

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 (1), 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 (2), в результате анализа опытов Христиансена (3), 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 удается 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. совпадает

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 ⁽¹⁾, 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 ⁽⁴⁾. Однако закономерность, наблюдалась 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 ⁽¹⁾ 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 вольта ⁽⁵⁾. 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. Фрумкиным ⁽⁴⁾ 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 μ , полученных при распылении неиспаряющихся растворов в глицеринно-водной смеси, содержащей 75% по весу, или 37% молекулярных глицерина. Опыты показали, что при распылении исходной глицеринно-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 μ 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-

ния 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

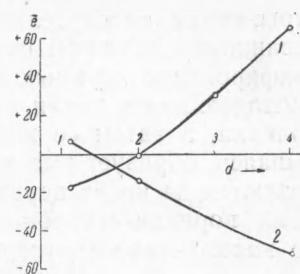


Рис. 1. 1 — $0,15 \text{ N}$ *n*-крезол + $0,4 \text{ N}$ KCl ; 2 — $0,1 \text{ N}$ *n*-нитрофенол + $0,8 \text{ N}$ KCl ; e — средний арифметический заряд в элементарных единицах

Таблица 1

$K > 10^{-5}$	P	\mathcal{E}	I	$K < 10^{-5}$	P	\mathcal{E}	I
Монохлоруксусная к-та	—	+	—	<i>n</i> -нитрофенол	—	—	—
Дихлоруксусная к-та	—	+	—	<i>n</i> -хлорфенол	—	—	—
Трихлоруксусная „	—	+	—	Пирокатехин	—	—	—
Монобромуксусная „	(—)	+	—	Резерцин	—	—	—
Трибромуксусная „	—	+	—	Гидрохинон	—	—	—
β -иодопропионовая „	—	+	—	Пирогаллол	—	—	—
$\alpha\alpha\beta$ -трихлормасляная к-та	(—)	+	—	Флороглюцин	(—)	—	—
Муравьиная к-та	—	+	—	Оксигидрохинон	(—)	+	—
Шавелевая „	—	+	—	Орцин	(—)	—	—
Малоновая „	—	+	—	Анилин	+	+	+
Метиламин	(+)	—	+	<i>n</i> -толуидин	+	+	+
Диметиламин	(+)	—	+	<i>m</i> -толуидин	(+)	+	+
Этиламин	+	—	+	<i>o</i> -толуидин	+	+	+
Диэтиламин	+	—	+	Пиридин	(+)	—	+
Триэтиламин	+	—	+	Хинолин	(+)	+	+
Бензиламин	+	—	+	Хинин	(+)	+	+
Пиперидин	(+)	—	+	Цинхонин	(+)	+	+
Уксусная к-та	+	—	—	Стрихнин	(+)	+	+
Пропионовая „	+	—	—	Морфин	(+)	—	+
<i>n</i> -масляная „	+	—	—	<i>n</i> -хлоранилин	(—)	+	+
Валериановая „	+	—	—	<i>m</i> -хлоранилин	(—)	+	+
Янтарная к-та	+	—	—	Ванилин	(+)	—	—
Молочная „	(+)	—	—	Фенол	+	—	—
α -оксимасляная к-та	(+)	—	—	Метиловый спирт	+	—	—
β -оксимасляная „	(+)	—	—	Этиловый спирт	+	—	—
Бензойная к-та	+	—	—	Пропиловый спирт	+	—	—
Галловая „	(+)	—	—	Изобутиловый спирт	+	—	—
				Аллиловый спирт	+	—	—

П р и м е ч а н и е. В графе P данные без скобок приведены на основании измерений А. Н. Фрумкина (6), 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 ⁽⁷⁾, 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 μ , 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 результативный 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

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