

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Г. Л. НАТАНСОН

**К ВОПРОСУ О МЕХАНИЗМЕ БАЛЛОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ  
ЯВЛЕНИЙ**

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 8 VI 1950)

Баллоэлектрический эффект (б. э.) — явление образования суммарного электрического заряда на облаке тумана, получаемого путем распыления жидкости, — исследовался в основном на водных растворах. При этом оказалось <sup>(1)</sup>, что для очень разбавленных растворов неорганических электролитов наблюдается отрицательный б. э. (отрицательная электризация облака), который при концентрациях порядка  $10^{-3}$ — $10^{-2}$  *N* переходит в положительный. Для концентрированных водных растворов неорганических электролитов в присутствии капиллярно-активных добавок (к. а. д.) А. Н. Фрумкин и А. Д. Обручева <sup>(2)</sup>, в результате анализа опытов Христиансена <sup>(3)</sup>, показали, что знак б. э. противоположен знаку скачка потенциала, вызываемому к. а. д. на поверхности раствора. При этом абсолютная величина б. э. растет с увеличением концентрации электролита и скачка потенциала на поверхности. Данные Христиансена для разбавленных растворов электролитов в присутствии к. а. д. не были систематизированы А. Н. Фрумкиным и А. Д. Обручевой.

Как показывает табл. 1, для водных растворов капиллярно-активных органических соединений в отсутствие добавленного неорганического электролита также удастся установить совершенно отчетливую закономерность. В таблице приведены: *П* — знак скачка потенциала, возникающего при адсорбции к. а. д. на поверхности раствора (знак наружной обкладки дипольного двойного слоя), *Э* — знак б. э. в отсутствие неорганического электролита (по данным Христиансена), *И* — знак заряда капиллярно-активного иона, образующегося в результате диссоциации к. а. д. В левой половине таблицы приведены вещества с высокой константой диссоциации в водном растворе ( $K > 10^{-5}$ ), в правой — с более низкой ( $K < 10^{-5}$ ). Так как концентрация к. а. д. в опытах Христиансена соответствовала  $10^{-2}$ — $10^{-1}$  *N*, то из значений *K* следует, что для веществ первой группы, даже при полном отсутствии неорганического электролита, в результате собственной диссоциации к. а. д. концентрация ионов в растворе  $> 10^{-3}$  *N*, в то время как для веществ второй группы она ниже. Сопоставление данных, приведенных в таблице, позволяет установить, что для веществ первой группы характерно различие в знаках б. э. и скачка потенциала на поверхности, а для веществ второй группы (за тремя исключениями) характерно совпадение знака б. э. со знаком заряда капиллярно-активного иона. Таким образом, оказывается возможным сформулировать следующую общую закономерность, справедливую для водных растворов всех веществ: при низких концентрациях ионов знак б. э. совпа-

дает со знаком заряда присутствующего капиллярно-активного иона, при высоких концентрациях ионов он противоположен знаку скачка потенциала на поверхности.

Закономерность, наблюдающаяся при низких концентрациях ионов, легко укладывается в рамки теории <sup>(1)</sup>, связывающей б. э. с тангенциальным разрывом двойного электрического слоя на поверхности, если иметь в виду ионный диффузный двойной слой, возникающий вследствие различной адсорбируемости анионов и катионов. Для водных растворов неорганических солей внешняя обкладка ионного двойного слоя на поверхности раствор/воздух всегда отрицательна <sup>(4)</sup>. Однако закономерность, наблюдаемую при высоких концентрациях ионов, значительно труднее увязать с теорией разрыва двойного слоя.

Для объяснения инверсии знака б. э. водных растворов неорганических электролитов при повышении концентрации Ленардом <sup>(1)</sup> было привлечено представление о наличии на поверхности воды двойного слоя, возникающего в результате диэлектрического смещения в молекулах поверхностного слоя и ориентированного отрицательной обкладкой наружу. А. Н. Фрумкин также приходит к выводу о существовании на поверхности воды двойного слоя, состоящего из ориентированных перманентных диполей со скачком потенциала порядка десятых вольт <sup>(5)</sup>. Согласно Ленарду, при повышении концентрации электролита начинает происходить нейтрализация дипольного двойного слоя катионами, что приводит к появлению положительного б. э. Подобная же нейтрализация дипольного двойного слоя, образующегося в результате адсорбции к. а. д. на поверхности раствора, согласно А. Н. Фрумкину и А. Д. Обручевой, объясняет правило различия знаков б. э. и скачка потенциала для концентрированных растворов неорганических солей в присутствии к. а. д.

Следует отметить, что представление о нейтрализации дипольного двойного слоя встречает некоторые серьезные трудности. Первая трудность, выступающая отчетливо для случая водных растворов неорганических солей в отсутствие к. а. д., состоит в том, что представление об обогащении поверхностного слоя катионами противоречит результатам измерений поверхностного потенциала этих растворов. А. Н. Фрумкин <sup>(4)</sup> было показано, что в концентрированных растворах неорганических солей скачок потенциала при повышении концентрации делается все более отрицательным, т. е. поверхностный слой обогащается анионами. Вторая трудность, которую уже подчеркивали А. Н. Фрумкин и А. Д. Обручева, заключается в том, что трудно себе представить заметное пространственное разделение ионов под влиянием дипольного двойного слоя. Эта трудность становится особенно отчетливой в свете некоторых новых, полученных автором, экспериментальных результатов.

В этих опытах исследовалась электризация капель диаметром от 1 до 4  $\mu$ , полученных при распылении неиспаряющихся растворов в глицерино-водной смеси, содержащей 75% по весу, или 37% молекулярных глицерина. Опыты показали, что при распылении исходной глицерино-водной смеси, а также при добавлении в отдельности KCl или к. а. д. получалась в основном симметричная электризация, при которой образуется одинаковое число положительных и отрицательных капель каждого размера и средний арифметический заряд капель близок к нулю. При одновременном же добавлении KCl и к. а. д. наблюдается резкий эффект несимметричности, знак которого меняется при диаметре капель 1,5—2  $\mu$  и зависит от характера к. а. д. В случае добавок, дающих положительный скачок потенциала на поверхности чистых водных растворов, капли с диаметром  $> 2 \mu$  преимущественно положительны, а капли  $< 2 \mu$  преимущественно отрицательны. При изменении знака скачка потенциала обращается знак электризации. При увеличе-

нии концентрации KCl и к. а. д. растет величина эффекта. Результаты показаны на примере двух растворов на рис. 1.

Полученные результаты находятся в близком соответствии с результатами по б. э. на подобных системах. Действительно, знак капель диаметром  $< 2 \mu$  в наших опытах совпадает со знаком б. э. в опытах Христиансена в присутствии концентрированных растворов неорганических электролитов. Так как, благодаря быстрой седиментации более крупных капель, знак заряда облака всегда соответствует знаку заряда более мелких капель, то полученные результаты в этом отношении соответствуют ожиданию. Однако большая величина капель в точке инверсии знака заряда вряд ли может быть согласована с какой-либо теорией разрыва нейтрализованного дипольного двойного слоя, так как разделение ионов под влиянием последнего не может происходить на расстояния порядка микронов.

Объяснение найденного явления сильно затрудняется ограниченностью наших сведений о механизме и динамике образования капель в

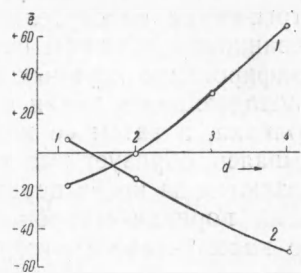


Рис. 1. 1 — 0,15 N п-крезол + 0,4 N KCl; 2 — 0,1 N п-нитрофенол + 0,8 N KCl;  $\epsilon$  — средний арифметический заряд в элементарных единицах

Таблица 1

$K > 10^{-5}$	п	э	и	$K < 10^{-5}$	п	э	и
Монохлоруксусная к-та . . . . .	—	+	—	п-нитрофенол . . . . .	—	—	—
Дихлоруксусная к-та . . . . .	—	+	—	п-хлорфенол . . . . .	—	—	—
Трихлоруксусная „ . . . . .	—	+	—	Пирокатехин . . . . .	—	—	—
Монобромуксусная „ (—) . . . . .	(—)	+	—	Резерцин . . . . .	—	—	—
Трибромуксусная „ . . . . .	—	+	—	Гидрохинон . . . . .	—	—	—
β-иодпропионовая „ . . . . .	—	+	—	Пирогаллол . . . . .	—	—	—
αβ-трихлормасляная к-та . . . . .	(—)	+	—	Флороглюцин . . . . .	(—)	—	—
Муравьиная к-та . . . . .	—	+	—	Оксигидрохинон . . . . .	(—)	+	—
Щавелевая „ . . . . .	—	+	—	Орцин . . . . .	(—)	—	—
Малоновая „ . . . . .	—	+	—	Анилин . . . . .	+	+	+
Метиламин . . . . .	(+)	—	+	п-толуидин . . . . .	+	+	+
Диметиламин . . . . .	(+)	—	+	м-толуидин . . . . .	(+)	+	+
Этиламин . . . . .	+	—	+	о-толуидин . . . . .	+	+	+
Диэтиламин . . . . .	+	—	+	Пиридин . . . . .	(+)	—	+
Триэтиламин . . . . .	+	—	+	Хинолин . . . . .	(+)	+	+
Бензиламин . . . . .	+	—	+	Хинин . . . . .	(+)	+	+
Пиперидин . . . . .	(+)	—	+	Цинхонин . . . . .	(+)	+	+
Уксусная к-та . . . . .	+	—	—	Стрихнин . . . . .	(+)	+	+
Пропионовая „ . . . . .	+	—	—	Морфин . . . . .	(+)	—	+
н-масляная „ . . . . .	+	—	—	п-хлоранилин . . . . .	(—)	+	+
Валериановая „ . . . . .	+	—	—	м-хлоранилин . . . . .	(—)	+	+
Янтарная к-та . . . . .	+	—	—	Ванилин . . . . .	(+)	—	—
Молочная „ . . . . .	(+)	—	—	Фенол . . . . .	+	—	—
α-оксимасляная к-та . . . . .	(+)	—	—	п-крезол . . . . .	+	—	—
β-оксимасляная „ . . . . .	(+)	—	—	Метиловый спирт . . . . .	+	—	—
Бензойная к-та . . . . .	+	—	—	Этиловый спирт . . . . .	+	—	—
Галловая „ . . . . .	(+)	—	—	Пропиловый спирт . . . . .	+	—	—
				Изобутиловый спирт . . . . .	+	—	—
				Аллиловый спирт . . . . .	+	—	—

Примечание. В графе П данные без скобок приведены на основании измерений А. Н. Фрумкина (\*), а данные в скобках обозначают знак, обратный знаку б. э. при высокой концентрации электролита.

процессе распыления жидкости, особенно в части, касающейся образования столь мелких капель. В самых общих чертах при пульверизации происходят следующие процессы. С поверхности распыляемой жидкости отрываются сравнительно крупные частицы, которые затем в турбулизованном воздушном потоке распадаются на более мелкие. Микрофотографирование крупных капель, порядка миллиметров, показало (<sup>7</sup>), что распадающаяся капля в воздушном потоке сперва деформируется в виде колпака, а затем ее верхушка растягивается в оболочку, которая, разрываясь, образует ряд мелких капель, в то время как более крупные образуются из краев первичной частицы. Если считать, что капли с размерами порядка микронов образуются по аналогичному механизму или по какому-либо другому, связанному с образованием более мелких капель из растянутой части первичной частицы, то мы получим следующую картину. Так как растяжение связано с образованием свежей поверхности и так как время адсорбции к. а. д. на свежей поверхности больше времени разрыва, то в момент разрыва удельная адсорбция к. а. д. на растянутой поверхности будет меньше, чем на нерастянутой, а следовательно, будет меньше и соответствующий скачок потенциала. Поэтому между растянутой и нерастянутой частями первичной частицы в процессе разрыва возникнет разность потенциалов, под влиянием которой начнется переход ионов из одной части в другую. Явление будет аналогично процессу контактного заряжения двух одинаковых металлов, обладающих различным характером двойного слоя на поверхности, а следовательно, и различной работой выхода. Нетрудно сообразить, что подобный механизм действительно обеспечивает противоположность знака заряда более мелких капель и знака скачка потенциала на поверхности. Увеличение концентрации электролита, увеличивая электропроводность, способствует переходу ионов. Инверсия знака эффекта при размерах капель именно в 1,5—2  $\mu$ , с этой точки зрения, означает, что меньшие капли в данных условиях образуются преимущественно из растянутой части первичных частиц, а большие — из нерастянутой.

В итоге мы получаем, что результирующий б. э. зависит от наложения двух факторов: эффекта разрыва ионного двойного слоя и эффекта контактного заряжения. При низкой концентрации ионов, благодаря большой толщине ионного диффузного двойного слоя и малой электропроводности жидкости, преобладает первый фактор, при высокой концентрации — второй.

Для концентрированных чисто водных растворов неорганических электролитов величина б. э. значительно ниже, чем в присутствии к. а. д., и практически не зависит от ионного скачка потенциала. Это связано, вероятно, с тем, что время релаксации для ионного двойного слоя на поверхности значительно ниже, чем для дипольного слоя адсорбированной добавки.

Научно-исследовательский  
физико-химический институт  
им. Л. Я. Карпова

Поступило  
5 VI 1950

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> P. Lenard, Ann. Phys., 47, 463 (1915). <sup>2</sup> А. Фрумкин и А. Обручева, Koll. Z., 54, 2 (1931). <sup>3</sup> C. Christiansen, Ann. Phys., 40, 107, 233 (1913); 51, 530 (1916); 59, 95 (1919). <sup>4</sup> А. Фрумкин, Труды Ин-та им. Карпова, № 2, 106 (1924); Zs. phys. Chem., 109, 34 (1924). <sup>5</sup> А. Фрумкин, Journ. Chem. Phys., 7, 552 (1939). <sup>6</sup> А. Фрумкин, Тр. Ин-та им. Карпова, № 3, 3 (1924); Zs. phys. Chem., 111, 190 (1924); А. Фрумкин, А. Донде и Р. Кульварская, Тр. Ин-та им. Карпова, № 5, 17 (1926); Zs. phys. Chem., 123, 321 (1926). <sup>7</sup> P. Lenard, Ann. Phys., 65, 629 (1921).