

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Л. И. БЕЛЯЕВ

**К ВОПРОСУ ОБ ЭЛЕКТРОФОРЕЗЕ ЛАМЕЛЛЕЙ НА ГРАНИЦЕ
РАЗДЕЛА ЖИДКИХ ФАЗ**

(Представлено академиком В. А. Кистяковским 16 III 1937)

Ламеллярные пленки на поверхности раздела жидких фаз могут служить более или менее приближенной моделью фильма, покрывающего поверхность металла. Развитие некоторых положений फिल्मовой теории акад. В. А. Кистяковского настоятельно требует изучения свойств таких фильмов и фильмоподобных образований (1-3). Из различных свойств их наибольший интерес для нас представляют электрические свойства, в частности электрокинетический потенциал, ибо последний, как можно полагать, определяет в значительной мере характер коррозионного процесса у металлов. Между тем в литературе (4-18) имеется весьма мало данных об электрической и в частности электрокинетической природе и свойствах пленок и подобных им систем. Поэтому по предложению акад. В. А. Кистяковского мы начали исследование электрофоретических явлений для ламелл и тонких нитей, имеющее большое значение для फिल्मовой теории коррозии металлов.

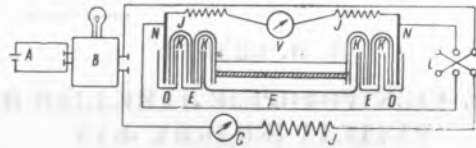
Исследование производилось на поверхности раздела фаз, которая представляет собой, как известно, поле действия поверхностной энергии, зависящее от полярных свойств соприкасающихся поверхностей фаз. Мы исследовали поведение ламелл в извне приложенном электрическом поле на границе раздела жидкость/жидкость. Поэтому можно было а priori ждать значительную сложность явления и экспериментальные затруднения, не имеющие прецедентов в обычном («объемном») электрофорезе.

Пленки получились псевдоэкстракцией изоамиловым спиртом из золя золота, приготовленного восстановлением 0.004% раствора хлорного золота этиловым спиртом. Постоянный электрический ток силой от 5 mA и напряжением до 400 V получался от выпрямителя. Неводной фазой над пленкой мы избрали изоамиловый спирт, как более удобный для наблюдения и измерения явления: при наличии его мы имеем отсутствие конвекционных течений и завихрений, которые искажают явление и затрудняют наблюдение его в случае бензола и эфира. Установка, которой мы пользовались в случае агаровых «электродов», представлена на фигуре.

В случае металлических электродов (платина, медь, ртуть) последние вставлялись непосредственно в электрофоретический сосуд, пронизывая

пленку, причем D , E и K исключались из установки. При включении тока спустя некоторое время наблюдалось весьма быстрое выделение пузырьков газа (H_2) и четкое раздвижение ламеллярной (золотой) пленки от катода; одновременно ламелли притягивались анодом и группировались около него в виде плотного двухмерного образования. Скорость движения отдельных ламеллей была порядка 10^{-2} см/сек. и выше. При переключении тока направление движения менялось на обратное. Явлению электрофореза сопутствовало частичное выделение пузырьков газов на электродах и на ламеллях.

Для того чтобы избежать выделения пузырьков газов, мы перешли к «гельным электродам» (агар, желатина, бумага, керамические трубки и т. п.). При включении тока явление электрофореза протекало обычно двусторонне: часть ламеллей, ближайшая к аноду, двигалась к этому полюсу,



A — источник переменного тока, B — выпрямитель, C — миллиамперметр, D — медные полуэлементы, E — сосуды с KCl , N — электроды, K — агаровые сифоны, L — переключатель, J — сопротивление, Γ — вольтметр, F — электрофоретический сосуд (мы пользовались сосудами открытого типа длиной 7 см, шириной 3 см, глубиной 4 см).

часть же ламеллей, ближайшая к катоду, двигалась к нему. Скорость движения порядка 10^{-3} см/сек. (и менее). При переключении полюсов изменения движения не происходило; иногда явление происходило еще более сложно. Предполагая, что причиной столь сложных и мало воспроизведенных данных электрофореза являются тонкое капиллярное строение агаровых электродов и возникающее вследствие этого явление электроэндосмоса, мы применили «жидкие электроды». В установке (см. фигуру) были исключены медные полуэлементы, а вместо агаровых сифонов употреблялись сифоны с водой или слабым раствором электролита. В этом случае все же явление происходило обычно двусторонне, как описано выше. Скорость движения ламеллей порядка 10^{-4} см/сек. (и более).

Скорость электрофореза находится в обратной зависимости от расстояния между ламеллю и электродом (табл. 1).

Таблица 1
Скорость движения ламеллей в электрическом поле
а) К аноду (150 В, 2 мА) б) К катоду (300 В, 4 мА)

Расстояние ламелли от анода	Скорость в см/сек.	Таблица 1	
		а) К аноду (150 В, 2 мА)	б) К катоду (300 В, 4 мА)
		Расстояние ламелли от катода	Скорость в см/сек.
2.0	$2.2 \cdot 10^{-2}$	1.0	$4.3 \cdot 10^{-3}$
2.5	$1.5 \cdot 10^{-2}$	2.0	$3.2 \cdot 10^{-3}$
3.5	$1.3 \cdot 10^{-2}$	4.5	$2.7 \cdot 10^{-3}$
4.5	$0.9 \cdot 10^{-2}$	5.0	$3.0 \cdot 10^{-3}$
5.5	$0.6 \cdot 10^{-2}$	8.0	$1.9 \cdot 10^{-3}$

Эти данные становятся понятными, если учесть, что распределение электрических силовых линий вблизи электродов наиболее плотно, а при удалении от электрода оно становится менее плотным. Повидимому как-

дая ламелль представляет собой плоский полупроводник, поляризующийся последовательно на границе фаз под влиянием извне приложенного постоянного электрического поля. При этом край ламелли, прилегающий к более близкому полюсу, приобретает заряд, ему противоположный, вследствие чего и притягивается им. Может влиять также факт движения ионов вблизи поверхности раздела жидких фаз, так как одновременно происходит электролиз воды и имеющихся в ней примесей электролитов. На это указывает в частности выделение пузырьков газа на ламеллях при электрофорезе и то, что ламелль золота притягивается как правило тем полюсом, к которому она ближе находится; если ламелль отодвинуть от электрода, к которому она притянулась, то она вновь притягивается им. Связь с электролизом видна также из факта агрегирования ламеллей у электрода и из внешней аналогии картин обоих явлений: в том и другом случае мы имеем движения составных частей к обоим полюсам одновременно.

Обе приведенные предварительные гипотезы не исключают, а дополняют друг друга. Во всяком случае следует принимать во внимание участие ряда факторов, усложняющих исследуемое явление, особенно сил поверхностной энергии. Наличие громадной общей поверхности ламеллей должно обусловить эффект адсорбции на них (например одноионных ионов). Одновременно изменяются полярные взаимоотношения на границах раздела фаз и в частности смачивание, которое несомненно влияет на течение описываемого явления электрофореза.

Пленка, собравшаяся около электрода, имеет другое строение и иные свойства, чем до электрофореза: ламелли этой пленки имеют большую величину и обладают меньшей подвижностью в электрическом поле. Чем более подвергаются воздействию тока ламелли, тем менее подвижными они становятся в электрическом поле и тем более агрегируются вблизи электрода (табл. 2).

Таблица 2

Влияние продолжительности воздействия электрического тока на движение ламеллей золота

Порядковый номер электрофоретич. процесса (включ. тока)	Продолжительность воздействия тока на пленку в минутах	Средняя скорость электрофореза в см/сек.	Направление движения
1	1	$0.7 \cdot 10^{-2}$	К катоду
2	60	$0.5 \cdot 10^{-4}$	» »
3	120	$0.3 \cdot 10^{-4}$	» аноду
4	150	$0.2 \cdot 10^{-5}$	» »
5	200	0	Ламелли неподвижны

Рассмотрение данных таблицы наводит на мысль о перезарядке и разрядке ламеллей в процессе электрофореза под влиянием электрического поля и адсорбции. Повидимому около соответствующего электрода происходит частичный разряд ламеллей, вследствие чего они агрегируются — происходит процесс, аналогичный солидации, по акад. В. А. Кистяковскому⁽³⁾: удельная поверхность их при этом уменьшается, что вызывает уменьшение адсорбции ионов из раствора, а вместе с тем уменьшение заряда и скорости. Воспроизводимость явления незначительна. При выключении тока ламел-

лярная пленка распадается на составляющие ее ламелли (очевидно под действием поверхностных сил), включение тока снова вызывает электрофоретическое движение ламеллей, что опять-таки указывает на значение адсорбции в процессе.

Отметим громадную скорость электрофореза на границе раздела жидких фаз: она значительно превосходит как скорость обычного электрофореза различных зелей (в объемах), так и абсолютные (истинные) скорости ионов, даже наиболее подвижных, как H' и OH' . Это тем более интересно, что пленка представляет двухмерный коагулят золя, у которого ζ -потенциал близок к нулю; не менее замечательно, что масса и величина ламеллей несоизмеримо велики по сравнению не только с ионами, но и с мицеллами. Возможно, что объяснение этому факту следует искать в малом внутреннем трении на поверхности раздела, а также в значительной скорости движения к электродам выделяющихся электролитически пузырьков газов.

Большая масса ламеллей обуславливает явление механической инерции: при переключении полюсов ламелли обычно продолжают двигаться в прежнем направлении; это может зависеть от некоторого «индукционного периода», протекающего до момента начала заряжения ламеллей и выделения газов на них.

Кроме ламеллярных пленок золота мы исследовали электрофорез других пленок на границе жидких фаз. При этом как правило пленки ламинарного типа (например из золя гидрата окиси Fe) были неподвижны в электрическом поле; пленки промежуточного типа обнаруживали движение по образцу ламеллярных (пленка из берлинской лазури). Отсутствие электрофореза у ламинарных пленок можно объяснить их массивностью, а также гидрофильностью, прочной связью с поверхностью раздела фаз, особенно с водной фазой, а также их структурными особенностями, механически затрудняющими движение. Пленка из порошка угля вела себя подобно пленке золота, т. е. притягивалась к аноду и отталкивалась от катода, а пленки хлорокиси магния отталкивались и от анода и от катода (явление, обратное электрофорезу пленки золота с «агаровыми электродами»). Применяя жидкую пленку из раствора олеата натрия в изоамиловом спирте, мы констатировали явление растяжения такой пленки (или, точнее, тонкого жидкого слоя) по направлению к аноду; это расширение носит периодический характер и повидному связано с электрокапиллярными свойствами пленок.

Если порошок угля посыпать сверху в систему

водный раствор мыла

изоамилалкогольный раствор мыла

то при включении тока часть порошка, лежащая на границе жидкость/жидкость, идет к аноду; часть же порошка, лежащая на границе жидкость/воздух, идет к противоположному полюсу. Это явление позволяет говорить о наличии «обращения электрофореза» под влиянием тонких слоев поверхностно активных веществ на границах гетерополярных фаз.

Электрофорез капель воды на границе жидкость/жидкость мы наблюдали таким образом: капля воды из капилляра осторожно спускалась в слой изоамилового спирта; при этом она оставалась лежать на границе с водой. Включение ее в постоянный электрический ток вызывало быстрое движение к катоду.

Мы пытались определить электрофорез ламеллей также на границе жидкость/воздух. Был взят раствор хлорного золота с ламеллями на поверх-

ности его; при включении полюсов (400 V, 5 mA) можно было наблюдать лишь слабое движение в сторону анода. Таким образом отсутствие неводной жидкой фазы и соприкосновение с воздухом прекращают электрофорез. Это доказывается тем, что стоит прилить на поверхность раздела жидкость/газ изоамиловый спирт, как ламелли золота вновь приобретают способность быстрого движения в электрическом поле. Повидимому этот факт следует объяснить различной адсорбцией и полярностью на границе жидкость/жидкость и жидкость/газ.

В заключение приношу глубокую благодарность акад. В. А. Кистяковскому за высокоценное руководство и И. В. Кротову за ряд интересных указаний.

Коллоидо-электрохимический институт.
Академия Наук СССР.
Москва

Поступило
16 III 1937.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. А. Кистяковский, ДАН, 419 (1930). ² В. А. Кистяковский, Успехи химии, вып. 2, 237—249 (1933). ³ В. А. Кистяковский, Тр. 4-й конференции по коррозии металлов, 9—17 (1935). ⁴ Adam a. Harding, Proc. Roy. Soc., 138, 411 (1932). ⁵ А. В. Думанский и О. А. Думанский, ЖФХ, 5, 673 (1934). ⁶ Schulman u. Hughes, Proc. Roy. Soc., 138, 430 (1932). ⁷ Koll. ZS., 61, 2 (1932). ⁸ С. Г. Мокрушин, ЖФХ, 5 (и след.) (1934). ⁹ Coehn, ZS. f. ph. Ch., 125, 401 (1927). ¹⁰ Kenrick, ZS. f. ph. Ch., 19, 625 (1896). ¹¹ Pellat, Ann. d. Chim. et Phys., 24, 5 (1881). ¹² Brown, Phil. Magaz., 5, 591 (1903). ¹³ De Broglie, C. R., 152, 696 (1911). ¹⁴ Oberbeck, Ann. d. Physik, 31, 337 (1887). ¹⁵ Debye, Phys. ZS., 13, 97 (1912). ¹⁶ A. Marcelin, Solutions superficielles (1933). ¹⁷ Humphry, Koll.-ZS., 38, 306 (1926); 41, 293 (1927). ¹⁸ Buchner u. van. Koyen, Koll. ZS., 49, 249 (1929).