное снижение подвижности капли в целом, особенно на положительной ветви.

В хорошо проводящем растворе на отрицательной ветви максимальное наблюдаемое значение подвижности также ниже вычисленного (рис. 5). Это, вероятно, связано с каким-то восстановительным процессом, сдвигающим первоначально сообщаемый капле заряд в положительную сторону.

Несмотря на имеющиеся отклонения, совпадение теории с опытом можно считать вполне удовлетворительным, тем более что в расчетах не использовались какие-либо произвольные константы.

Представляется интересным сравнить полученные нами значения подвижности ртутных капель со значениями подвижности твердых шариков при всех прочих одинаковых условиях (явление электрофореза). Скорость электрофоретического движения определяется формулой Смолуховского [5]

$$U = \frac{K \xi E}{4\pi\mu}, \quad (8)$$

где ξ — электрокинетический потенциал, K — диэлектрическая постоянная окружающей среды, остальные обозначения прежние. Если вместо ξ ввести среднюю толщину двойного слоя d , определяемую соотношением $4\pi\epsilon d = K\xi$, то уравнение (8) переходит в

$$U = \frac{\epsilon E d}{\mu}. \quad (8')$$

Принимая $d \cong 10^{-7}$ см, $\epsilon = 11 \cdot 10^{-6}$ кул/см² и $\mu = 3,25$, мы получим для подвижности твердых шариков в глицерине значение, равное $\sim 3 \cdot 10^{-6}$ см²/сек $\cdot V$, в то время как наблюдаемое нами для ртутных капель радиусом $0,036$ см в растворе с $\kappa = 2,47 \cdot 10^{-4}$ равнялось $\sim 0,3$ см²/сек $\cdot V$, т. е. превышало подвижность твердых шариков в 10^5 раз.

Нами были также проведены измерения подвижности ртутных капель в электрическом поле в концентрированных растворах KBr в глицерине в присутствии различных поверхностно-активных веществ.

Нарушение равномерного распределения адсорбированных молекул тангенциальным движением приводит к изменению поверхностного натяжения вдоль поверхности капли и создает этим самым силы, тормозящие тангенциальное движение [6]; вследствие этого подвижность ртутных капель в электрическом поле должна убывать.

В качестве поверхностно-активных веществ нами были использованы пиридин, триметилпиридин и нафтиламин. В $1 M$ растворе пиридина и в $0,3 M$ растворе триметилпиридина нам не удалось обнаружить заметного понижения подвижности. Однако в $0,1 M$ растворе нафтиламина наблюдается заметное торможение тангенциального движения и снижение подвижности ртутных капель как на положительной, так, и в особенности, на отрицательной ветви. Результаты одного из таких наблюдений приведены на рис. 6. Торможение тангенциального движения в растворе, содержащем ту же концентрацию нафтиламина, нами на-

блюдалось при изучении скорости падения ртутных капель в поле силы тяжести.

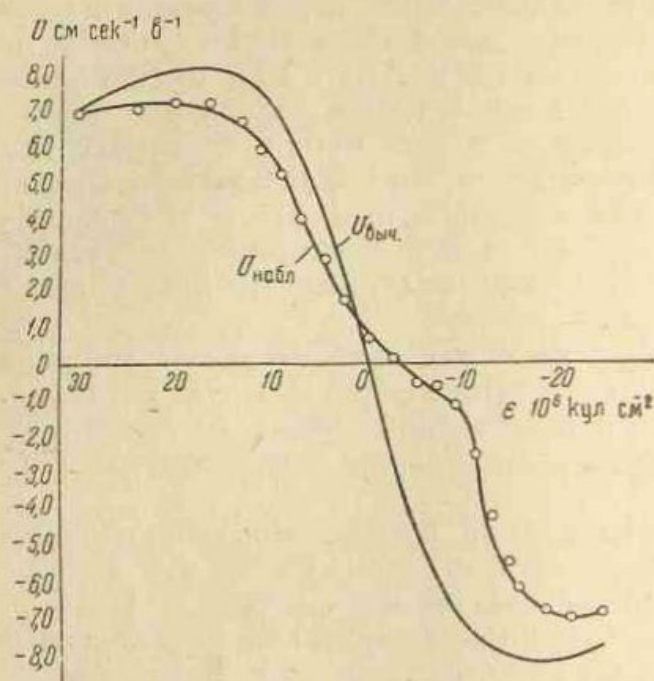


Рис. 6. Зависимость подвижности ртутных капель в электрическом поле от плотности зарядов в двойном слое в 0,1 М растворе нафтиламина в 0,7 N KBr в глицерине; $\kappa = 2,8 \cdot 10^{-4}$, $\mu = 5,2$; $\circ \circ \circ$ — наблюдаемые значения подвижности; — вычисленные значения подвижности

Выражаю благодарность А. Н. Фрумкину за внимание и советы при выполнении этой работы.

Выводы

Изучена зависимость подвижности ртутных капель в электрическом поле в растворе электролита в глицерине от плотности зарядов в двойном слое на поверхности капли и электропроводности раствора. В одном и том же растворе при увеличении абсолютного значения заряда подвижность ртутных капель возрастает, проходит через максимум и затем уменьшается. Максимум подвижности хорошо проявляется в растворах средней и низкой проводимости. При увеличении электропроводности раствора подвижность ртутных капель возрастает. Полученные данные количественно подтверждают выводы из теории Фрумкина — Левича.

Скорость электрокапиллярного движения ртутных капель по порядку величины в 10^5 раз превышает скорость электрофоретического движения твердых частиц.

Добавлением нафтиламина удается заметно понизить подвижность ртутных капель в глицерине.

Академия Наук СССР
Институт физической химии
Москва

Поступила
2.XII.1948

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Фрумкин и В. Г. Левич, Журн. физ. хим., **19**, 533, 1945. Труды Юбилейной сессии АН СССР, стр. 169, 1945.
2. Christiansen, Ann. Phys., (4), **12**, 1072, 1903.
3. А. Н. Фрумкин, ЖОХ, **49**, 207 (1917); Bodforss, Z. Elektrochem., **29**, 127, 1923; Craxford, Phil. Mag., **16**, 268, 1933; Craxford, Gatty and McKay, Phil. Mag., **23**, 1079, 1937.
4. И. А. Багоцкая и А. Фрумкин, Журн. физ. хим., **21**, 1033, 1947; И. Багоцкая и А. Фрумкин, ДАН, **55**, 135, 1947.
5. Smolachowski, Graetz, Handbuch der Elektrizität und des Magnetismus, **2**, S. 385, 1914.
6. А. Н. Фрумкин и В. Г. Левич, Журн. физ. хим., **21**, 1183, 1947.