

О. Н. ГРИГОРОВ и Н. К. БАРАБАНЩИКОВА

### ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ НА ОТКРЫТЫХ ПОВЕРХНОСТЯХ

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 4 IX 1953)

Рассматривая сущность явлений электроосмоса и потенциала протекания в свете современных представлений о наличии и строении двойного электрического слоя ионов на границе раздела фаз, можно прийти к выводу, что для обнаружения электроосмоса и потенциала протекания наличие отдельного капилляра или системы капилляров, замкнутых по сечению, не является обязательным условием. Безусловно необходимым и достаточным должно быть наличие поверхности твердого тела, пленки жидкости на ней и приложение разности потенциалов в случае электроосмоса или обеспечение движения пленки жидкости по отношению к твердому телу для потенциала протекания. Для проверки правильности этих предположений нами был проведен ряд опытов.

Электроосмос. Были проведены опыты по определению электроосмотического переноса жидкости в открытой с двух сторон щели, образованной между двумя пластинками из матового стекла размером  $10 \times 1,5$  см. Для получения тонкой щели ( $5 \cdot 10^{-2}$  мм) на углах между пластинками помещались маленькие кусочки целлофана. Щель вставлялась на пробках в стеклянные трубки, снабженные отростками для присоединения на шлифах агаровых ключей, капилляров для учета объема перемещающейся жидкости и кранов для наполнения прибора. Ток подводился от кенотрона на 430 в с помощью медных электродов в стаканчиках с раствором  $\text{CuSO}_4$ . Опыты проводились с раствором  $0,02 N \text{KCl}$ . Для сравнения были проведены опыты по обычной методике с порошком стекла в видоизмененном приборе Уметсу. Величина  $\zeta$ -потенциала рассчитывалась по обычной формуле

$$\zeta = \frac{4\pi\kappa\eta V}{DI} \cdot 9 \cdot 10^4,$$

где  $\kappa$  — удельная электропроводность раствора,  $\eta$  — вязкость раствора,  $D$  — диэлектрическая постоянная,  $I$  — сила тока в амперах,  $V$  — перенесенный объем жидкости в  $\text{см}^3$  за 1 сек. и  $9 \cdot 10^4$  — пересчетный множитель. Результаты сведены в табл. 1 (удельная электропроводность раствора  $2,43 \cdot 10^{-3} \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ ).

Как видно из приведенных данных, значения электрокинетического потенциала по обоим методикам близки между собой.

Опыты по электроосмосу на открытой поверхности были проведены при помощи электрофорной машины. Бралась стеклянная пластинка размером  $15 \times 3$  см и к ней подводились два плоских электрода из оловянной фольги на расстоянии 10 см. В пространство между электродами наносилась пленка жидкости — дистиллированной воды. Расстояния от краев пленки до электродов были около 2 см. Электроды соединялись с полюсами электрофорной машины. При пуске машины в ход отчетливо

наблюдалось сначала быстрое утолщение пленки около одного из полюсов, затем прорыв границы и появление струйки воды, быстро доходящей до электрода. При переключении полюсов то же явление протекало в обратном направлении. Из приведенного опыта очевидно, что электроосмотический перенос жидкости может осуществляться на открытой поверхности.

Таблица 1

Характеристика опыта	$VU \cdot 10^6$	$\zeta, \text{мВ}$
В открытой щели Опыт 1	3,24	11,0
	3,3	11,2
	3,13	10,7
	3,42	11,6
	3,13	10,7
	3,54	12,0
В капиллярной порошковой системе . . . . .	Средн.	11,2
	3,5	11,8

Потенциал протекания. Для того чтобы обнаружить потенциал протекания на открытой поверхности, необходимо было создать быстрое движение тонкого слоя жидкости на поверхности. После ряда предварительных опытов мы остановились на приборе, схема которого изображена на рис. 1.

На вал электромотора *F* был укреплен диск из плексигласа *A* диаметром в 20 см. Диск вращался в плексигласовой обойме *B* с зазором около 0,5 мм, что обеспечивало при хорошей центровке отсутствие сухого трения и в

то же время было достаточно для свободного перетекания жидкости при вращении диска на обойму. Обойма укреплялась на стойке и весь прибор монтировался на толстой доске, привинчивавшейся к лабораторному столу. Над диском, на штативе помещалась трубка *C* с оттянутым кончиком, в которую вставлялся хлоросеребряный электрод и подавался раствор из бутылки *E*, второй хлоросеребряный электрод помещался в канавку на обойме *D*. Скорость вращения диска регулировалась при помощи введенного в цепь реостата *R* и учитывалась по числу оборотов в минуту предварительной калибровки по тахометру. Возникающая между электродами разность потенциалов при вращении диска измерялась компенсационным методом на потенциометре *P* завода «Эталон». Ряд опытов показал, что наличие электрометра в схеме не является необходимым, так как достаточно четкие и воспроизводимые результаты получались нами с зеркальным гальванометром чувствительностью по току  $9,5 \cdot 10^{-10}$  а.

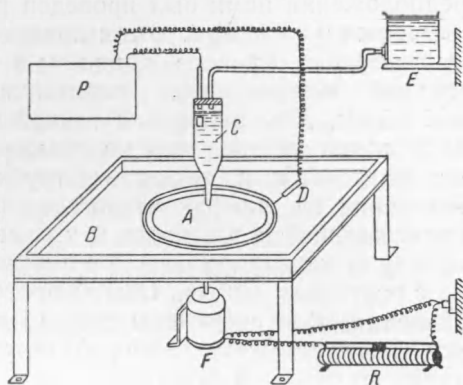


Рис. 1

Для того чтобы убедиться в том, что мы имеем здесь дело с явлением потенциала протекания, мы провели ряд опытов по определению наблюдающейся разности потенциалов, в зависимости от скорости вращения диска в растворах  $KCl$ ,  $BaCl_2$  и  $AlCl_3$  различной концентрации. Для иллюстрации на рис. 2 приведены данные, полученные для  $AlCl_3$ . По оси ординат отложена наблюдаемая разность потенциалов *E* и по оси абсцисс число оборотов в минуту *N*.

Как видно из рисунка, получается характерный веер прямых линий, исходящих из начала координат, и точки, соответствующие экспериментальным данным, довольно хорошо ложатся на прямые. Этого и следовало ожидать, если считать данное явление потенциалом протекания. Величина потенциала протекания, как известно, прямо пропорциональна

90

скорости движения заряженного слоя жидкости по отношению к стенке, т. е. в обычных опытах избыточному давлению  $P$ , под которым протекает жидкость в капиллярной системе.

В случае движения жидкости по открытой поверхности вращающегося диска радиальная скорость смещения жидкости по отношению к поверхности в сложном вихревом движении пропорциональна расстоянию от центра и угловой скорости вращения. Поскольку угловая скорость  $\omega = 2\pi N$  введение числа оборотов в единицу времени является вполне законным, и графики величины  $E$  как функции  $N$  можно считать аналогичными графикам  $E - P$ . Если представить полученные данные в виде зависимости величины  $E/N$  от концентрации растворов  $C$ , то получится график, приведенный на рис. 3.

Как видно из рисунка, получился ход кривых, аналогичный получаемой обычно зависимости  $E/P$  или  $\zeta$  потенциала от концентрации раствора электролита (1, 2).

Для возможности сопоставления данных с обычной методикой были проведены опыты с порошком плексигласа из образца, который служил для изготовления диска. Определение потенциала протекания проводилось в модификации прибора, использованного в работе И. И. Жукова и Д. А. Фридрихсберга (3), в котором вместо фланцев с мембраной употреблялась сплошная стеклянная трубка с перфорированными прокладками, между которыми помещался исследуемый порошок. Результаты приведены на рис. 4.

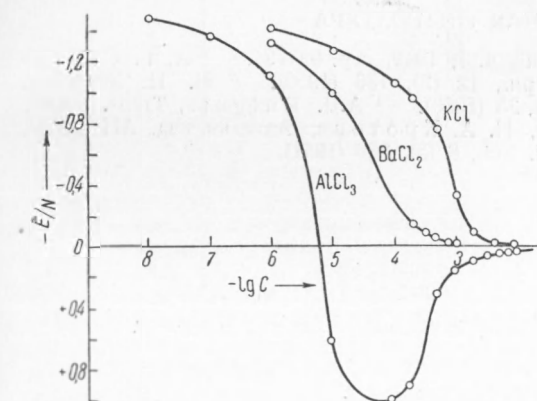


Рис. 3

В области больших разбавлений величина  $\zeta$ -потенциала для  $KCl$  и  $BaCl_2$ , как показывает рис. 4, сильно уменьшается, что связано с влиянием поверхностной проводимости, возрастающей с увеличением разбавления раствора. Введение поправки на поверхностную проводимость определением коэффициента  $\alpha$  (3) при  $C = 1 \cdot 10^{-4} N$  (для  $KCl$   $\alpha = 1,42$  и для  $BaCl_2$   $\alpha = 1,50$ ) приводит к исчезновению максимумов, аналогично данным И. И. Жукова и Д. А. Фридрихсберга (3) и других авторов (4). Область перезарядки для раствора  $AlCl_3$  в случае тонко размельченного плексигласа сдвинута в сторону большей концентрации ( $10^{-5} - 10^{-6}$  в случае открытой поверхности и  $10^{-3} - 10^{-4}$  для порошка). Такой сдвиг в область более высоких концентраций связан, повидимому,

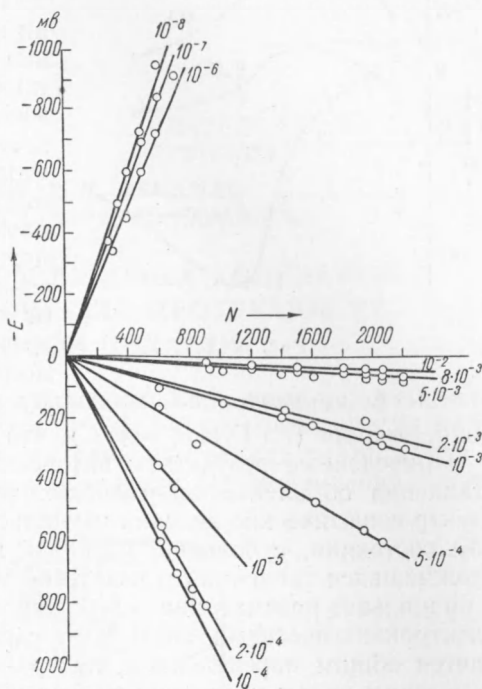


Рис. 2

В области больших разбавлений величина  $\zeta$ -потенциала для  $KCl$  и  $BaCl_2$ , как показывает рис. 4, сильно уменьшается, что связано с влиянием поверхностной проводимости, возрастающей с увеличением разбавления раствора. Введение поправки на поверхностную проводимость определением коэффициента  $\alpha$  (3) при  $C = 1 \cdot 10^{-4} N$  (для  $KCl$   $\alpha = 1,42$  и для  $BaCl_2$   $\alpha = 1,50$ ) приводит к исчезновению максимумов,

с тем, что для достижения адсорбционного равновесия в капиллярной системе из тонкоизмельченного порошка плексигласа требуется большая

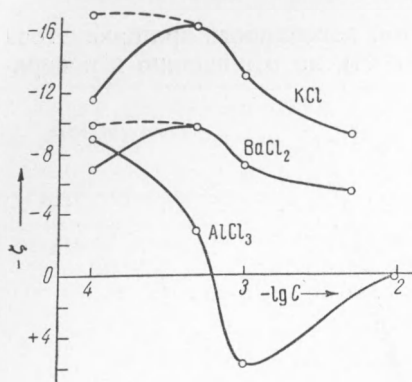


Рис. 4

концентрация электролита, чем на открытой поверхности, если учесть большее разбавление электролита.

При больших скоростях вращения диска, когда возможно разбрызгивание жидкости, следует поставить вопрос о влиянии баллоэлектрического эффекта на установленное нами возникновение разности потенциалов. Поскольку при баллоэлектрических явлениях происходит разделение зарядов двойного электрического слоя<sup>(5, 6)</sup>, можно полагать, что зависимость полученной величины разности потенциалов от концентрации раствора электролита должна быть обратной. Величина  $E/N$  должна была бы увеличиваться с воз-

растанием концентрации, поскольку плотность заряда пропорциональна концентрации (по Гуи,  $\eta \sim \sqrt{C}$ ), что обычно нами не наблюдалось\*.

Приведенные результаты интересны тем, что расширяют наши представления об электрокинетических явлениях. До настоящего времени электрокинетические явления изучались в основном на телах в измельченном состоянии, с большой удельной поверхностью. Однако исторически сложившаяся тенденция в известной мере суживала рамки исследований, и правильнее рассматривать этот вопрос с более общей точки зрения. Под электрокинетическими явлениями следует всегда понимать, как это и дается общим определением, поверхностные явления, связанные с электрическим полем и движением фаз по отношению друг к другу, не ограничивая эти понятия только тонкокапиллярными и дисперсными системами.

Ленинградский государственный университет  
им. А. А. Жданова

Поступило  
9 VII 1953

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> И. И. Жуков, Коллоидная химия, ч. I, 1949, стр. 93—94. <sup>2</sup> А. Г. Самарцев, В. В. Остроумов, Колл. журн., 12 (2), 136 (1950). <sup>3</sup> И. И. Жуков, Д. А. Фридрихсберг, там же, 12 (1), 25 (1950). <sup>4</sup> A. J. Rutgers, Trans. Farad. Soc., 36, 69 (1940). <sup>5</sup> Б. В. Дерягин, Н. А. Кротова, Адгезия, изд. АН СССР, 1949, стр. 33. <sup>6</sup> W. A. Weyl, J. Coll. Sci., 6 (5), 389 (1951).

\* При очень больших скоростях вращения (2500 об/мин) иногда замечались резкие скачки величины  $E$ , что может быть отнесено за счет баллоэлектрического эффекта. Такие скорости в дальнейшем были исключены.