

СВЕРХПОЛЯРИЗАЦИЯ ПРИ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОМ  
ВЫДЕЛЕНИИ СЕРЕБРА

А. И. Кан-Коган

Электролитическое выделение металлов обычно протекает при потенциале катода более отрицательном, чем равновесный потенциал выделяемого металла в данном растворе (так наз. явление перенапряжения).

В последнее время было показано, что в начале электролиза поляризация катода постепенно увеличивается, проходит через максимум и дальше уменьшается до установления постоянного значения потенциала, отвечающего обычному перенапряжению. Это явление, получившее впоследствии название сверхполяризации<sup>3</sup>, впервые было замечено Ле-Бланом<sup>1</sup>. Самарцев и Евстропьев<sup>2</sup> установили, что оно наблюдается при выделении различных металлов и нашли зависимость сверхполяризации ( $\eta$ ) от силы тока ( $I$ ) для выделения серебра на платинированной платине:

$$\eta = a + b \lg I, \quad (1)$$

где  $a$  и  $b$  — постоянные. Ими же был разработан метод снятия кривой  $\psi - \tau$  (потенциал — время) при постоянной силе тока. Есиным с сотрудниками<sup>3</sup> рассматривалась зависимость описываемого явления от различных факторов.

В настоящее время можно считать установленным, что:

1) сверхполяризация связана с задержкой образования первых зародышей выделяемого металла и исчезает с их появлением;

2) сверхполяризация имеет место при выделении металлов не только на индифферентных электродах, но и на электродах из выделяемого металла. Самарцев и Евстропьев видят причину последнего в наличии пассивирующей пленки окислов, покрывающей металлический электрод в водных растворах. Другие авторы<sup>3</sup> находят это объяснение недостаточно убедительным.

Вопрос же о том, в какой именно форме находится выделяемый металл до образования первого зародыша, в виде ли пересыщенного раствора атомов или адсорбированного на поверхности электрода слоя ионов (а может быть, и атомов), в настоящее время еще не решен.

Публикуемые ниже данные, с одной стороны, дают представление о ходе описываемого явления при выделении серебра на различных электродах, с другой же стороны, указывают, как нам кажется, на тесную связь явления сверхполяризации с механизмом электрокристаллизации и пассивирования электролитически выделяемого металла.

## Метод

Метод и аппаратура в нашем исследовании в основном не отличались от описанных в цитированной работе Самарцева и Евстропьева.

Все опыты велись в 1 *N* растворе  $\text{AgNO}_3$  в атмосфере воздуха. Графитовые электроды готовились из одного куска графита (Ачесон). До опыта они обрабатывались кипячением в азотной кислоте и затем в дистиллированной воде до полного

удаления кислоты. Серебряные и платиновые электроды готовились гальваническим серебрением или платинированием плоской платиновой спиральки. Перед опытом электроды выдерживались 5—6 час. в рабочем растворе.

Величины сверхполяризации и все значения потенциалов даны нами против равновесного потенциала серебра в 1 *N* растворе  $\text{AgNO}_3$ , принятому равным (на основании табличных данных)  $+0,7806$  V по отношению к нормальному водородному электроду. Во всех опытах, кроме специально оговоренных, сила тока подбиралась такой, что на электроде возникал и рос только один кристалл.

## Результаты

Ход кривой  $\nu - \tau$  при  $I = \text{const}$  при выделении серебра на графитовых электродах совершенно подобен всем другим случаям электролитического выделения металлов, описанным цитированными выше авторами (рис. 4).

Величина сверхполяризации в 1 *N* растворе  $\text{AgNO}_3$  изменяется приблизительно от 30 до 10 mV при силах тока порядка  $10^{-6} - 10^{-7}$  A.

Величина устойчивого перенапряжения колеблется в пределах 9—12 mV. Начальный потенциал графитовых электродов в растворе  $\text{AgNO}_3$  обычно отрицательнее (на 5—15 mV) потенциала серебряного электрода. Воспроизводимость опытов на графите трудно оценить, так как из-за пористости его неизвестна истинная поверхность электрода и тем самым плотность тока. О соотношении плотностей тока можно приближенно судить по скорости поляризации электрода в начальный момент электролиза, принимая, что она прямо пропорциональна плотности тока. Но и при таком сравнении воспроизводимость опытов на графите довольно плохая. Колебания в величине сверхполяризации, при равных скоростях поляризации, достигают 10—15%. В ходе кривой  $\nu - \tau$  иногда наблюдаются изломы, очевидно, случайного характера. В редких случаях это наблюдалось и на серебре. Если прервать на достаточно долгое время электролиз после установления устойчивого потенциала выделения, то при новом включении тока той же силы в точности воспроизводится первоначальная кривая  $\nu - \tau$ . Это относится как к графитовым, так и к металлическим электродам (подробнее см. стр. 1097).

Таким образом, можно изучить влияние силы тока на ход  $\nu - \tau$  кривой на одном и том же электроде, не подвергая его промежуточной обработке. Так именно и были произведены опыты, описываемые ниже.

## Влияние плотности тока

Для серебряных электродов хорошо удовлетворяется найденная Самарцевым и Евстропьевым (см. выше) зависимость (1) (рис. 1)<sup>1)</sup>. Для графитовых электродов некоторые точки выпадают из общего хода зависимости, что, по видимому, объясняется плохой воспроизводимостью, если не предполагать иного закона при малых плотностях тока. Подсчет коэффициента в уравнении (1) дал следующие результаты: для серебра 0,0123, 0,0123<sup>2)</sup>; для графита 0,0095, 0,0113; 0,0136.

Таким образом, коэффициент *b* изменяется в наших опытах сравнительно мало и, очевидно, его можно, в первом приближении считать независимым от материала электрода. Тот же коэффициент, определенный по данным Самарцева и Евстропьева, для выделения серебра на платине в 1 *N* растворе  $\text{AgNO}_3$ , оказывается равным 0,0085, т. е. также довольно близок к нашим значениям.

<sup>1)</sup> Отдельные кривые относятся к опытам на отдельных электродах.

<sup>2)</sup> Каждое число относится к независимому опыту на отдельном электроде.

## Изменение силы тока во время электролиза

Внезапное увеличение силы тока во время электролиза вызывает появление новой сверхполяризации (рис. 2). Это явление наблюдалось нами на графитовых и платиновых электродах. Величина вторичной сверхполяризации зависит от отношения сил тока после и до увеличения. При этом в довольно широких пределах силы тока выполняется зависимость:

$$\eta_{\text{втор}} = a + b \lg \frac{I_2}{I_1} \quad (2)$$

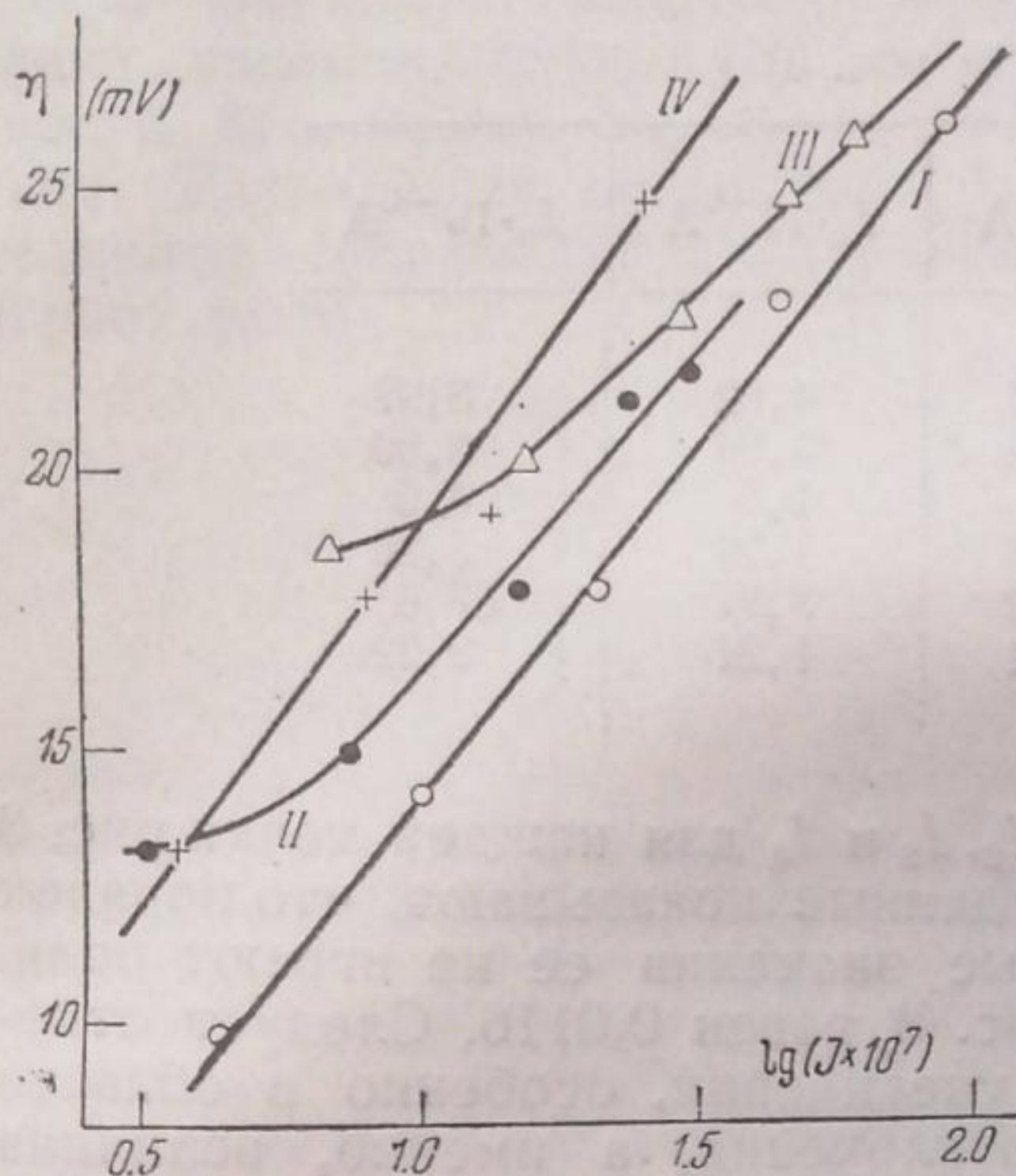


Рис. 1. Зависимость  $\eta$  от силы тока. I — серебряный электрод; II, III, IV — графитовые электроды

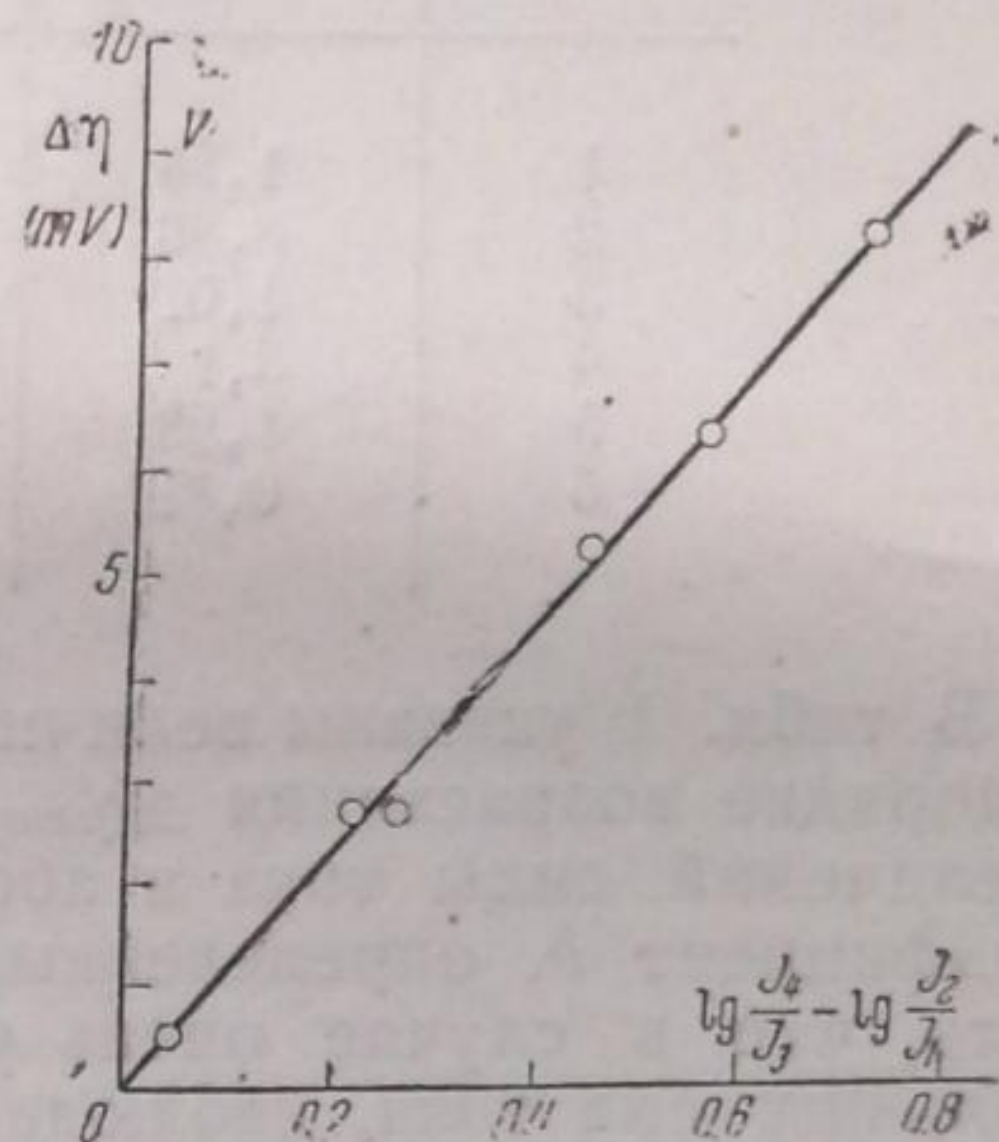


Рис. 3

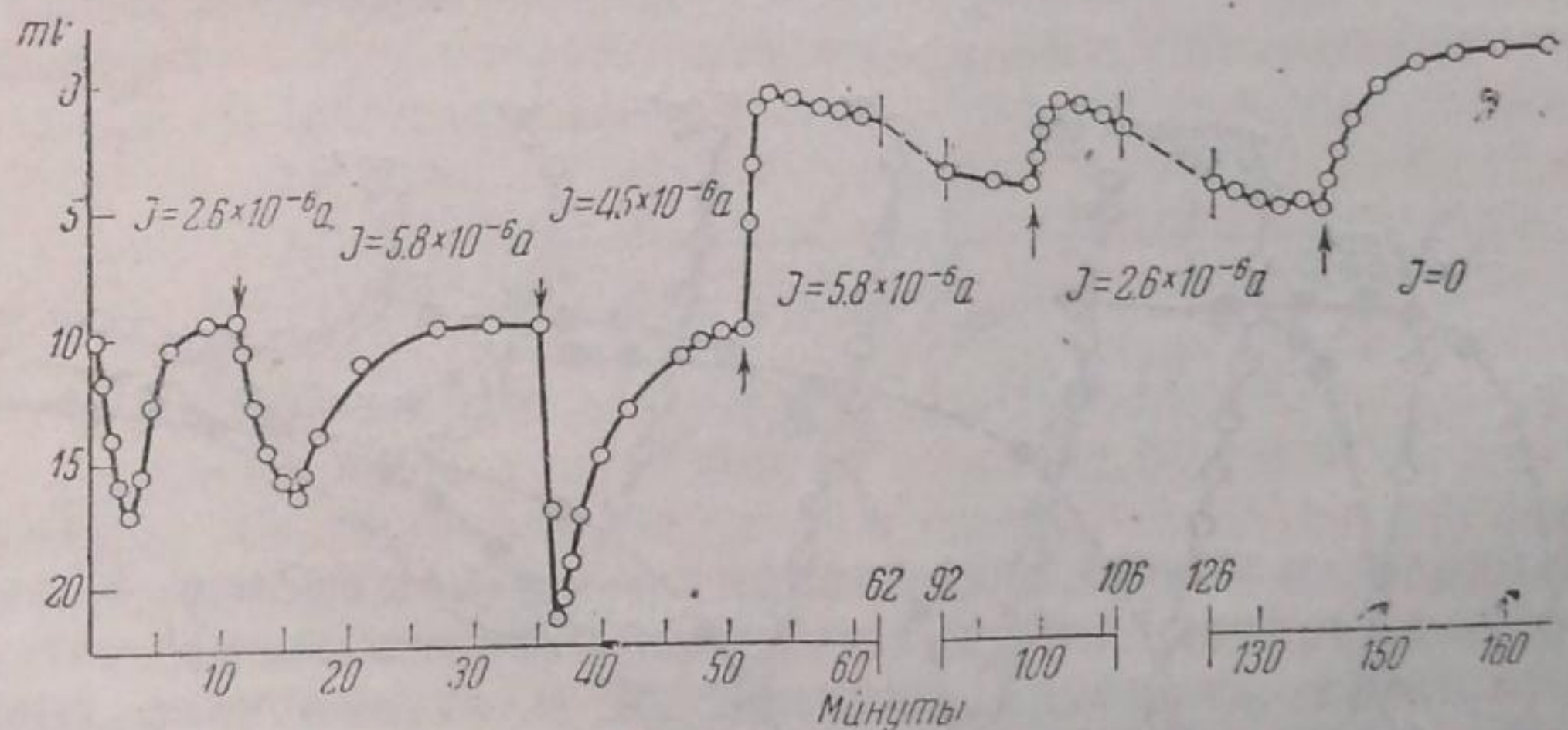


Рис. 2.  $v-\tau$  — кривые при переменной силе тока (графитовый электрод);  $\uparrow \downarrow$  — момент изменения силы тока

При переходе от электрода к электроду  $a$  не остается постоянной. Так что увеличение  $I$  в одно и то же число раз на различных электродах дает различную по величине вторичную сверхполяризацию. Коэффициент  $b$  и в этих случаях одинаков. Так как провести большое число электролизов с достаточно широким диапазоном изменений отношения  $\frac{I_2}{I_1}$  на одном и том же электроде затруднительно, то нами были сопоставлены данные для ряда графитовых электродов.

различной величины, на каждом из которых проводилось по два-три увеличения силы тока с разным отношением  $\frac{I_2}{I_1}$ .

По данным для двух увеличений силы тока, беря разность двух соответствующих значений сверхполяризации, мы, элиминируя величину  $a$ , получаем:

$$\Delta\eta_{втор} = \eta''_{втор} - \eta'_{втор} = b \left( \lg \frac{I_4}{I_3} - \lg \frac{I_2}{I_1} \right)$$

( $I_3$  может быть равна  $I_2$ ). На рис. 3 представлены результаты этих опытов.

Таблица 1 (к рис. 3)

Номер точки	$I_1 \cdot 10^{-6} \text{A}$	$I_2 \cdot 10^{-6} \text{A}$	$I_3 \cdot 10^{-6} \text{A}$	$I_4 \cdot 10^{-6} \text{A}$
1	1,38	4,02	4,02	8,97
2	8,80	11,92	3,94	8,80
3	1,01	1,5	1,5	4,0
4	8,1	1,24	1,24	5,20
5	1,98	4,02	8,97	63,6
6	0,81	1,21	1,21	9,22

В табл. 1 указаны величины  $I_1$ ,  $I_2$ ,  $I_3$  и  $I_4$  для каждой точки рис. 3 в порядке возрастания  $\Delta\eta_{втор}$ . Эти данные показывают, что порядок увеличений силы тока и абсолютные значения ее не играют роли. Коэффициент  $b$ , определенный из рис. 3, равен 0,0116. Следует отметить, что в случае очень резких увеличений, особенно в области больших сил тока, наблюдаются отклонения, а именно, величина сверхполяризации оказывается иной, чем это вытекает из общего хода зависимости. В этих случаях обычно образуются новые кристаллы. При уменьшении силы тока деполяризация проходит через максимум (рис. 2). Более подробно это явление не исследовалось.

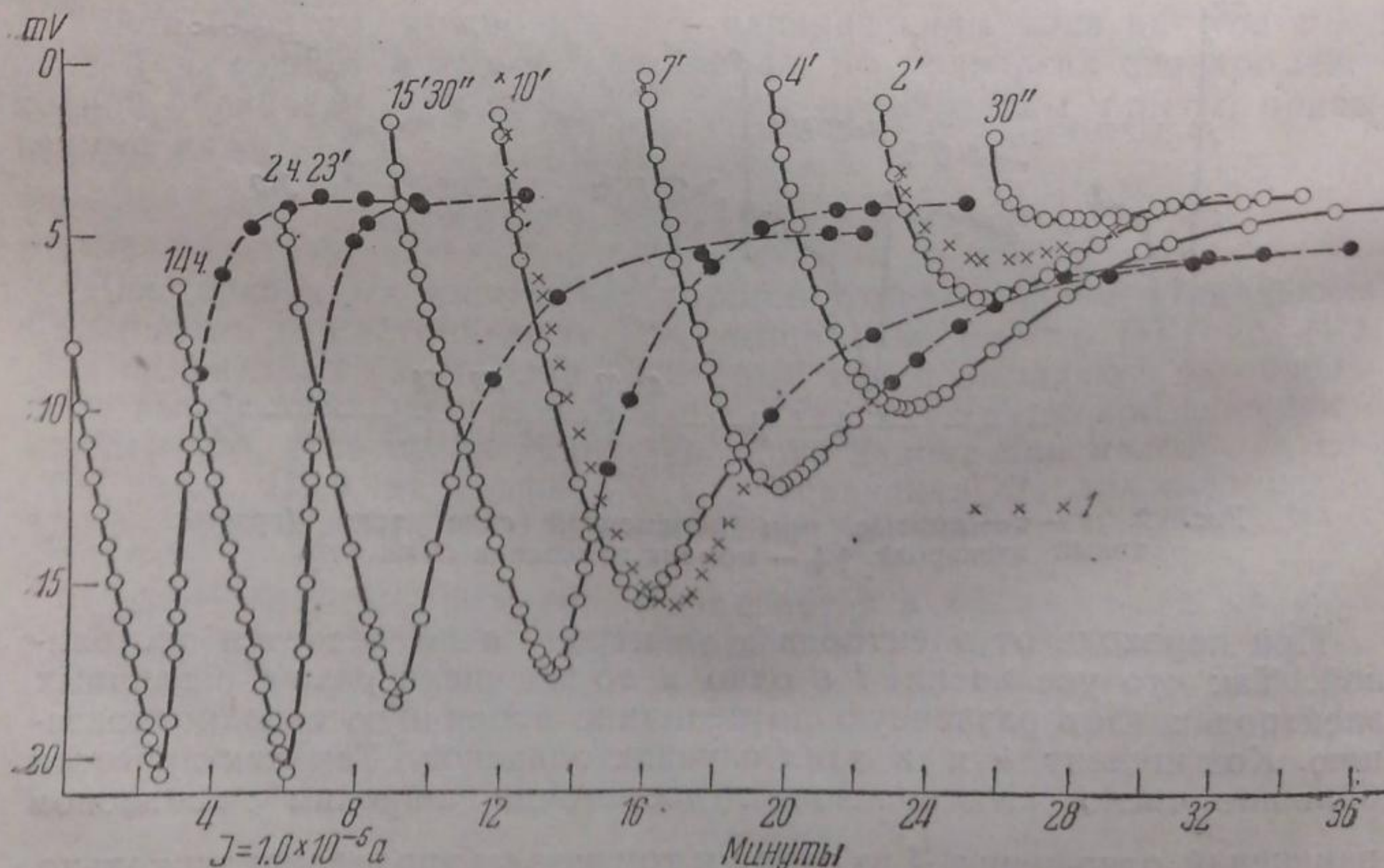


Рис. 4.  $I$  — повторные опыты для 10 мин. и 2 мин.

Для ряда отдельных опытов на платиновых электродах ( $\frac{I_2}{I_1}$  варьировалось от 1,3 до 2) получались значения  $b$ , лежащие между 0,0100 и 0,0150.

### Влияние времени перерыва электролиза на сверхполяризацию

Изучение сверхполяризации, возникающей при повторном включении тока после перерыва электролиза, показало, что сверхполяризация увеличивается при увеличении времени перерыва, достигая своего начального значения, имевшего место при первом электролизе. Дальнейшее увеличение времени перерыва уже не влияет на величину сверхполяризации. Порядок чередования перерывов не играет роли.

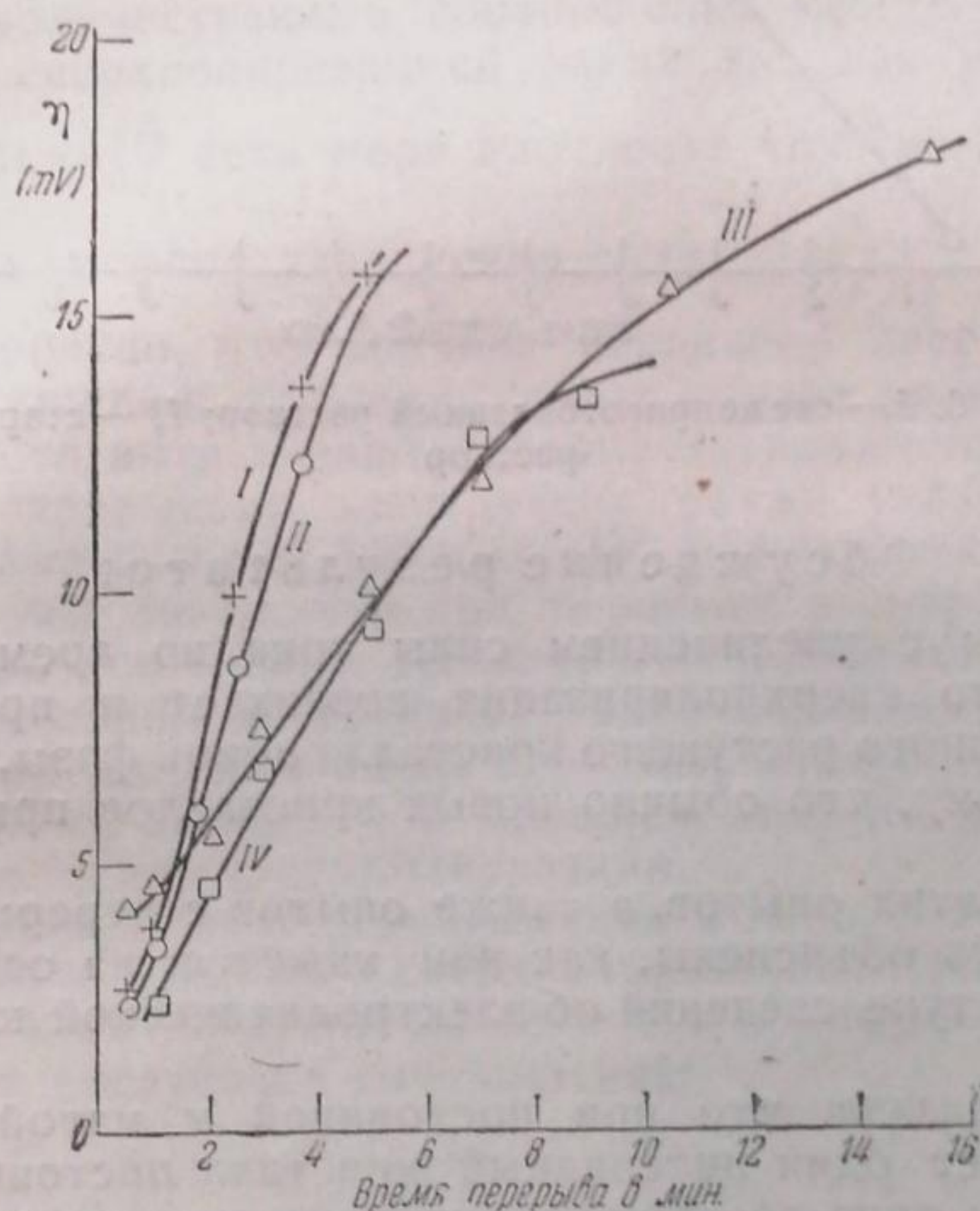


Рис. 5. I и II —  $I = 2,5 \cdot 10^{-6}$  А; III и IV —  $I = 1,0 \cdot 10^{-6}$  А

На рис. 4 изображены  $v - \tau$  кривые для одной из серий опытов на графите. Числа сверху указывают время перерыва. На рис. 5 изображена зависимость  $\eta$  от времени перерыва. Наклон кривых зависит от силы тока, с которой ведется электролиз. Плотность тока (сравнивалась по скорости поляризации), повидимому, не влияет на ход кривой. Действительно, в опытах, изображенных на рис. 5, поверхность электродов была подобрана такой, что скорость поляризации была равна (в мВ/мин.): I — 10,0; II — 7,5; III — 5,7; IV — 10,0, следовательно, при равной скорости поляризации по разной силе тока наклон кривых  $\eta$  — время перерыва разный, и, наоборот, при разной скорости поляризации по одинаковой силе тока — наклон одинаков. Для графитовых электродов часто имеют место отклонения от общей закономерности. При малых временах перерыва иногда наблюдаются задержки в изменении сверхполяризации, иногда же эти изменения идут очень быстро. Не всегда достигается, даже после

очень значительных перерывов, начальная величина сверхполяризации. На серебряных электродах явление протекает значительно регулярнее. Но, например, случайные свойства раствора и здесь весьма сильно сказываются. На рис. 6 изображены результаты двух опытов, проведенных на одном и том же серебряном электроде, но в растворах, приготовленных в разное время.

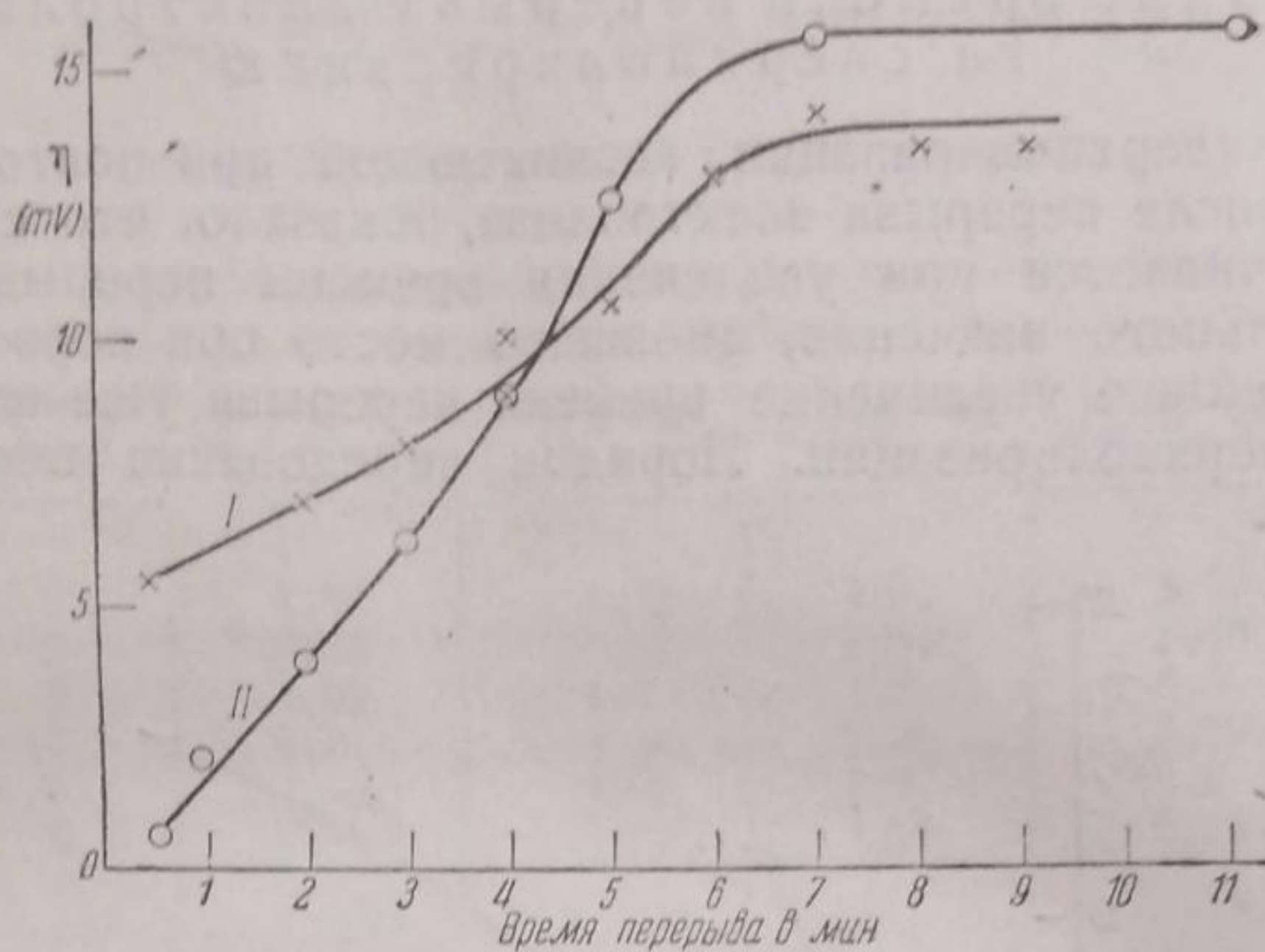


Рис. 6. I — свежеприготовленный раствор; II — старый раствор

### Обсуждение результатов

Наши опыты с увеличением силы тока во время электролиза показывают, что сверхполяризация возникает и при наличии на электроде активного растущего кристалла новой фазы. Это особенно интересно потому, что обычно новых кристаллов при этом не возникает.

Результаты этих опытов, а также опытов с перерывами электролиза могут быть объяснены, как нам кажется, на основании имеющих в литературе сведений об электролитической кристаллизации серебра.

Самарцев показал, что при постоянной и малой силе тока на электроде растет один нитевидный кристалл постоянного сечения. Изменение силы тока во время электролиза вызывает соответственное изменение толщины «нити», и плотность тока на активной торцевой грани остается постоянной. Самарцев объясняет это пассивированием боковых граней кристалла во время электролиза. При каждом изменении силы тока сечение нити устанавливается таким, что линейная скорость роста кристалла остается постоянной и равной линейной скорости пассивирования, постоянной в данном растворе.

Если допустить, как это обычно делается, что причиной поляризации является замедленность одной из стадий перехода гидратированного иона в атом кристаллической решетки (не обсуждая более подробно, какой именно стадии) и, с другой стороны, что степень пересыщения возникающей «промежуточной формы» определяет скорость отложения металла на единицу «активной» площади, то полученные нами результаты находят простое объяснение. А именно: при внезапном увеличении силы тока увеличивается скорость образования «промежуточной формы» и тем самым увеличивается пересыщение ее, не успевающее рассасываться на имеющейся в наличии активной поверхности. Но так как при большем пересыщении

«промежуточной формы» скорость отложения металла на единицу активной поверхности увеличивается, то кристалл обгоняет пассивирующую пленку и сечение его может увеличиваться.

Это приводит к постепенному рассасыванию возникшего в первый момент избыточного пересыщения. При уменьшении силы тока явление протекает в обратном порядке. Эти изменения степени пересыщения «промежуточной формы» и находят свое отражение в характерном изменении поляризации.

Так как устанавливаемое сечение нити пропорционально силе тока (т. е. плотность тока постоянна) и, кроме того, зависит лишь от скорости пассивирования, то устойчивая поляризация в данном растворе также не должна зависеть от силы тока. Наблюдавшиеся нами, а также и другими авторами колебания ее объясняются, по видимому, вторичными обстоятельствами (концентрационная поляризация, загрязнение раствора и т. п.).

Уравнения (1) и (2) и особенно равенство коэффициентов  $b$  показывают, что количественные соотношения между плотностью тока и вторичной сверхполяризацией такие же, как и для первичной сверхполяризации ( $\frac{I_2}{I_1}$  есть мера плотности тока на активной поверхности грани в момент увеличения силы тока).

Весьма вероятно, что причина первичной сверхполяризации та же, что и вторичной, только в первом случае роль активной торцевой поверхности нити играют «особые активные точки» электрода.

Опыты с перерывами электролиза также укладываются в рассмотренную выше схему явления. Из наблюдений Кольшюттер и Торричелли<sup>4</sup> мы знаем, что при перерыве электролиза грани кристалла серебра постепенно пассивируются. При этом пассивирование идет от краев грани к середине. Таким образом, при новом включении тока той же силы после перерыва плотность тока на активной поверхности оказывается большей, чем до перерыва, что и объясняет появление сверхполяризации.

На основании простых соображений можно вывести зависимость между временем перерыва и сверхполяризацией. Полагая, что линейная скорость пассивирования постоянна, и применяя уравнение (1), можно легко вывести следующее соотношение:

$$\left(10^{\frac{1}{2b}}\right)^{-\eta} = K_1 - K_2\tau, \quad (3)$$

где  $\tau$  — время перерыва, а  $K_1$  и  $K_2$  — постоянные для одной и той же серии опытов. При  $b = 0,0120$  наши данные для серебряных электродов довольно хорошо удовлетворяют уравнению (3). С опытами на графите это имеет место далеко не всегда. Здесь надо принять во внимание возможность образования локальных пар между поверхностью графита и кристалла серебра и, вследствие этого, искажения хода пассивирования<sup>1)</sup>.

Чем больше сила тока, тем больше сечение кристалла (если опыты проводятся в одном и том же растворе) и, следовательно, тем дольше будет пассивироваться торцевая грань и сверхполяризация будет увеличиваться медленнее, чем при малой силе тока. Наши опыты качественно подтверждают это (рис. 5).

На основании изложенного выше можно сделать следующие выводы:

<sup>1)</sup> На образование локальных пар не только между электродами и кристаллом, но и между отдельными гранями кристалла указывают Кольшюттер и Торричелли<sup>4</sup>.

1. Сверхполяризация имеет место и на активной поверхности выделяемого металла, всякий раз когда плотность тока на ней внезапно повышается.

2. Причина вторичной и первичной сверхполяризации, повидимому, одна и та же и заключается в зависимости скорости осаждения металла от степени пересыщения «промежуточной формы» его.

3. Устойчивый потенциал выделения должен зависеть от скорости пассивирования металла в данном растворе.

Имеющиеся в настоящее время экспериментальные данные еще не достаточны для окончательной оценки того, насколько правильны высказываемые нами предложения. Нам кажется, что весьма интересным для решения этих вопросов было бы изучение поляризации электродов с одновременным наблюдением в микроскоп хода кристаллизации выделяемого металла<sup>1)</sup>.

### Выводы

1. Исследована сверхполяризация при электролитическом выделении серебра на различных электродах.

2. Обнаружено явление «вторичной сверхполяризации» при увеличении силы тока во время электролиза.

3. Исследовано влияние времени перерыва электролиза на сверхполяризацию.

4. Полученные данные сопоставлены с данными других авторов о ходе электролитической кристаллизации и пассивирования серебра.

Приношу глубокую благодарность руководителю нашей лаборатории Г. П. Фаерману и А. Г. Самарцеву за указания и постоянный интерес к работе, а также П. Т. Сидоренковой, помогавшей мне в экспериментах.

Ленинград  
Государственный оптический институт  
Лаборатория научной фотографии

Поступило в редакцию  
7 января 1939 г.

### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Le Blanc, Abhand. d. Deutsch. Bunsen-Gesellschaft, 76—77, № 3, 1909.
2. Самарцев и Евстропьев, Изв. Акад. Наук СССР, 603, 1934.
3. О. Есин, Л. Антропов и А. Левин, Журнал физич. химии, 9, 2, 269, 1937.
4. Kohlschütter u. Torricelli, Z. Electrochem., 38, 313, 1932.

<sup>1)</sup> После того как настоящая работа была послана в печать, в Докладах Акад. Наук СССР (22, № 5, 243, 1939) вышла статья А. Т. Ваграмяна «К вопросу о перенапряжении серебра». А. Т. Ваграмяном получены результаты по влиянию измененной силы тока при электролизе на ход поляризационных кривых, совершенно аналогичные нашим, и дается им такое же объяснение.



## ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЕ НА РТУТИ В ПРИСУТСТВИИ ПОВЕРХНОСТНО АКТИВНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

З. Иофа, Б. Кабанов, Е. Кучинский и Ф. Чистяков

В предыдущих работах Фрумкина<sup>1</sup> было показано, что скорость электродной реакции катодного выделения водорода зависит от концентрации ионов водорода в двойном слое. Вследствие этого в уравнении, связывающем силу тока и катодный потенциал ( $\varphi$ ), появляется значение потенциала на расстоянии одного ионного радиуса от поверхности металла, обозначаемое в теории двойного слоя Штерна через  $\psi_1$ , которое и определяет поверхностную концентрацию ионов водорода. В разбавленных растворах, как показал Штерн,  $\psi_1$  может быть отождествлено с электрокинетическим потенциалом  $\zeta$ . Соответственно этому в предыдущих работах, вышедших из этих лабораторий и касающихся перенапряжения в разбавленных растворах, применялся символ  $\zeta$ . Приравнивание  $\zeta$  к  $\psi_1$ , даже в случае разбавленных растворов является приближением и почти совсем недопустимо в случае более концентрированных растворов. Поэтому в этой работе мы применяем обозначение  $\psi_1$ , и тогда зависимость между  $\varphi$  и  $i$  выражается уравнением:

$$\varphi + \psi_1 = \frac{2RT}{F} \ln [H^+] - \frac{2RT}{F} \ln i + \text{const} \quad (1)$$

или, вводя перенапряжение  $\eta$ ,

$$\eta = \psi_1 - \frac{RT}{F} \ln [H^+] + \frac{2}{F} T \ln i + \text{const.} \quad (1a)$$

Вывод уравнения (1) предполагает, что и к раствору, и к ионам в двойном слое применимы законы идеальных растворов.

Если постоянной является не только сила тока, но и концентрация ионов водорода в растворе, то должно соблюдаться соотношение:

$$\varphi + \psi_1 = \text{const.} \quad (2)$$

Как показали недавно работы Левиной и Заринского<sup>2</sup>, оно оказалось справедливым в случае разбавленных растворов кислот и кислот с добавлением нейтральных солей. Величину  $\psi_1$  можно менять как в сторону более положительных, так и более отрицательных значений, если добавлять к раствору кислоты поверхностно-активные катионы или анионы. Соответственно изменению знака и величины  $\psi_1$  потенциала меняется концентрация ионов водорода в пограничном слое и зависящая от нее величина перенапряжения (при  $i = \text{const}$ ). Мерой изменения  $\psi_1$  потенциала может служить смещение максимума электрокапиллярной кривой, т. е. разность потенциалов металла в присутствии поверхностно-активных ионов и без них, при нулевом значении поверхностного заряда в обоих случаях.

В литературе имеются данные по влиянию некоторых поверхностно-активных веществ на перенапряжение. Однако, эти вещества

имеют сложное строение (хинин<sup>3</sup>, кодеин, морфий и др.<sup>4</sup>) и неустойчивы по отношению к катодному восстановлению; поэтому объяснение их действия на перенапряжение затруднено.

Таких данных, на основании которых можно было бы вопрос о влиянии поверхностно активных веществ подвергнуть теоретическому рассмотрению, мы в литературе не нашли. Поэтому для проверки приведенных выше положений мы провели настоящую работу по измерению перенапряжения на ртутном катоде в присутствии таких адсорбционно активных ионов, которые не подвергаются на катоде никаким химическим изменениям.

### Аппаратура и метод измерения

Измерение перенапряжения проводилось в двух приборах, отличающихся друг от друга, главным образом, величиной катода и способом обновления его поверхности. Так как оба эти прибора, помимо данной работы, нам служат и в других исследованиях перенапряжения на ртутном катоде, то мы их опишем здесь подробно.

### Метод обновляемой ртутной капли

Прибор для измерения по этому методу<sup>1)</sup> состоял из центрального резервуара *B* (рис. 1), представляющего собой катодное пространство, и бокового анодного сосуда *A*, отделенного от резервуара *B* внутренней притертой пробкой *p*<sup>2)</sup>. Ртуть наливается в резервуар *G*. При помощи крана *m* подается желаемого размера капля ртути на плоскую поверхность конца капиллярной трубки *q*, где она и служит в качестве основного катода  $K_1$ . Подводка к нему тока осуществлялась посредством наполненной ртутью трубки с впаянной платиновой проволокой *l*. Анодом служила платиновая пластинка площадью около  $5 \text{ см}^2$ . Исследуемый раствор наливался в резервуар *D* и также в небольшой сосудик *c*, и затем пропусклся водород, получаемый электролизом и очищаемый обычным способом. Пропускаемый водород насыщался парами исследуемого раствора в сосудике *c*, затем проходил через весь прибор и через раствор в резервуаре *D*. Таким образом, водород пропусклся в течение 10—12 час. до полного освобождения от следов кислорода как всего прибора, так и раствора. После этого раствор из резервуара *D* помощью давления водорода переводился в катодное пространство, а из последнего поднятием пробки *p* в анодный сосуд *A*. В катодном пространстве раствор подвергался электролитической очистке от следов различного рода деполаризирующих катодный потенциал загрязнений при помощи дополнительного большого ртутного катода  $K_2$  и того же анода *A* током силой  $2 \cdot 10^{-5} - 10^{-4} \text{ А}$  в течение 12—24 час., сначала при пропускании водорода, а затем, после смены ртути добавочного катода, без него. При измерении потенциала основного катода дополнительный катод всегда оставался под слабой поляризацией; для этого в цепь этого дополнительного катода включалось сопротивление в 20 000—30 000 ом. Капля ртути, представляющая собою основной катод, перед каждым новым измерением обновлялась; ртуть при этом вливалась в дополнительный катод. Размер капли определялся при помощи микроскопа с окулярным микрометром, для этого измерялась величина горизонтального диаметра *a*, высота капли *b* и диаметр основания *d*. Из этих данных вычислялась площадь поверхности катода,

<sup>1)</sup> Сконструирован Б. Н. Кабановым в Институте им. Карпова.

<sup>2)</sup> Во многих опытах анод был отделен от катодного пространства при помощи специального сифона.

которая в наших опытах была равна  $0,12 - 0,13 \text{ см}^2$ . Измерение потенциала катода производилось по водородному электроду  $h$  в том же исследуемом растворе, соединенном с основным сосудом трубкой с краном и капилляром, доходящим почти до самой поверхности катода. Измерение потенциала, таким образом, давало непосредственно величину перенапряжения. Во время опыта все шлифы и краны были смочены водой и залиты ртутью. Этот

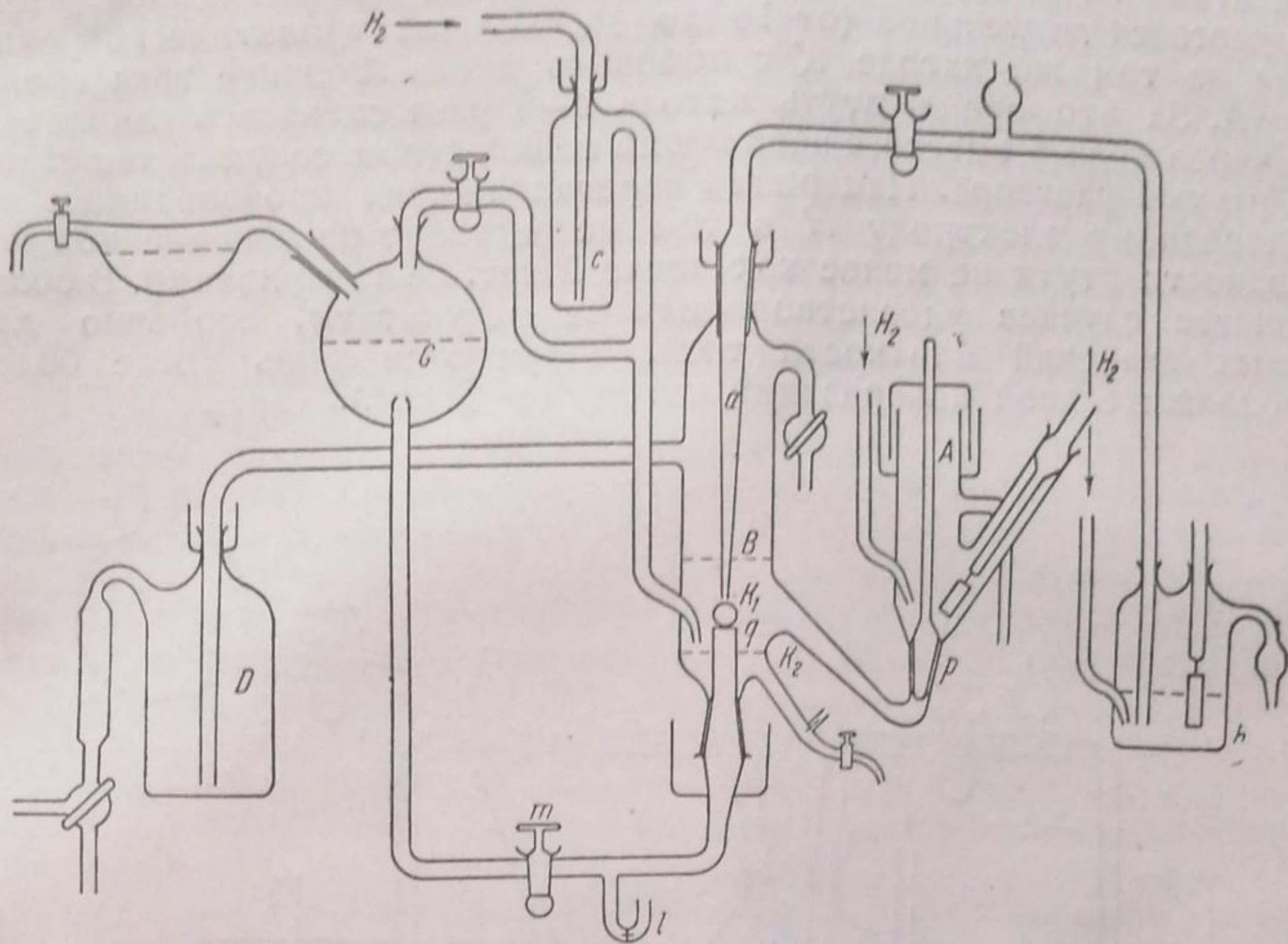


Рис. 1

метод позволяет производить измерения перенапряжения при плотности тока примерно от  $10^{-6}$  до  $5 \cdot 10^{-2} \text{ А/см}^2$  и обладает тем преимуществом, по сравнению с другими методами, что катод, оставаясь во время измерения по существу стационарным, может быть легко и быстро сменен<sup>1)</sup>. Таким образом, можно получать чистую, обновленную поверхность и многократно проверять на ней результаты измерения. Недостатком этого метода является большая трудность получить воспроизводимые результаты при плотностях тока ниже  $5 \cdot 10^{-6} \text{ А/см}^2$ . В этом отношении второй метод измерения на большом ртутном катоде обладает существенным преимуществом.

#### Метод измерения на большом ртутном катоде

На рис. 2 показан чертеж прибора с большим ртутным катодом, в котором производилась проверка результатов, полученных на малом катоде. Исследуемый раствор наливался сначала в сосуд  $a$ . После освобождения раствора, а также всего прибора от следов кислорода длительным (12—18 час.) пропусканием хорошо очищенного водорода, посредством давления последнего раствор из резер-

<sup>1)</sup> В этом отношении этот метод выгодно отличается от капельного ртутного катода, на котором при определении истинной плотности тока требуется учитывать эффекты, связанные с изменением поверхностного натяжения ртути с поляризацией, а также с непрерывным вытеканием ее из капилляра.

вуара *a* переводился в катодную часть прибора *b*. Хорошо промытая и многократно перегнанная в вакууме ртуть из середины резервуара *G* подавалась в измерительный сосудик, где и служила катодом. Площадь поверхности его равнялась  $\sim 10 \text{ см}^2$ . Объем раствора —  $25 \text{ см}^3$ . Ток к катоду подводился снизу через узкую трубку со ртутью и впаянную в нее Pt-проволоку. Это предотвращало возможность проникновения в катодное пространство ртути, соприкасавшейся с платиной. Исследуемый раствор в катодной части прибора затем подвергался длительной (от 18 до 48 час.) электролитической очистке на том же катоде *K* с помощью анода *A* силой тока около  $10^{-4} \text{ А}$ . За это время ртуть катода 2—3 раза сменялась сливанием ее через кран *I* вместе с небольшим количеством соприкасавшегося ее со ртутью раствора. Измерение перенапряжения производилось по водородному электроду *H* в том же растворе на обновленной поверхности ртути не менее как после 2 час. ее поляризации. В большинстве случаев удовлетворительные результаты, особенно для малых значений плотности тока, получаются лишь после более продолжительной поляризации катода (4—6 час.).

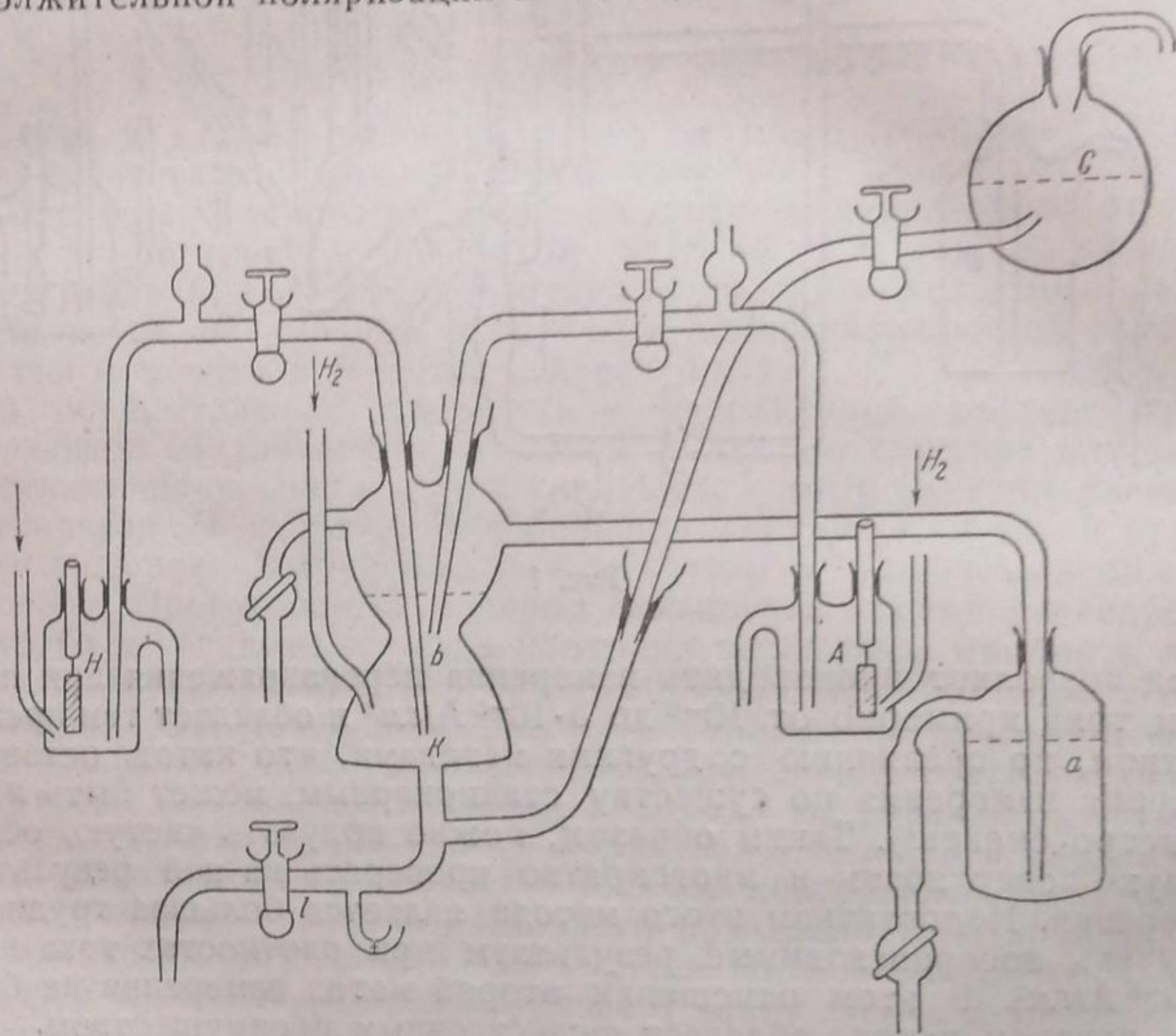


Рис. 2

При соблюдении всех условий описанного выше метода, в этом приборе можно получить воспроизводимые результаты до плотности тока  $10^{-7}$ — $10^{-8} \text{ А/см}^2$ .

Употреблявшиеся для растворов соли 3—4 раза перекристаллизовывались и для удаления органических веществ прокаливались при  $500$ — $600^\circ$ . Особо тщательная очистка требовалась для иодистого калия. Последний очищался 3—4-кратной кристаллизацией. Выпаривание насыщенных растворов производилось на электрической плитке в токе чистого водорода в защищенном от действия света месте. После охлаждения раствора в токе водорода выпавшие кристаллы отфильтровывались через стеклянный фильтр. Затем они

сушились и прокаливались при  $t$  до  $500^\circ$  в электрической печи также в атмосфере водорода. Соляная кислота очищалась 3-кратной перегонкой химически чистого препарата Мерк в аппарате с высоким дефлегматором. Раствор иодистого калия и соляной кислоты перед смешиванием насыщались водородом в отдельных сосудах и затем давлением водорода переливались в катодную часть прибора для измерения. Температура опытов была около  $20^\circ$ . Колебание значений потенциала, измеренного в отдельных опытах, составляло  $\pm 3$  мВ, а при плотности тока ниже  $10^{-5}$  — около  $\pm (5-6)$  мВ. В области малых значений плотности тока трудность получения воспроизводимых результатов в первую очередь связана с деполяризующим влиянием загрязнений, находящихся как в растворе, так и в ртути, кроме того, стационарное состояние равновесия в присутствии поверхностно активных ионов при малых плотностях тока устанавливается, повидимому, очень медленно. Это последнее заключение можно сделать из того факта, что прямой (от меньших к большим плотностям тока) и обратный ход кривой  $\eta - \lg i$  в определенной области ее течения не совпадают между собой. Если после медленного снятия обратного хода кривой быстро снять прямой ход, то вначале точки ложатся почти на той же кривой, а затем в области, где наклон кривой возрастает, кривые расходятся и сходятся снова при более высоких плотностях тока. Получающаяся при этом гистерезисная петля для раствора КИ находится в области сравнительно больших значений плотности тока

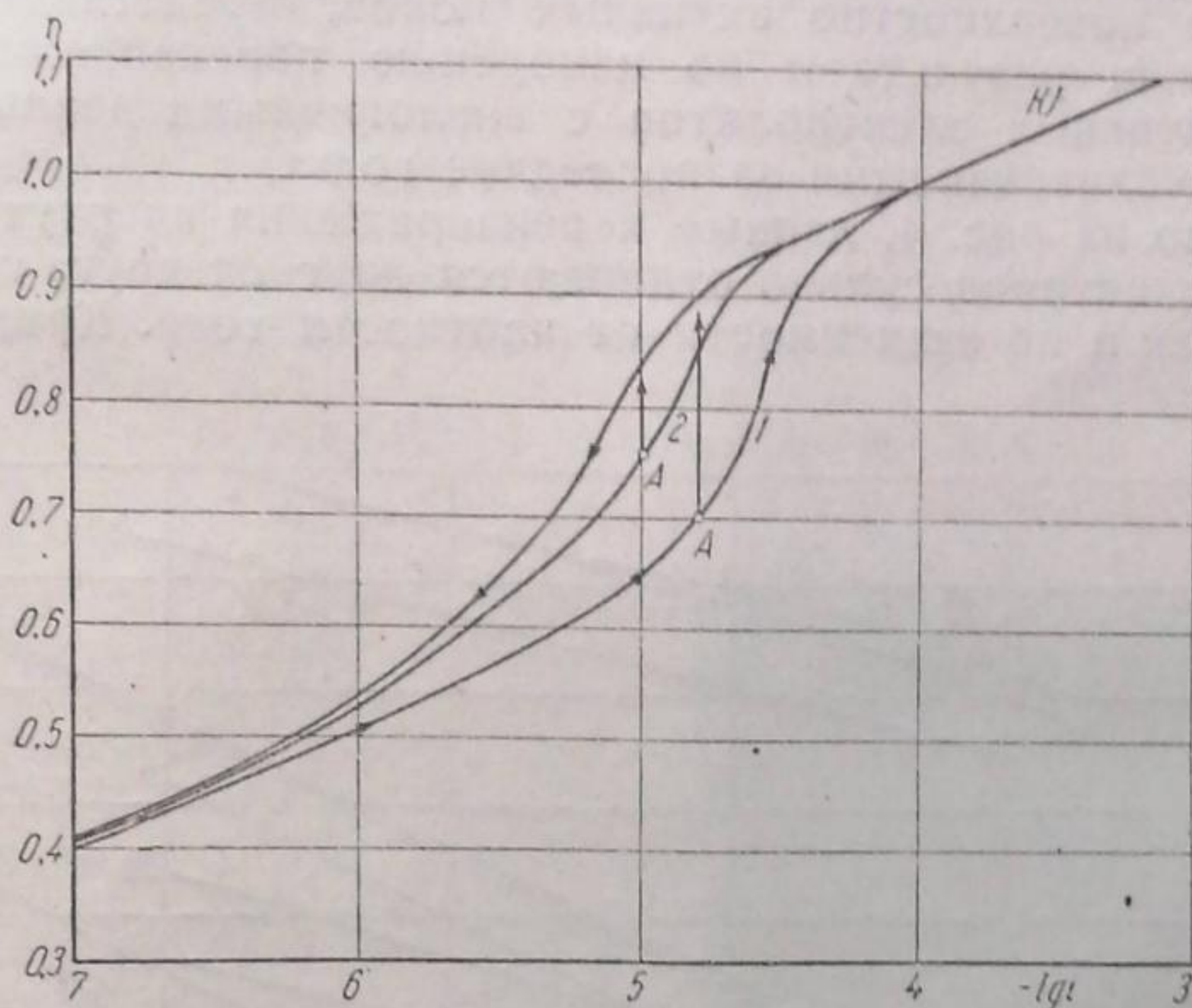


Рис. 3. Кривые перенапряжения при прямом и обратном ходе поляризации в подкисленном растворе КИ. 1 — быстрое увеличение; 2 — медленное увеличение поляризации

( $5 \cdot 10^{-5} - 2 \cdot 10^{-6}$  А/см<sup>2</sup>) (рис. 3), в то время, как у КВг и КСл она значительно менее ярко выражена и лежит при более низких значениях плотности тока. Чем медленней снимается прямой ход поляризации, тем меньше расхождение кривых (рис. 3, кривые 1 и 2). У раствора  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  такого эффекта не наблюдалось.

Если остановиться в какой-либо точке на кривой прямого хода поляризации, например А, то перенапряжение будет медленно и равномерно подниматься до совладения с верхней кривой медленного обратного хода поляризации. Это возрастание потенциала при

постоянной плотности тока в области гистерезисной петли происходит тем быстрее, чем выше плотность тока.

Эти факты могут привести к выводу, что при уменьшении плотности тока происходит медленная адсорбция ионов на электроде, снижающая перенапряжение. При увеличении же плотности тока и одновременно отрицательного значения потенциала катода происходит медленный процесс десорбции этих ионов и соответственное возрастание перенапряжения.

Однако, ввиду того, что после длительной катодной поляризации электрода расхождения прямого и обратного хода кривой значительно уменьшаются, сейчас еще нельзя сказать, в какой мере при образовании гистерезисной петли оказывает влияние медленность указанного выше процесса десорбции ионов и в какой мере — влияние деполяризующих электрод загрязнений.

В дальнейшем в этой работе мы приводим данные для сравнительно медленно снятого обратного хода кривой (т. е. от больших к меньшим значениям плотности тока) после длительной катодной очистки и поляризации катода при небольшой плотности тока. Длительную поляризацию катода легче осуществить на большом катоде, поэтому на последнем можно значительно дальше продвинуться в область малых значений плотности тока. Для средних и больших значений плотности тока оба метода дают совершенно совпадающие результаты.

Прежде чем перейти к рассмотрению полученных нами данных по влиянию поверхностно активных ионов, представляет интерес сравнить наши результаты по измерению перенапряжения в растворах неактивных электролитов с аналогичными данными других авторов, опубликованными за последние годы.

Как видно на рис. 4, данные перенапряжения на ртутном катоде у различных авторов сильно отличаются друг от друга как по своей величине, так и по зависимости от плотности тока. Кривая 1 выра-

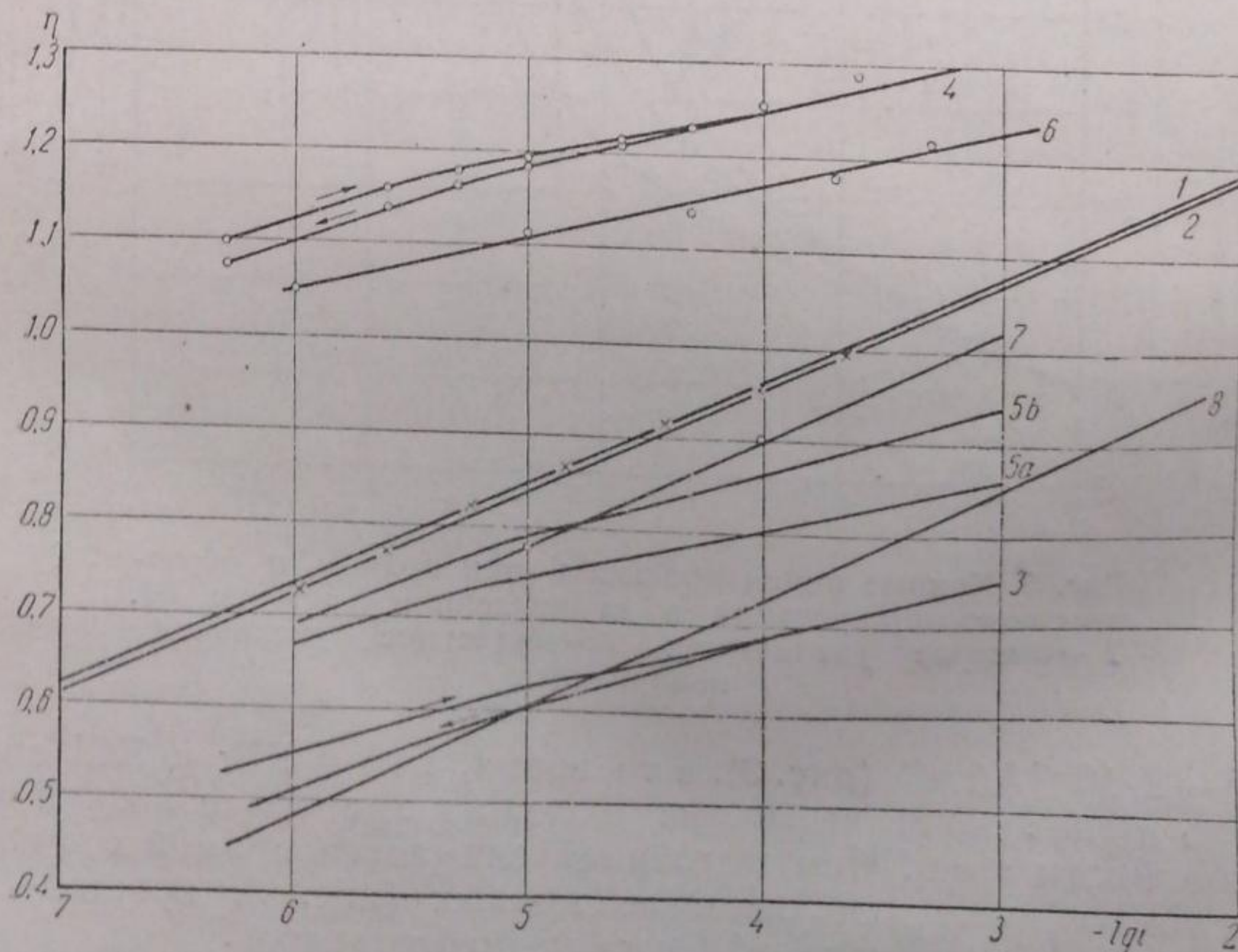


Рис. 4. Кривые:  $\eta - lgi$  на ртутном катоде: 1 — результаты наших измерений в  $0,1N HCl$ ; 2 — то же в  $1N H_2SO_4$ ; 3, 5a и 5b — по данным Нарай-Шабо в  $2N HCl$ ; 4 и 6 — то же в  $2N H_2SO_4$ ; 7 — по данным Новосельского в  $0,5N H_2SO_4$ ; 8 — по данным Харкинса и Адамса в  $0,1N H_2SO_4$ .

жает результаты наших измерений в  $0,1N$   $HCl$  и кривая 2 — в  $1N$   $H_2SO_4$  при  $20^\circ$ . Крестики на кривой 1, выражающие результаты измерения Левиной и Заринского<sup>2</sup> для  $0,1N$   $HCl$ , исправленные на небольшое различие в температуре, показывают хорошее совпадение с нашими данными. Коэффициент наклона прямой  $b$  для первого раствора равен  $0,120$ , а для второго —  $0,117V$ . Кривая 3 дает зависимость  $\eta - \lg i$  в  $2N$   $HCl$  и 4 — в  $2N$   $H_2SO_4$  по измерениям Нарай-Шабо<sup>5</sup>. В другой работе<sup>6</sup> этот же автор дает более высокое значение  $\eta$  для  $HCl$  (кривые 5a и 5b) и несколько менее высокое — для  $H_2SO_4$  (кривая 6). Однако, по сравнению с нашими данными, перенапряжение в обоих случаях сильно снижено для  $HCl$  и сильно превышено для  $H_2SO_4$ . Коэффициент наклона кривых во всех случаях чрезвычайно мал (от  $0,055$  до  $0,075V$ ). Это расхождение, и в особенности увеличение перенапряжения в  $H_2SO_4$  на  $0,2$  и  $0,3V$ , по сравнению с нашими данными, нельзя объяснить какими-либо загрязнениями. Кривая 7 представляет результаты опытов Новосельского<sup>7</sup> в  $0,5N$   $H_2SO_4$  и кривая 8 Харкинс и Адамс<sup>8</sup> в  $0,1N$   $H_2SO_4$ . Наклон кривых в обоих случаях совпадает с таковым в наших опытах, однако, величина  $\eta$  у первого автора снижена на  $65mV$ , а у второго — на  $200mV$ . В пределах данных двух последних авторов были получены значения для перенапряжения и другими авторами<sup>9</sup>. Если не считать работы Нарай-Шабо с  $H_2SO_4$ , расхождение данных для которой трудно как-либо объяснить, то снижение величины перенапряжения у других авторов можно объяснить несовершенством метода, который не вполне исключает влияние загрязнений, деполяризующих потенциал катода.

#### Опытные данные и обсуждение результатов

На рис. 5 мы приводим кривые  $\eta - \lg i$ , снятые на большом ртутном катоде при  $20^\circ$  в следующих растворах:

$Na_2SO_4$	$1N$	+	$H_2SO_4$	$0,1N$
$KCl$	$1N$	+	$HCl$	$0,1N$
$KBr$	$1N$	+	$HCl$	$0,1N$
$KJ$	$1N$	+	$HCl$	$0,1N$

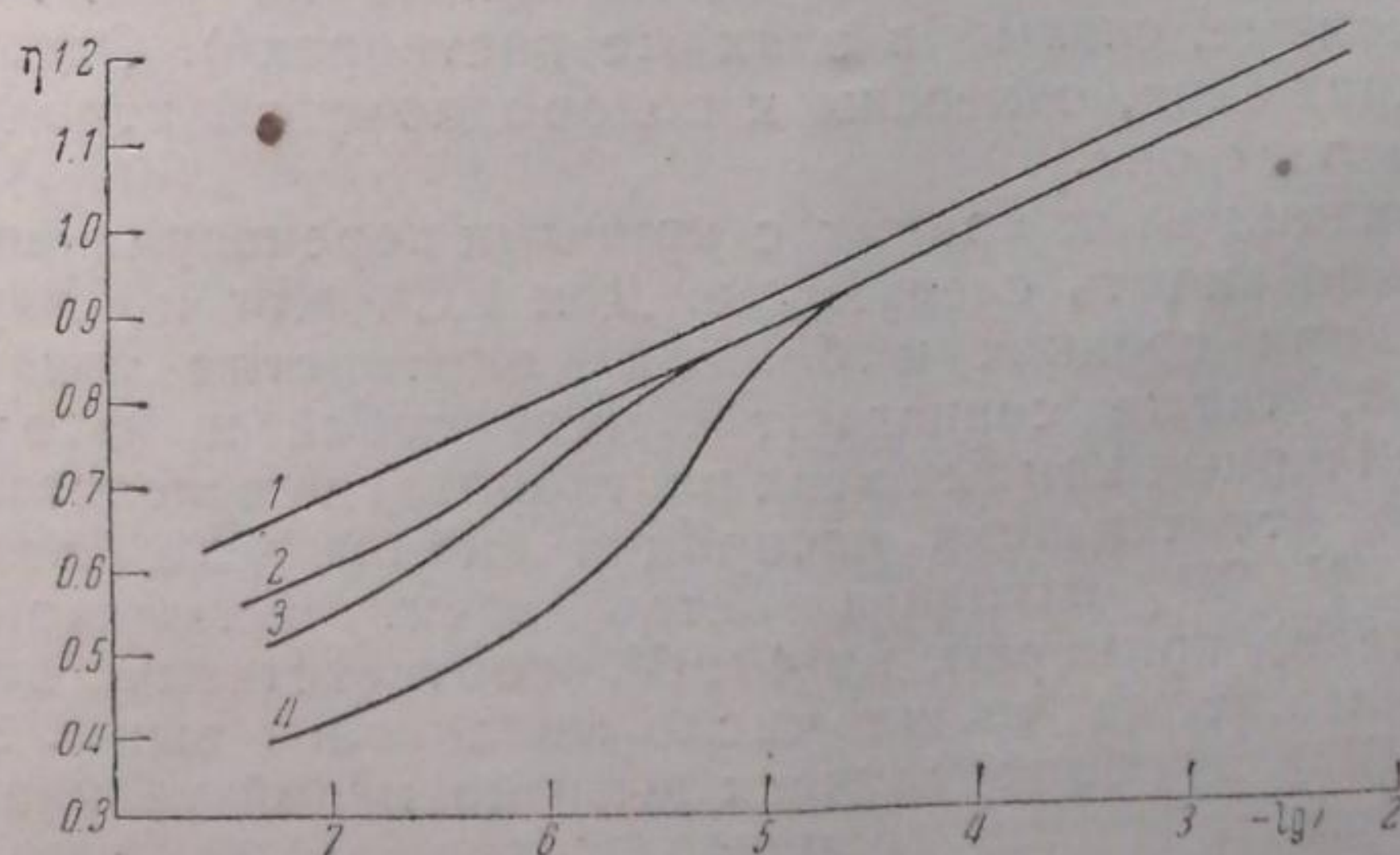
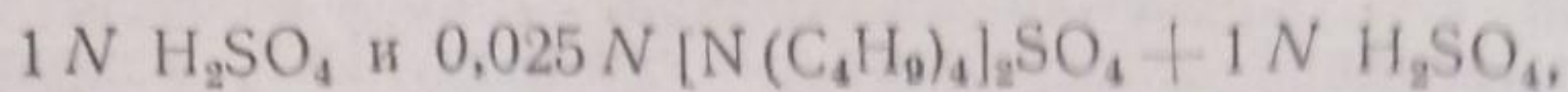


Рис. 5. Кривые: 1 —  $1N$   $Na_2SO_4$  +  $0,1N$   $H_2SO_4$ ; 2 —  $1N$   $KCl$  +  $0,1N$   $HCl$ ; 3 —  $1N$   $KBr$  +  $0,1N$   $HCl$ ; 4 —  $1N$   $KJ$  +  $0,1N$   $HCl$

На рис. 6 — кривые  $\eta - \lg i$  в растворах:



снятые по методу сменяемой ртутной капли.

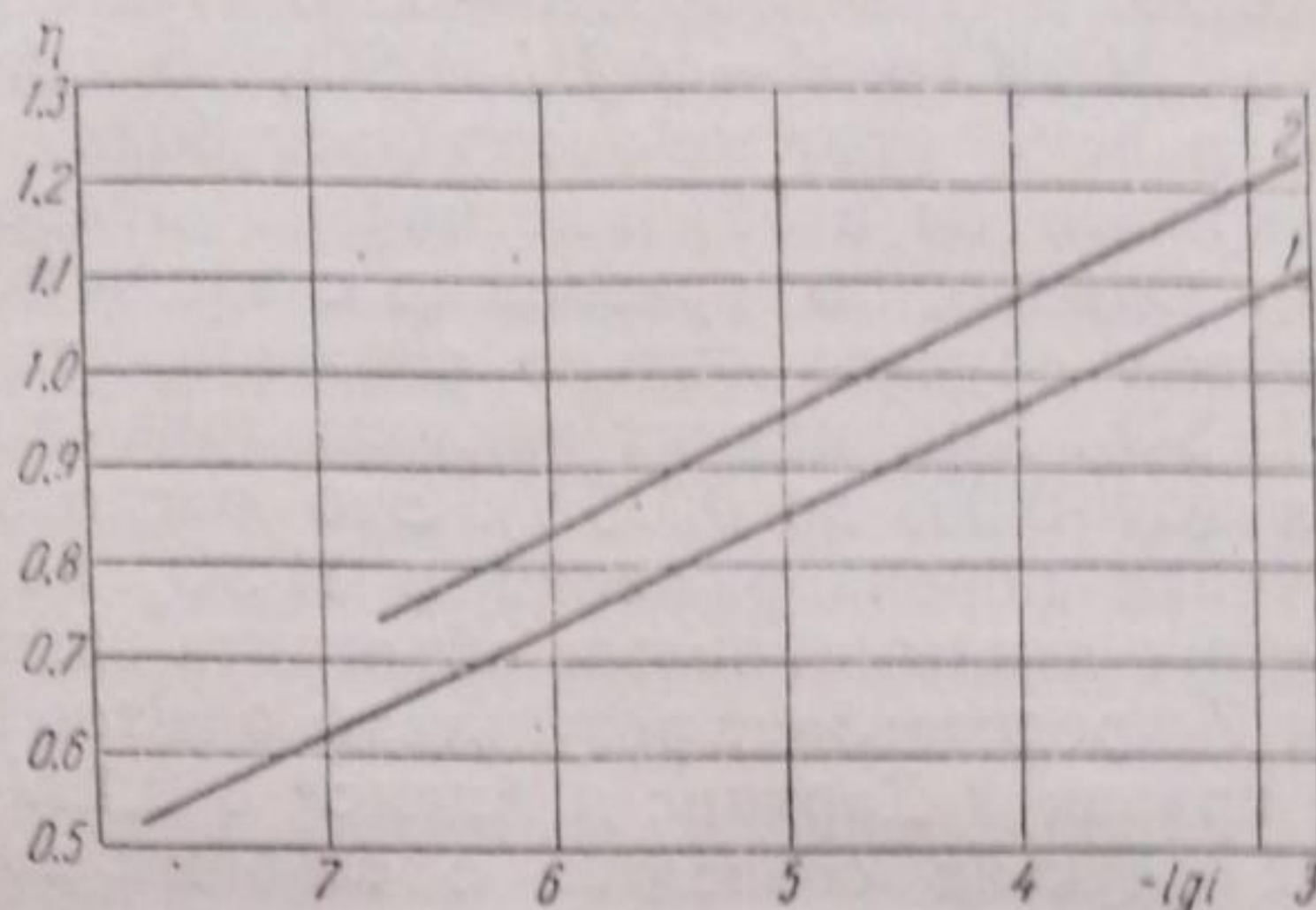


Рис. 6. Кривые: 1 —  $1N H_2SO_4$ ; 2 —  $1N H_2SO_4 + 0,025 N [N(C_4H_9)_4]_2 \cdot SO_4$

При рассмотрении кривых рис. 5 и 6 обращают на себя внимание следующие факты. Кривые для KCl, KBr и KJ, начиная с плотности тока, примерно равной  $2,5 \cdot 10^{-5} A/cm^2$  и выше, совпадают между собой. Кривая перенапряжения в подкисленном растворе  $Na_2SO_4$  лежит выше на  $40 mV$ , чем в подкисленных растворах галоидных солей, а в  $1N$  серной кислоте в присутствии  $[N(C_4H_9)_4]_2 \cdot SO_4$  на  $120 mV$  выше, чем в чистой  $1N H_2SO_4$ . С другой стороны, зависимость перенапряжения от плотности тока в растворе  $Na_2SO_4$ , как и в  $H_2SO_4$ , представляет собой прямую линию с коэффициентом наклона в  $0,116-0,118 V$  во всей исследованной области от  $10^{-8}$  до  $10^{-2} A/cm^2$ . У остальных же солей при малых значениях плотности тока происходит изменение наклона кривой. Этот перегиб кривой раньше, чем у других солей, начинается у KJ (при  $2,0 \cdot 10^{-5} A/cm^2$ ), затем у KBr ( $5 \cdot 10^{-6} A/cm^2$ ) и, наконец, у KCl ( $1,5 \cdot 10^{-6} A/cm^2$ ). Нарушение прямолинейного течения кривых  $\eta - \lg i$  при малых значениях плотности тока в галоидных солях несомненно вызвано адсорбцией аниона. Для того чтобы доказать это заключение, следует рассмотреть представленные на рис. 7 электрокапиллярные кривые, снятые в этих же растворах<sup>1)</sup>. Они, как и кривые перенапряжения, отнесены к водородному электроду в том же исследуемом растворе.

При сравнении этих кривых с кривыми перенапряжения в первую очередь можно видеть следующее. Для KCl, KBr и KJ кривые перенапряжения при средних и больших плотностях тока совпадают между собой, также совпадают между собой и катодные ветви электрокапиллярных кривых этих растворов, где вследствие электростатического отталкивания адсорбция аниона уже близка к нулю. У раствора  $Na_2SO_4$  катодная ветвь электрокапиллярной кривой сдвинута влево, примерно, на  $40 mV$ , соответственно этому и кривая  $\eta - \lg i$  лежит на то же число милливольт выше. Это смещение для  $Na_2SO_4$  в обоих случаях вызвано малой величиной коэффициента активности ионов водорода в этом растворе по сравнению с другими растворами, что было показано непосредственным измерением в этих растворах водородного обратимого потенциала

<sup>1)</sup> Измерения выполнены студ. П. В. Агарковым.



по отношению к постоянному (каломельному) электроду. Действительно, если  $\psi_1$  постоянно, уменьшение концентрации ионов водорода, согласно уравнению (1a), приводит к увеличению перенапряжения в меру изменения  $\frac{RT}{F} \ln [H^+]$ .

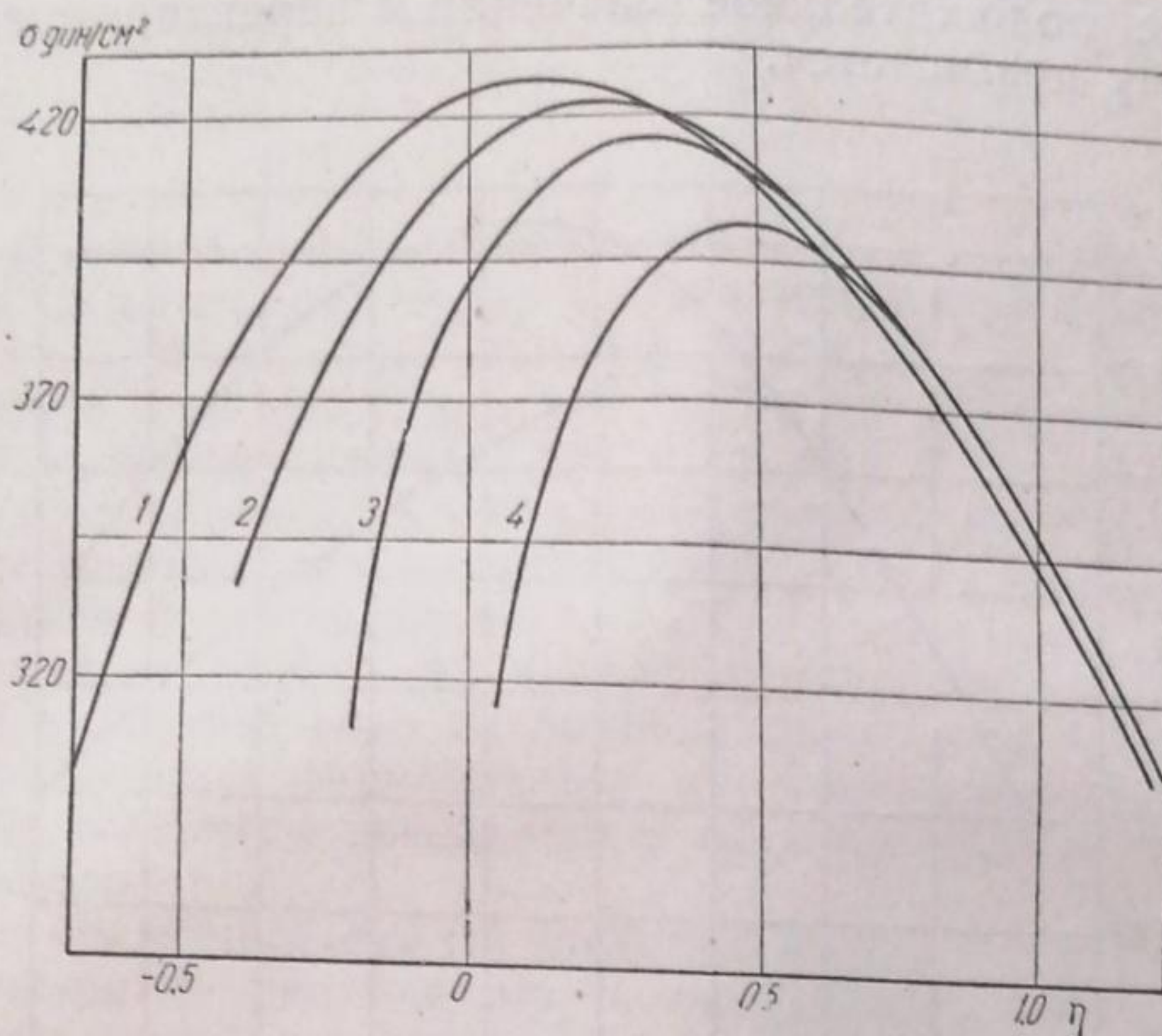


Рис. 7. Электрокапиллярные кривые в подкисленных растворах. 1 —  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ; 2 —  $\text{KCl}$ ; 3 —  $\text{KBr}$ ; 4 —  $\text{KJ}$ , измеренные по отношению к водородному электроду

Можно ожидать, что отклонение от прямолинейного течения кривой  $\eta - \lg i$  и начало аномального снижения перенапряжения должно происходить при тех потенциалах, при которых уже адсорбируется данный анион. Потенциал, при котором начинается адсорбция аниона,  $\varphi_\sigma$ , может быть найден из электрокапиллярных кривых. Для определения  $\varphi_\sigma$  мы выбрали ту точку на электрокапиллярной кривой, которая соответствует снижению поверхностного натяжения на  $0,5 \text{ дин/см}$ . Эта величина у раствора  $\text{KJ}$  и  $\text{KBr}$  определялась из сравнения с кривой для раствора  $\text{KCl}$ . Отрицательные ветви электрокапиллярных кривых этих трех растворов совпадают между собой. Для кривой раствора  $\text{KCl}$   $\varphi_\sigma$  определялась по отношению к электрокапиллярной кривой  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , для чего она сдвигалась так, чтобы нижние части катодной ветви кривых для обоих растворов совместились. Потенциал, при котором начинается расхождение течения кривых по сравнению с течением кривой для  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , значительно более отрицателен, чем  $\varphi_{\text{max}}$  этого раствора (у  $\text{KCl}$  на  $0,27 \text{ V}$ , у  $\text{KBr}$  — на  $0,33 \text{ V}$  и у  $\text{KJ}$  на  $0,31 \text{ V}$ ).

Обозначим через  $\varphi_\eta$  тот потенциал, при котором кривая перенапряжения отклоняется от прямолинейного течения на наименьшее определяемое опытом значение ( $0,005 \text{ V}$ ). Из сравнения столбцов 6 и 7 табл. 1 видно, что  $\varphi_\eta$  и  $\varphi_\sigma$  не совпадают между собой, а именно  $\varphi_\eta$  лежит при более отрицательных потенциалах, чем  $\varphi_\sigma$ . Повидимому, очень малая величина адсорбции, не обнаруживаемая еще по электрокапиллярным кривым, уже может вызвать заметное снижение перенапряжения.

У сульфата тетрабутиламмония адсорбционно активным является катион; это видно из смещения  $\varphi_{\text{max}}$  электрокапиллярной кривой

в анодную сторону (рис. 8)<sup>1)</sup>. Ввиду этого адсорбция его происходит преимущественно при потенциалах, соответствующих отрицательной ветви электрокапиллярной кривой, а потому весь эффект, связанный с внедрением этого катиона в поверхностный слой, как это видно из рис. 6, можно наблюдать при средних и больших плотностях тока. Вследствие адсорбции катиона  $\psi_1$ -потенциал принимает более положительное значение и перенапряжение соответственно этому повышается.

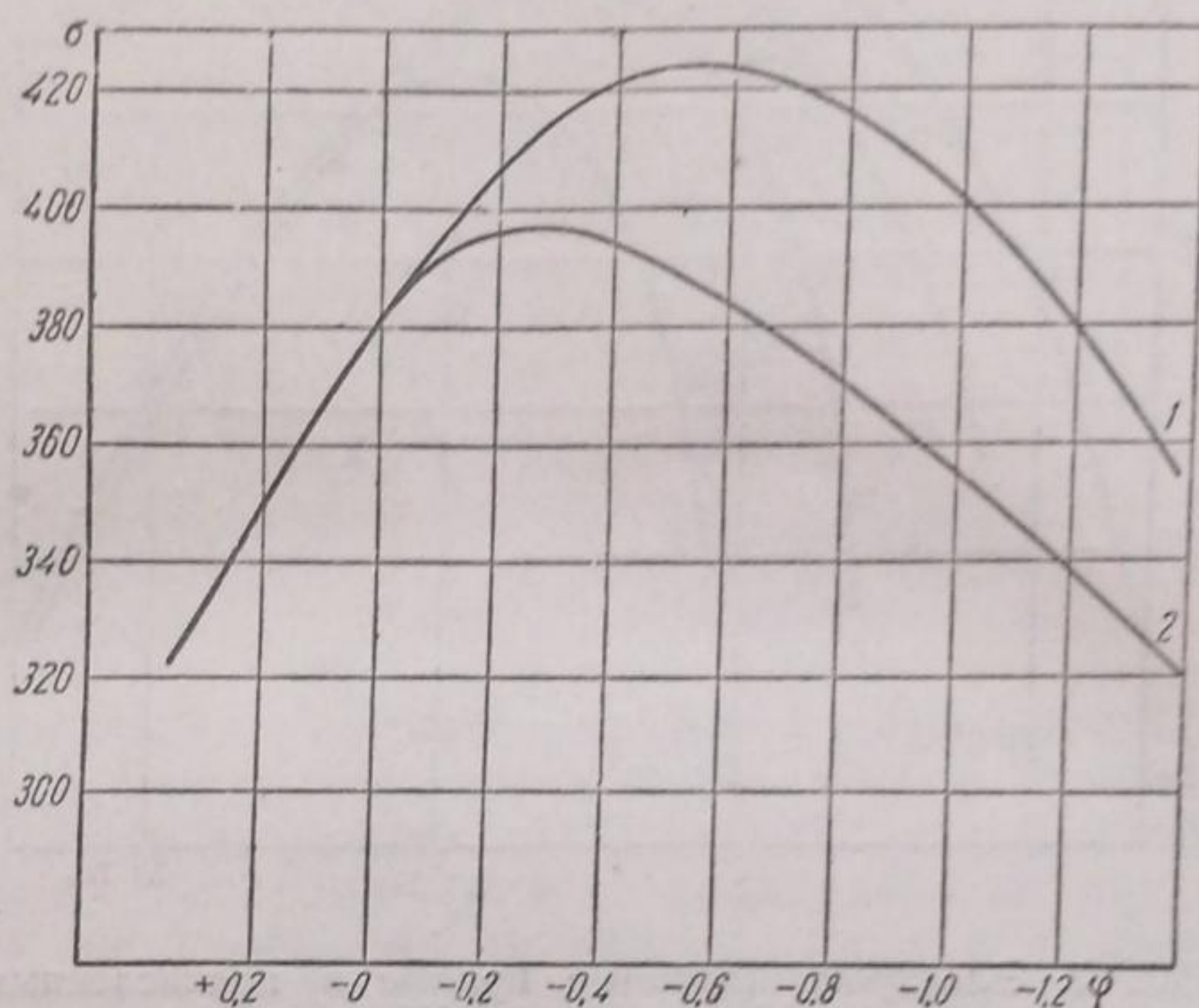


Рис. 8. Электрокапиллярные кривые 1 — в 1N  $H_2SO_4$ , 2 — в 1N  $H_2SO_4 + 0,0025N [N(C_4H_9)_4]_2 \cdot SO_4$ , измеренные по отношению к 1N каломелевому электроду

Переходя к самой величине изменения перенапряжения  $\Delta\eta$ , происходящего вследствие адсорбции ионов (оно может быть найдено из сравнения действительного перенапряжения с продолжением той части кривой  $\eta - \lg i$ , где не происходит адсорбции активных ионов), можно ожидать, что  $\Delta\eta$  должно иметь тот же порядок, что и изменение величины  $\psi_1$ -потенциала. Эта последняя величина для области потенциалов, близких к  $\varphi_{\max}$  этого раствора, может быть найдена из смещения электрокапиллярного максимума по сравнению с кривой неактивного электролита, например  $Na_2SO_4$ .

В табл. 1 приведены данные для всех измеренных растворов: 2-я графа —  $\varphi_{\max}$ , измеренный по отношению к нормальному каломелевому электроду; 3-я графа — изменение  $\psi_1$  потенциала, равное  $\Delta\varphi_{\max}$ ; 4-я графа — снижение перенапряжения  $\Delta\eta$  (при  $\lg i = -7$ ); 5-я графа  $\varphi_{\Delta\eta}$ , значение  $\varphi$ , при котором определялось  $\Delta\eta$ ; 6-я графа — потенциал  $\varphi_\eta$ , при котором поляризационная кривая начинает отклоняться от своего прямолинейного течения; 7-я графа — потенциал  $\varphi_s$ , при котором по электрокапиллярным кривым начинается специфическая адсорбция<sup>2)</sup>.

Наиболее удовлетворительное качественное объяснение влияния аниона соли на перенапряжение можно дать, исходя из уравнения (2), т. е. приписав это влияние изменению величины  $\psi_1$ -потенциала. Из

<sup>1)</sup> Эти электрокапиллярные кривые сняты С. Безуглым и даны по отношению к 1N каломелевому электроду.

<sup>2)</sup> 5, 6, 7 — по отношению к водородному электроду в том же растворе.

Таблица 1

Электролит	$\varphi_{\max}$	$\Delta\varphi_{\max} = \Delta\psi_1$	$\Delta\eta$	$\varphi_{\Delta\eta}$	$\varphi_{\eta}$	$\varphi_{\sigma}$
$\text{Na}_2\text{SO}_4$ . . . . .	-0,480	—	—	—	—	—
KCl . . . . .	-0,560	-0,080	-0,050	-0,6	-0,79	-0,50
KBr . . . . .	-0,653	-0,173	-0,105	-0,55	-0,86	-0,65
KI . . . . .	-0,820	-0,340	-0,230	-0,425	-0,94	-0,80
$[\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4]_2\text{SO}$ .	-0,230	+0,25	+0,120 <sup>1)</sup>	—	—	—

столбцов 3 и 4 табл. 1 видно, однако, что в случае галоидных анионов Cl, Br' и J' в ур-нии (2) перед  $\psi_1$ -потенциалом требуется поставить эмпирический коэффициент, равный примерно 0,6.

Так как изучаемые растворы не являются разбавленными, то нельзя ожидать количественного согласования получаемых данных с ур-нием (2), которое выведено для разбавленных растворов, в предположении, что законы для идеальных растворов могут быть приложены к ионам в двойном слое.

Помимо этого не совсем правильно перенесение  $\psi_1$ -потенциала, находимого из смещения  $\varphi_{\max}$ , на более отрицательную область потенциалов, при которых определялось  $\Delta\eta$ . Только в случае KJ электрокапиллярный максимум находится в области кривых  $\eta - \lg i$ , доступной измерению.

При выводе уравнений (1) и (2) предполагается, что влияние  $\psi_1$ -потенциала сводится к увеличению концентрации ионов водорода в поверхностном слое, согласно закону распределения Больцмана. В нашем случае такой расчет, в особенности в случае KJ, у которого  $\psi_1$ -потенциал велик, привел бы к концентрациям, не имеющим физического смысла.

Можно себе представить, что электростатическое притяжение адсорбированных анионов создает для ионов водорода в поверхностном слое условия, подобные тем, которые имеются в крепких водных растворах галоидоводородных кислот. В последних рост реакционной способности ионов водорода происходит не за счет возрастания его концентрации, а за счет частичной дегидратации. Очевидно, что в этих условиях уравнения (1) и (2) могут иметь лишь полуколичественное значение.

### Выводы

1. Описаны два прибора для измерения перенапряжения на ртутном катоде.

2. Измерено перенапряжение водорода на ртути, а также электрокапиллярные кривые в подкисленных растворах  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , KCl, KBr, KJ и  $[\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4]_2 \cdot \text{SO}_4$ .

3. Найдено, что, в качественном согласии с теорией А. Н. Фрумкина зависимости перенапряжения от  $\psi_1$ -потенциала (потенциала на расстоянии одного ионного радиуса от поверхности металла), поверхностно активные анионы понижают, а поверхностно активные катионы повышают перенапряжение водорода.

4. Величина изменения перенапряжения составляет от 0,5 до 0,7 величины сдвига максимума электрокапиллярных кривых в тех же растворах по сравнению с таковым в растворе неактивного электролита (например,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ).

<sup>1)</sup> По сравнению с кривой для 1 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при  $i = 10^{-4}$ .

Выражаем глубокую благодарность А. Н. Фрумкину за предложенную им тему и ценные советы, способствовавшие выполнению данной работы.

Москва  
МГУ и Институт физической химии  
им. Л. Я. Карпова

Поступило в редакцию  
4 января 1939 г.

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. A. Frumkin, Z. physik. Chem., A 164, 121, 1933; Acta Physicochimica URSS, 7, 475, 1937.
2. Левина и Заринский, Acta Physicochimica URSS, 6, 491, 1937; 7, 485, 1937.
3. Нерасуменко и Šlender, Coll. Czech. chem. comm., 6, 204, 1934.
4. Pech, Coll. Czech. chem. comm., 6, 190, 1934.
5. Nagy-Szabo, Naturwiss., 25, 12, 1937.
6. Nagy-Szabo, Z. physik. Chem., 181, 367, 1938.
7. Новосельский, Журнал физич. химии, 11, 369, 1938.
8. Harkins a. Adams, J. Phys. Chem., 29, 215, 1925.
9. Bowden a. Rideal, Proc. Roy. Soc., 120, 59, 1938.
10. Bowden, ibid., 126, 107, 1929.

## ЭЛЕКТРОКАПИЛЛЯРНЫЕ ЯВЛЕНИЯ И СМАЧИВАЕМОСТЬ

## IV. ВЛИЯНИЕ ОБРАТИМОЙ АДСОРБЦИИ СОДЕРЖАЩИХ СЕРУ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ НА СМАЧИВАНИЕ РТУТИ РАСТВОРАМИ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

*Е. Чернева и А. Городецкая*

Вопросы зависимости равновесного смачивания металлической поверхности от заряда поверхности, от рода металла и от состава раствора были подробно исследованы в нашей лаборатории.

В работе<sup>1</sup> было показано, что под пузырьком газа, сидящим на металле в растворе электролита, имеется адсорбированная пленка электролита, которая находится в равновесии с раствором. Краевой угол имеет наибольшую величину (смачивание ухудшается) при потенциале, приблизительно соответствующем нулевому заряду металла. При увеличении заряда поверхности смачивание улучшается<sup>1</sup>). Нулевая точка заряда для различных металлов лежит при разных потенциалах<sup>3</sup>, и в соответствии с этим величина краевого угла при данном потенциале и положение максимума кривой зависит от рода металла<sup>4</sup>.

Кабанов<sup>5</sup> изучал влияние органических капиллярно активных веществ на смачивание ртути. Им были взяты фенол, *n*-амиловый спирт и *n*-гептиловый спирт, которые дали улучшение смачивания ртути. С другой стороны, согласно Уорку<sup>6</sup> и другим авторам, при добавлении капиллярно активных веществ (ксантат калия, бромистый триметилцетиламмоний) и притом в самых минимальных концентрациях (0,00015 *моль/л*) равновесное смачивание минералов и металлов значительно ухудшается.

В связи с этим нам казалось интересным выяснить, может ли происходить ухудшение равновесного смачивания в случае обратимой адсорбции капиллярно активного вещества.

## Экспериментальная часть

Экспериментальная часть работы состояла в измерении равновесного краевого угла  $\theta$  пузырька водорода, посаженного на ртуть в растворах капиллярно активных веществ, электрокапиллярных измерениях в этих растворах и, наконец, в определении их поверхностного натяжения.

Для того чтобы исключить возможность разложения употреблявшихся нами веществ и химического взаимодействия их с окисленной поверхностью ртути, прибор, подробно описанный в работе<sup>1</sup>, был изменен таким образом, что добавление вещества и все измерения производились в атмосфере водорода (после предварительного насыщения в течение 12—18 час.).

Измерение краевого угла того же пузырька на той же поверхности ртути в некоторых случаях проводилось как при постепенном разбавлении, так и, наоборот, при постепенном увеличении концентраций капиллярноактивного вещества и давало одинаковый для данной концентрации краевой угол, что указывает на обратимый

<sup>1</sup>) Свен-Нильсон<sup>2</sup> также наблюдал зависимость смачивания металла от его потенциала.

характер адсорбции в наших опытах. При длительном стоянии (в течение суток) краевой угол пузырька не менялся, что также указывает на достижение равновесия в наших опытах.

Поверхностное натяжение на границе ртуть/раствор измерялось в капиллярном электрометре типа Гуи<sup>7</sup>, снабженном по предложению Б. Н. Кабанова сильно коническим капилляром, позволявшим доводить мениск ртути до самого отверстия капилляра, что облегчало диффузию трудно растворимых веществ к поверхности ртути.

Измерение поверхностного натяжения на границе раствор/газ производилось по методу наибольшего давления пузырьков в приборе Ребиндера<sup>8</sup>, измененном таким образом, чтобы иметь возможность измерять в атмосфере водорода. Для опытов нами были взяты:

1) вещества, содержащие двухвалентную серу (тиофенкарбоновая кислота, ксантогеновокислый калий, тиомочевина, сернистый натрий, тиофенол, тиофен, тиокарбанилид), а также дифенилсульфоксид, содержащий 4-валентную серу;

2) азотосодержащие соединения (диазаминобензол,  $\alpha$ -нафтиламин, дифениламин и соли органических оснований; бромистый триметилцетиламмоний, иодистый тетрабутиламмоний). В качестве основного электролита был взят  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

$\alpha$ -Тиофенкарбоновая кислота непосредственно перед опытом очищалась возгонкой. Проведено 2 серии опытов с увеличением и уменьшением концентрации, давшие совпадающие результаты. На рис. 1 и 2 даны кривые краевых углов, на рис. 3 — электрокапиллярные кривые<sup>1)</sup> и на рис. 4 даны значения пограничного натяжения на границе раствор/газ для взятых нами концентраций. Все остальные, изученные нами вещества, содержащие серу в применявшихся концентрациях, лишь незначительно снижают поверхностное натяжение раствора.

Ксантогеновокислый калий очищался перед опытом методом, описанным в

<sup>1)</sup> На этих, как и на остальных, рисунках краевые углы и поверхностное натяжение отнесены к значениям поляризации, выраженной в вольтах. Концентрации взяты в граммах на литр.

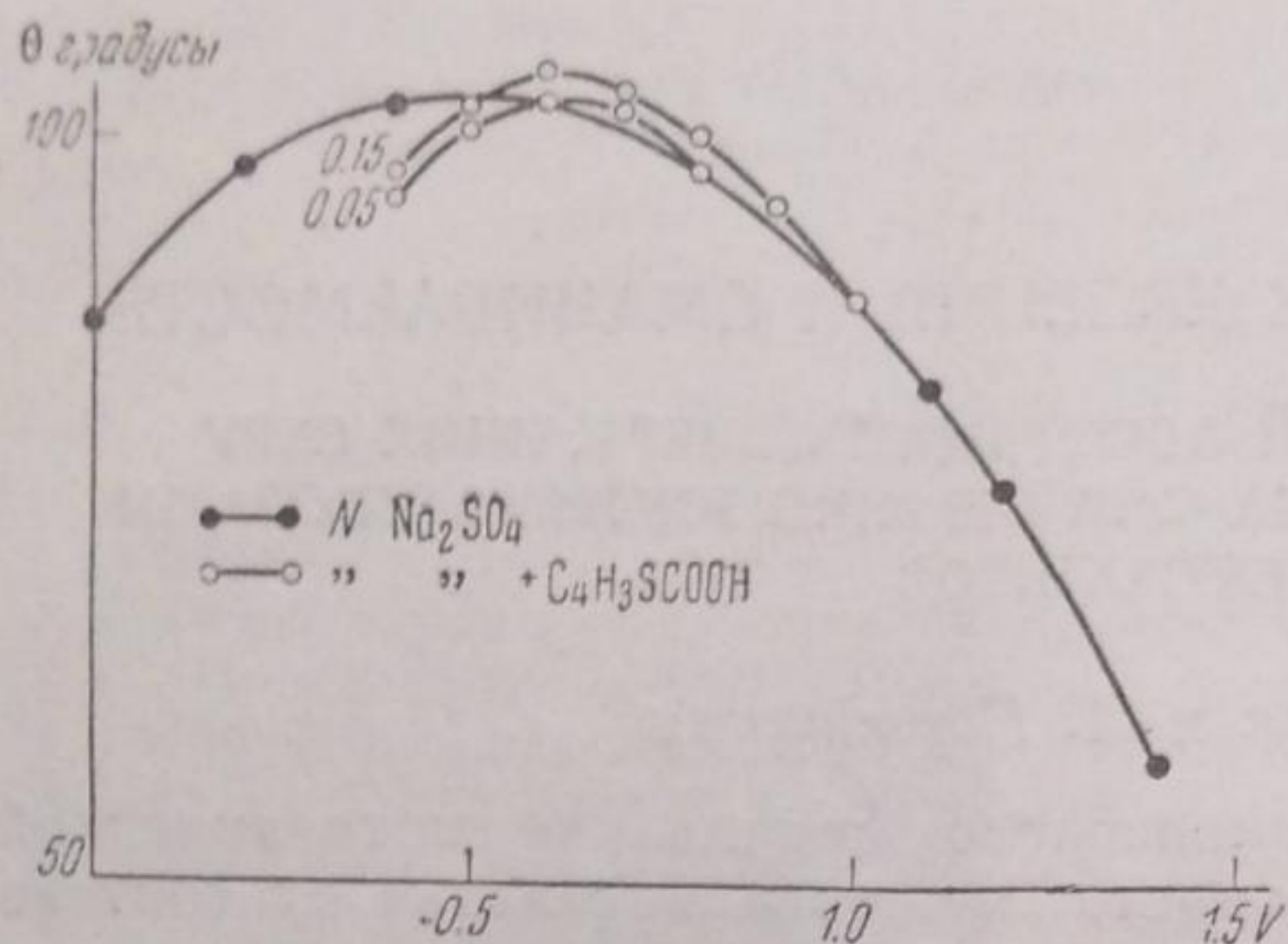


Рис. 1. Кривые краевых углов в растворе 1N  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  + тиофенкарбоновая кислота

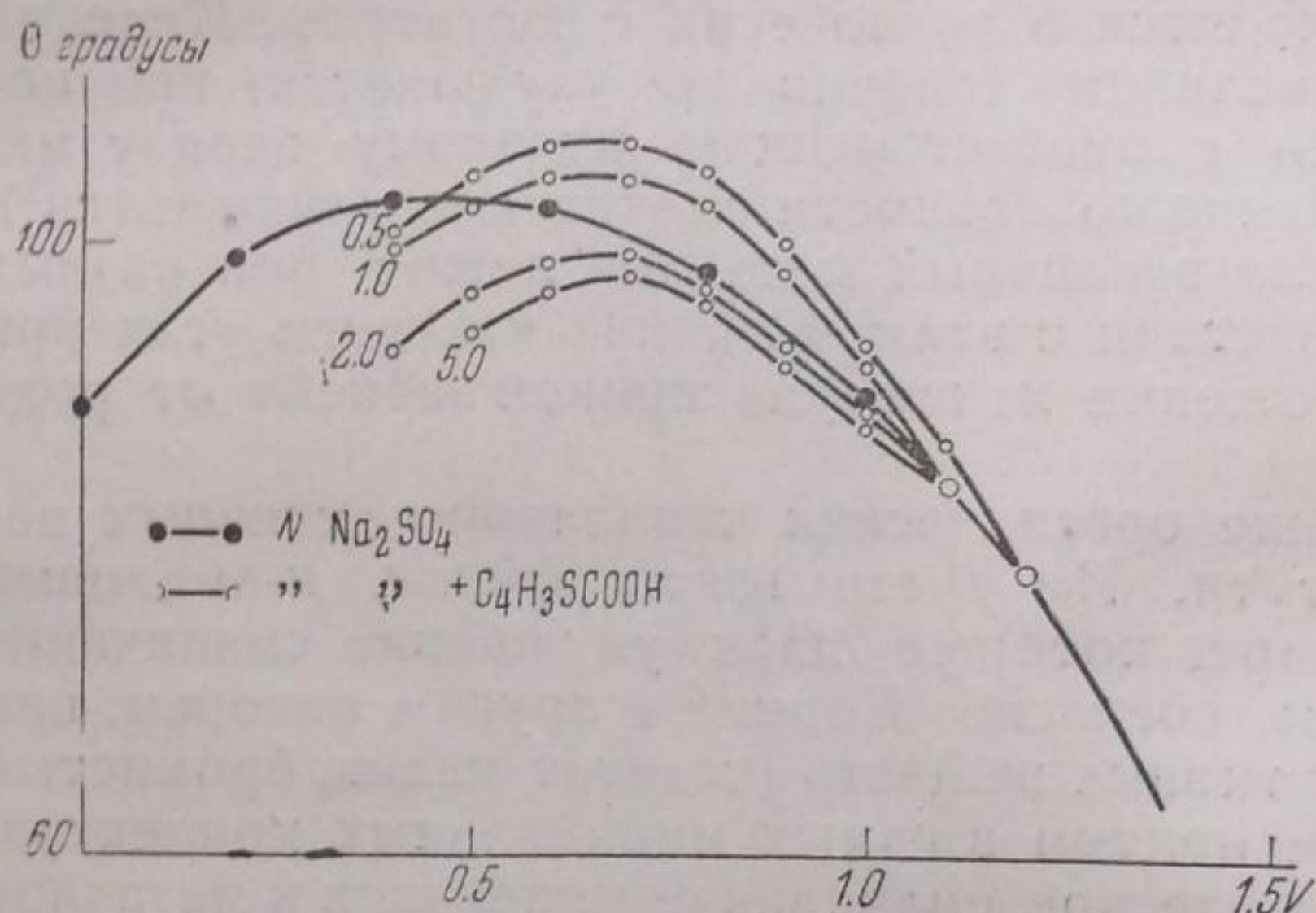


Рис. 2. Кривые краевых углов в растворе 1N  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  + тиофенкарбоновая кислота

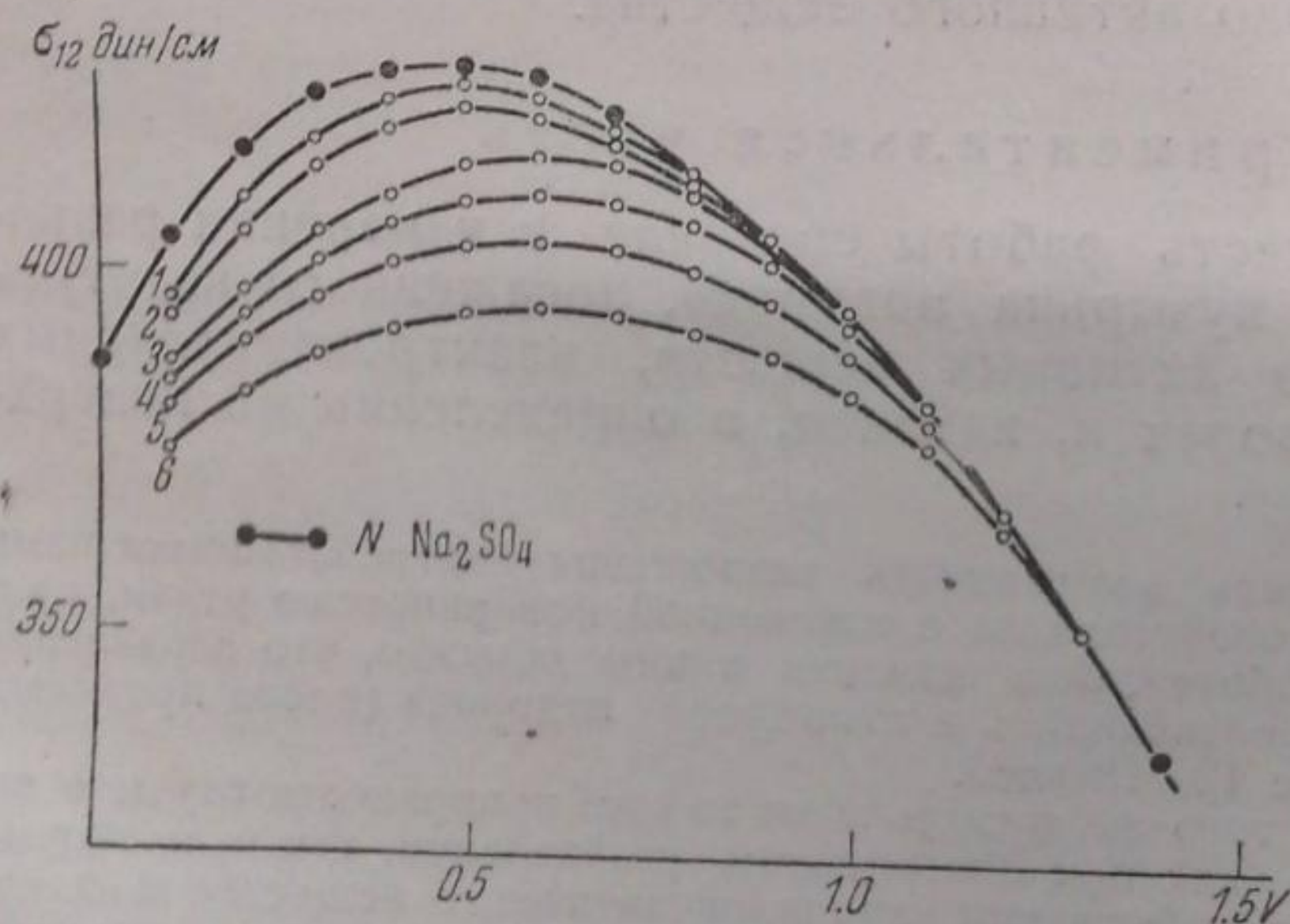


Рис. 3. Электрокапиллярные кривые в растворе 1N  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  + тиофенкарбоновая кислота. 1N  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  +  $\text{C}_4\text{H}_3\text{SCOO}_2\text{H}$ ; 1—0,05; 2—0,15; 3—0,5; 4—1,0; 5—2,0; 6—5,0

работе<sup>9</sup>. Результаты измерений даны на рис. 5 (краевые углы) и рис. 6 (электрокапиллярные кривые).

Тиомочевина очищалась перекристаллизацией из спирта. Результаты измерений приведены на рис. 7 (краевые углы) и рис. 8 (электрокапиллярные кривые).

Тиофен и тиофенол перед опытом перегонялись в атмосфере водорода. Ввиду ничтожной растворимости тиофенола, для опыта брался насыщенный раствор (избыток вещества плавал на поверхности раствора). Результаты измерений даны на рис. 9 и 11 (краевые углы), 10 и 12 (электрокапиллярные измерения).

Измерения с тиокарбанилидом показали, что тщательно очищаемый тиокарбанилид эффекта ухудшения смачивания не дает.

Дифенилсульфоксид и бромистый триметилцетиламмоний, а также диазоаминобензол, дифениламин,  $\alpha$ -нафтиламин (кривые не приведены) дали улучшение равновесного смачивания.

В работе Кабанова фенол и гептиловый спирт также дали улучшение смачивания. Нам казалось целесообразным продолжить эти опыты со значительно меньшими концентрациями указанных веществ, так как взятые нами вещества давали эффект ухудшения смачивания только в очень незначительных концентрациях.

Измерения, произведенные нами в растворах указанных веществ при концентрациях: 0,01; 0,005; 0,002; 0,001 моль/л для фенола; 0,00175; 0,00087; 0,00044; 0,00022 моль/л для гептилового спирта, показывают, что ухудшения смачивания не наступает. Кривые краевых углов с уменьшением концентрации сливаются с кривой чистого  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , оставаясь все время ниже ее.

Из полученных данных (краевые углы, электрокапиллярные кривые, поверхностное натяжение) нами было вычислено пограничное натяжение на границе

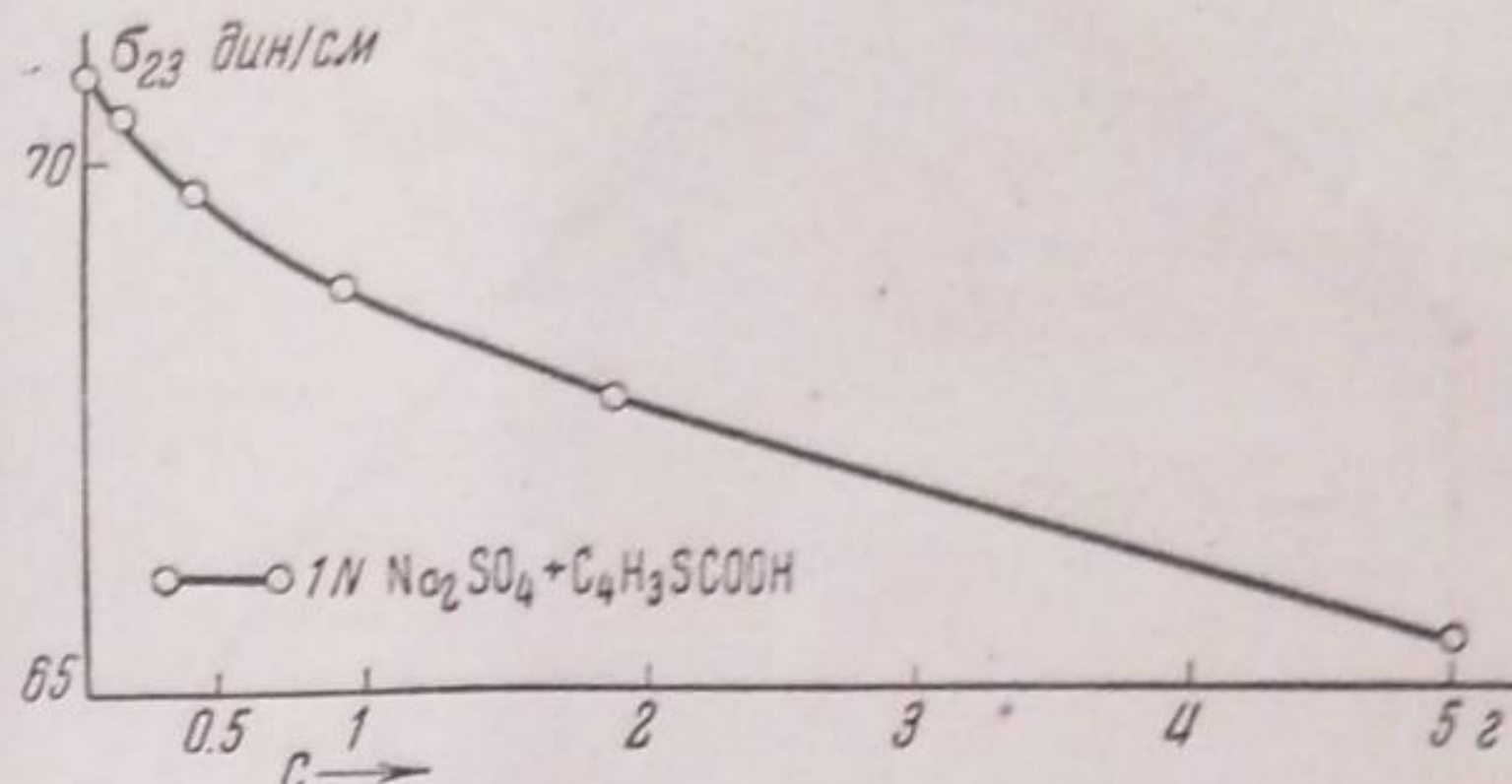


Рис. 4. Поверхностное натяжение на границе раствор/газ раствора 1N  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  + тиофенкарбоновая кислота

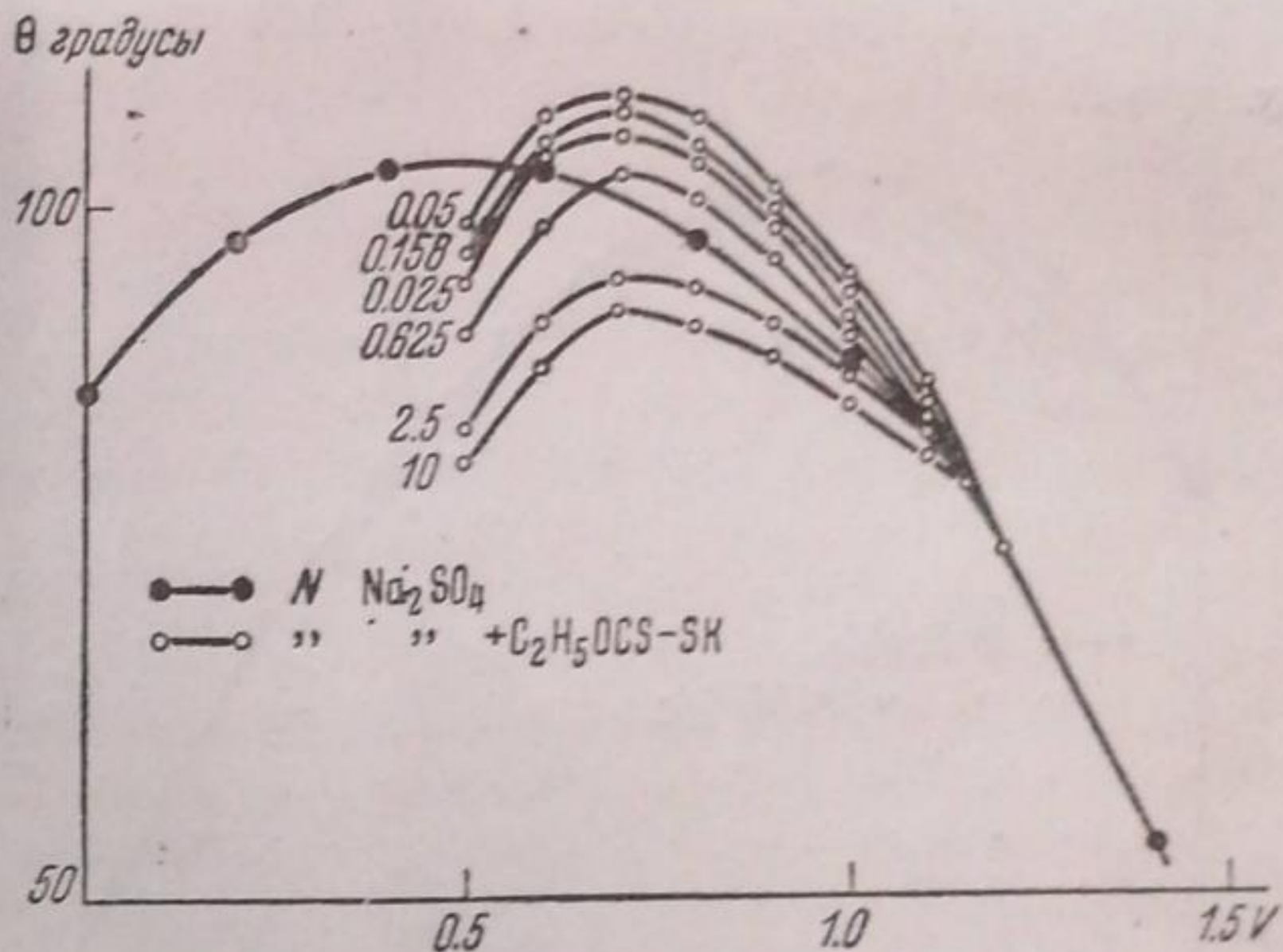


Рис. 5. Кривые краевых углов в растворе 1N  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  + ксантогенат калия

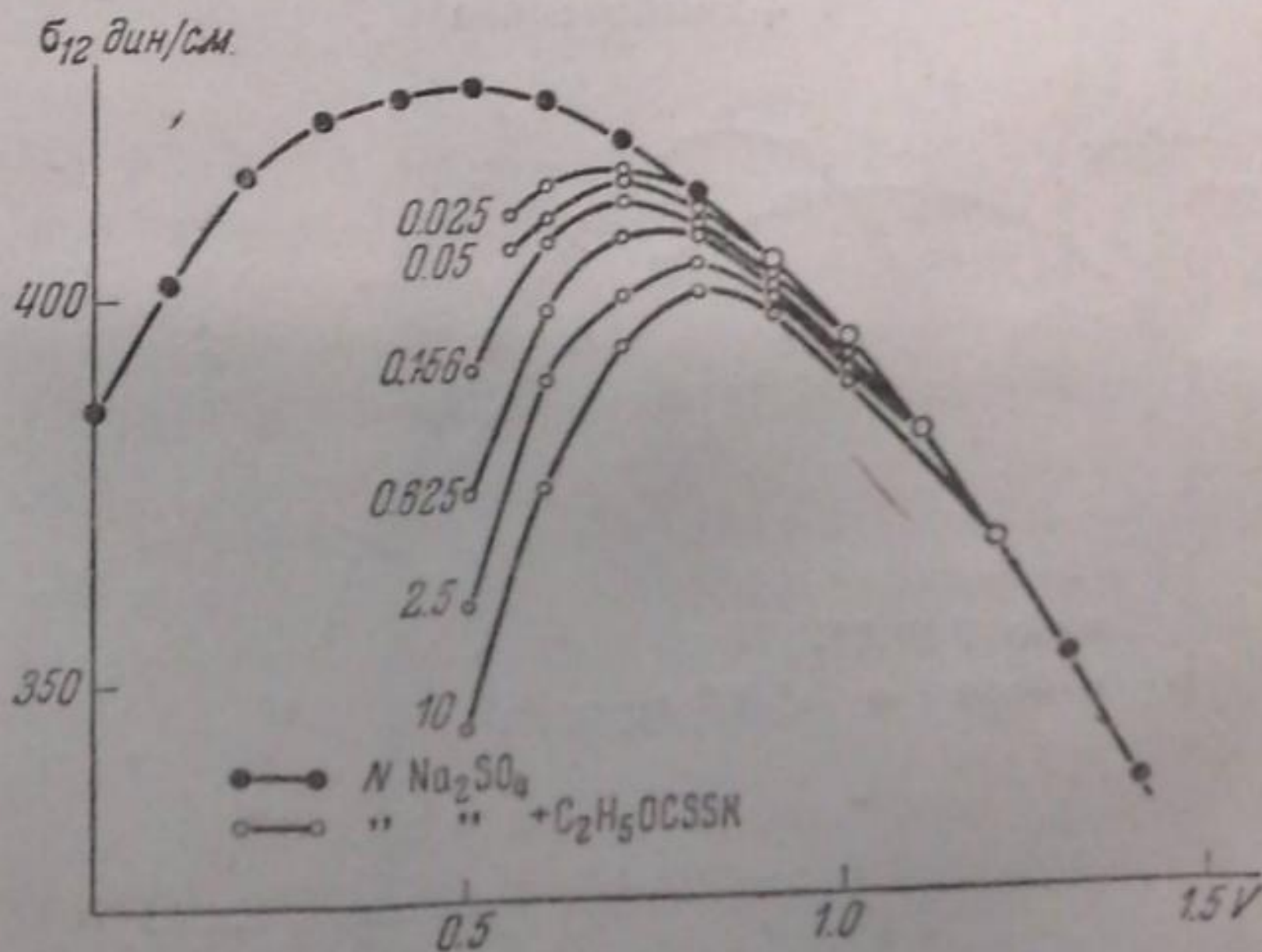


Рис. 6. Электрокапиллярные кривые в растворе 1N  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  + ксантогенат калия

ртуть/пузырек  $\sigma_{,3}^1$ ) (рис. 14). Эти значения не являются достаточно точными, так как в них суммируются все ошибки эксперимента. В работе Кабанова указано, что в случае

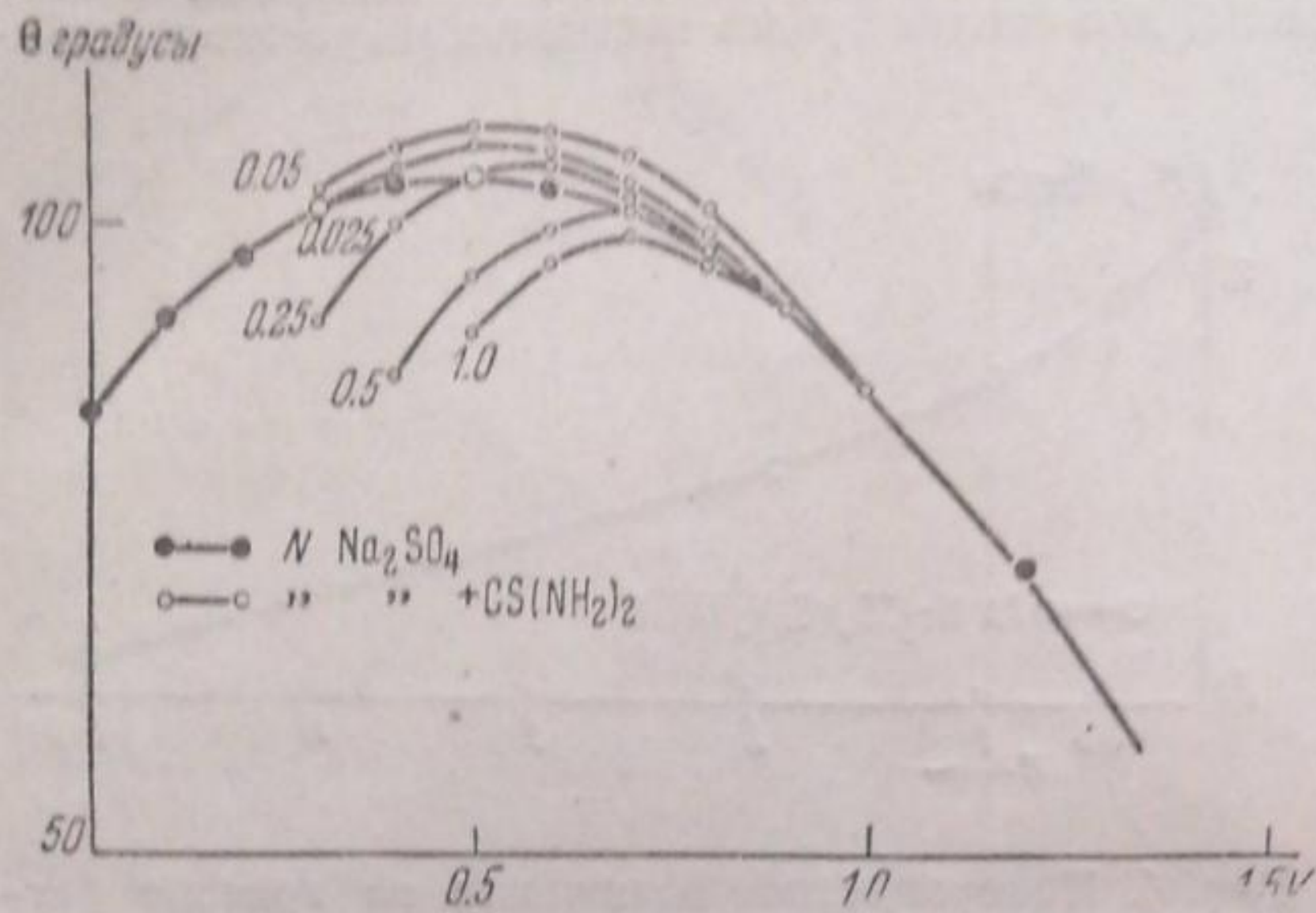


Рис. 7. Краевые углы в растворе 1N  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  + тиомочевина

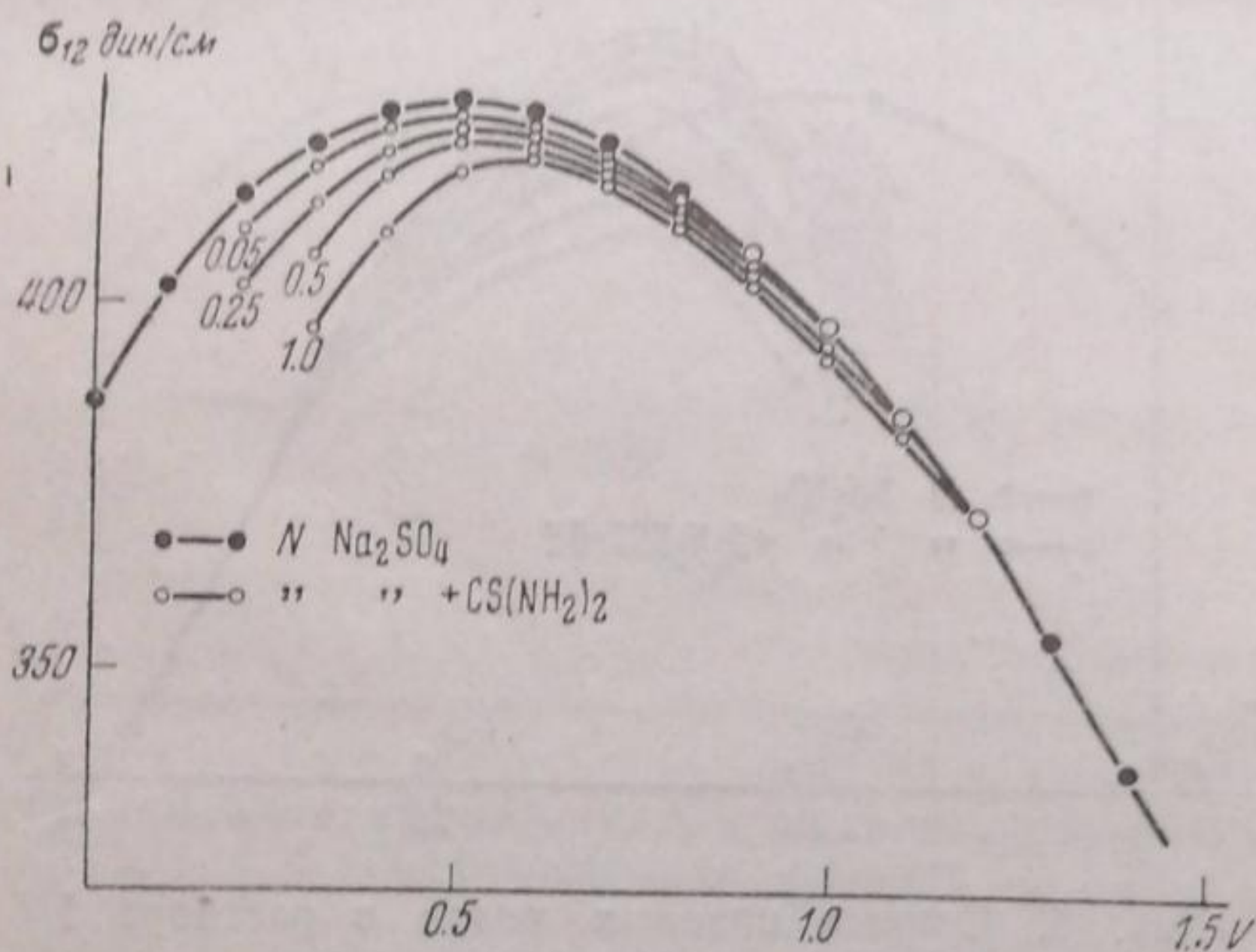


Рис. 8. Электрокапиллярные кривые 1N  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  + тиомочевина

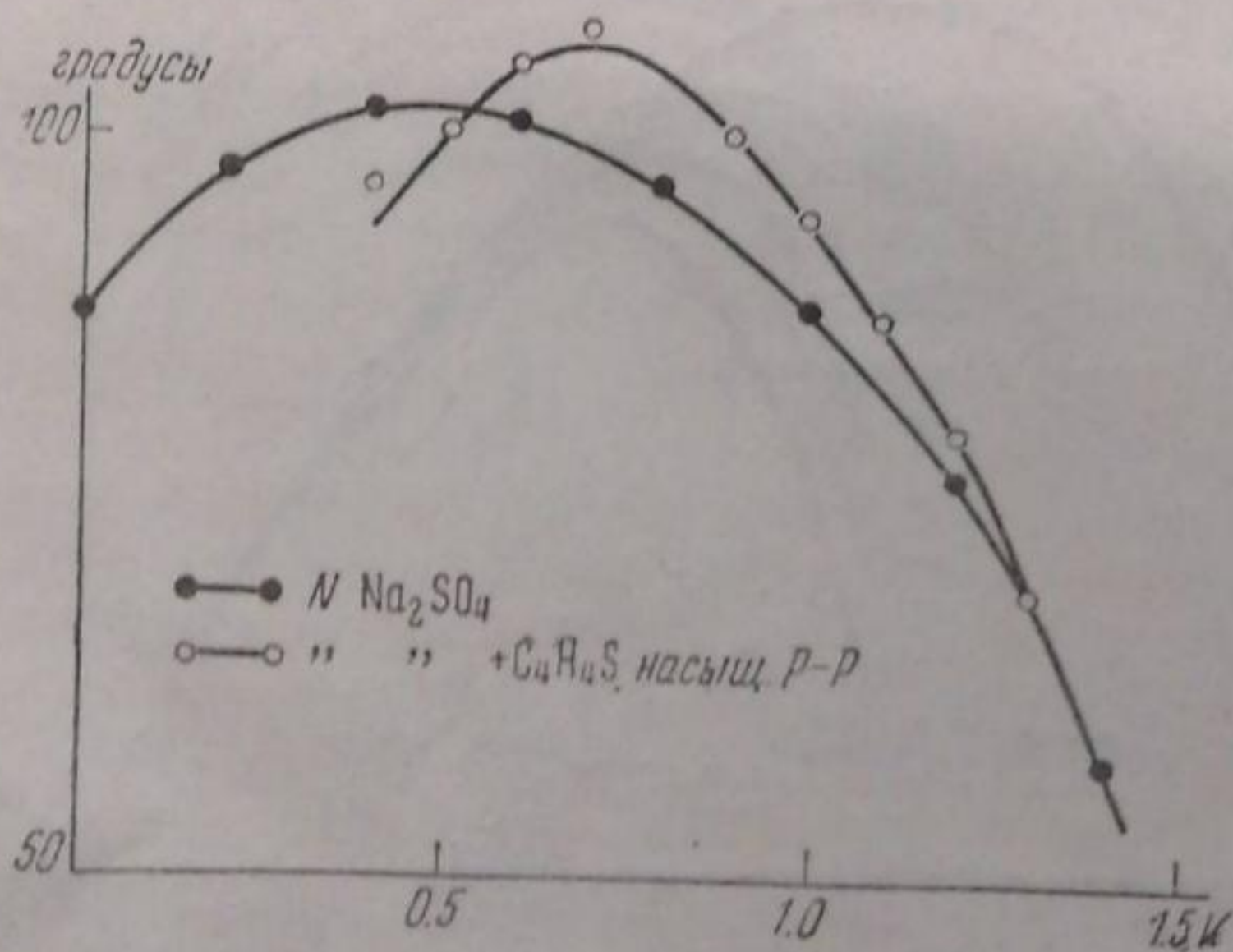


Рис. 9. Краевые углы в растворе 1N  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  + тиофен (насыщенный раствор)

взятых им веществ происходит взаимодействие между верхней и нижней границами пленки, так как на обеих адсорбируется капиллярно активное вещество, а пленка имеет толщину в несколько молекул. При увеличении катодной поляризации пленка утолщается благодаря втягиванию в пленку молекул воды. Поэтому взаимодействие между верхней и нижней границами ослабевает и натяжение пленки стремится в пределе к сумме натяжений верхней и нижней границ. Это сказывается в том, что  $\sigma_{,3}$ -кривые для взятых им веществ при больших катодных поляризациях расходятся веерообразно.

В противоположность этому, адсорбция исследованных нами веществ на верхней границе пленки крайне незначительна, а на нижней границе пленки прекращается вовсе при достаточном удалении от максимума кривой, и поэтому при достаточно больших катодных поляризациях кривые  $\sigma_{,3}$  практически стремятся к слиянию с кривой 1N  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

Ухудшение смачивания (увеличение краевого угла) связано непосредственно с тем, что адсорбция органического вещества в пленке под пузырьком в этом случае больше, чем на границе ртуть/раствор.

<sup>1)</sup> Вычисление производилось по формуле Юнга, как указано в работе <sup>6</sup>



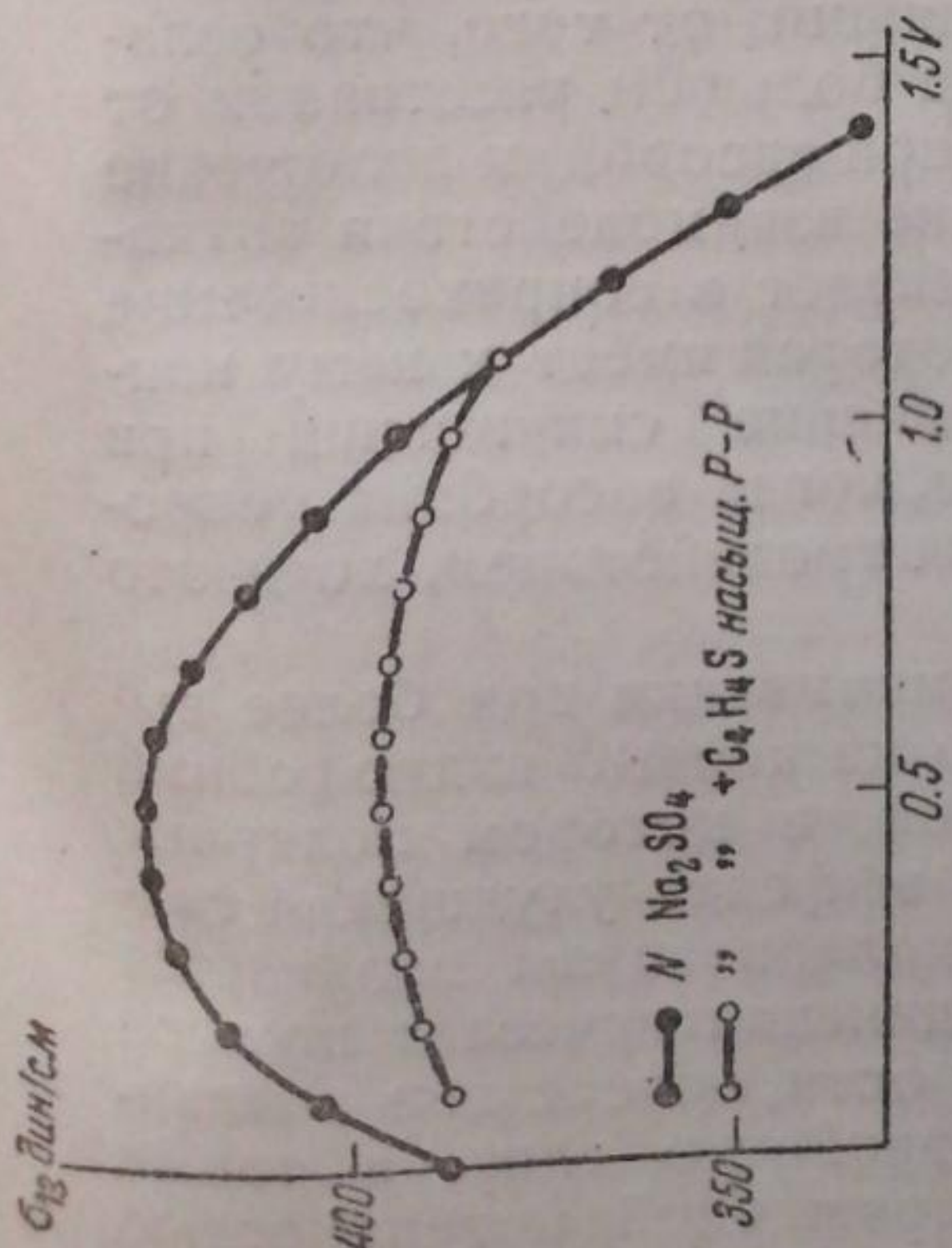


Рис. 10. Электрокапиллярная кривая 1N  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  + тиофен

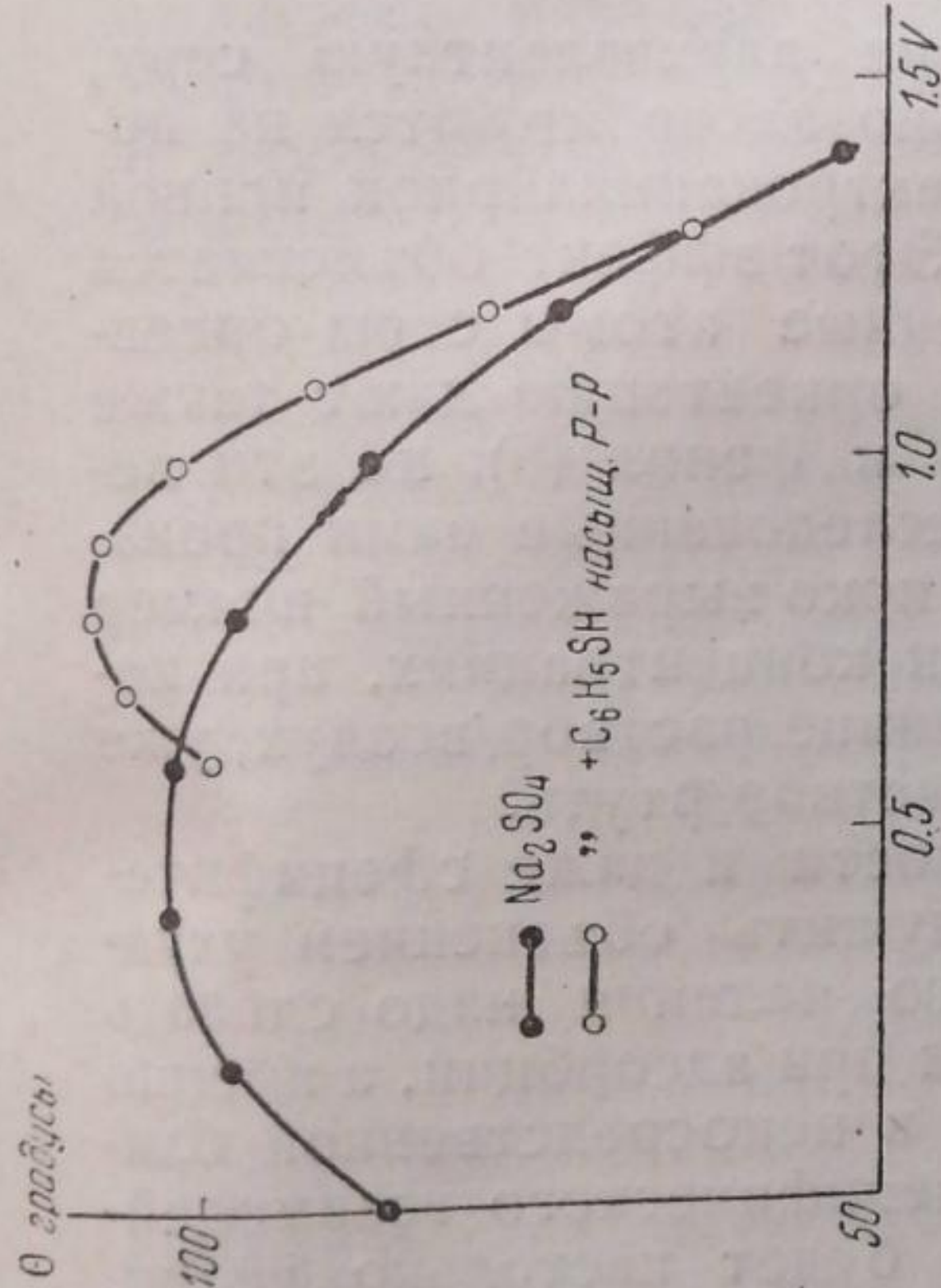


Рис. 11. Краевые углы в растворе 1N  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  + тиофен

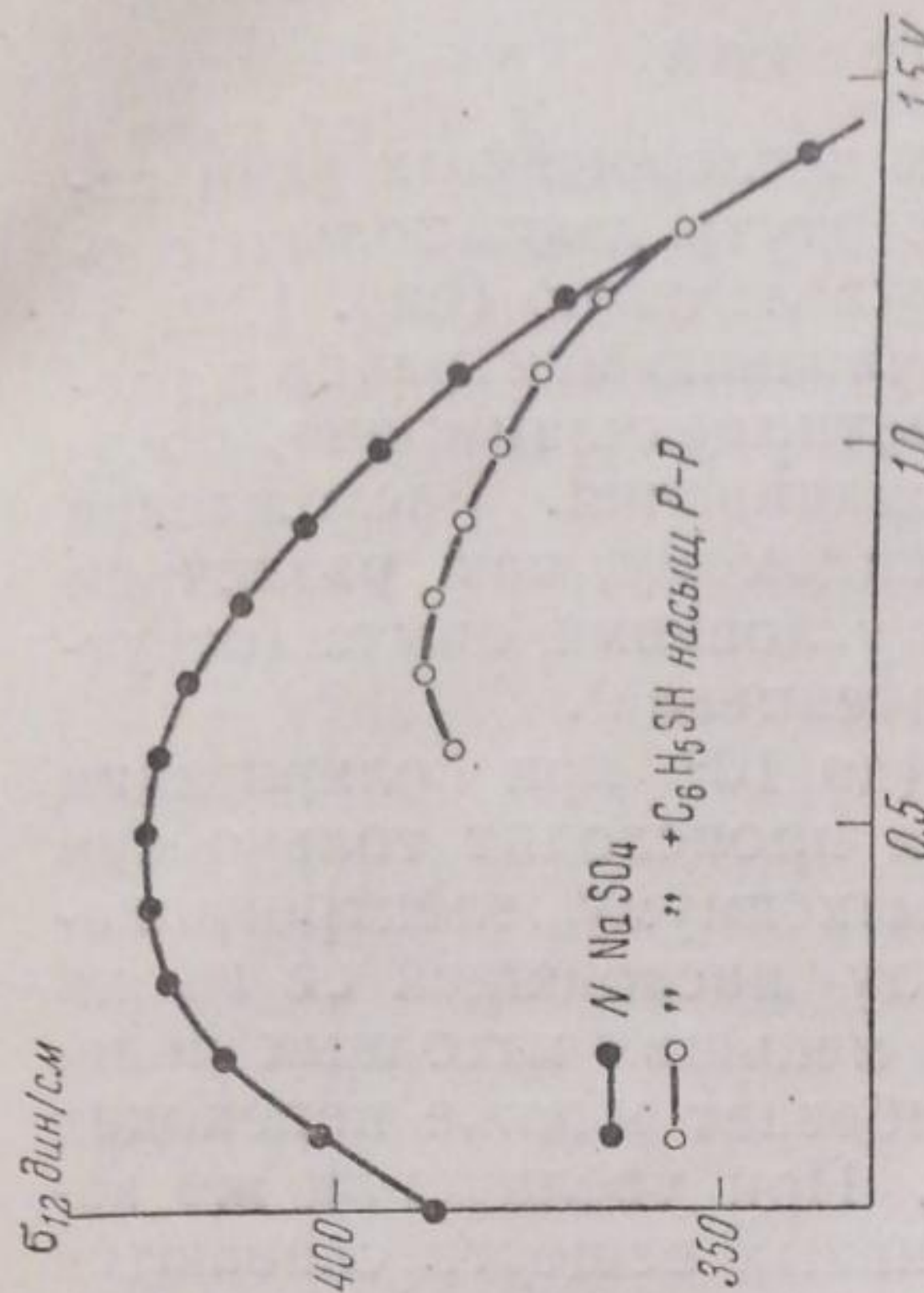


Рис. 12. Электрокапиллярная кривая 1N  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  + тиофен

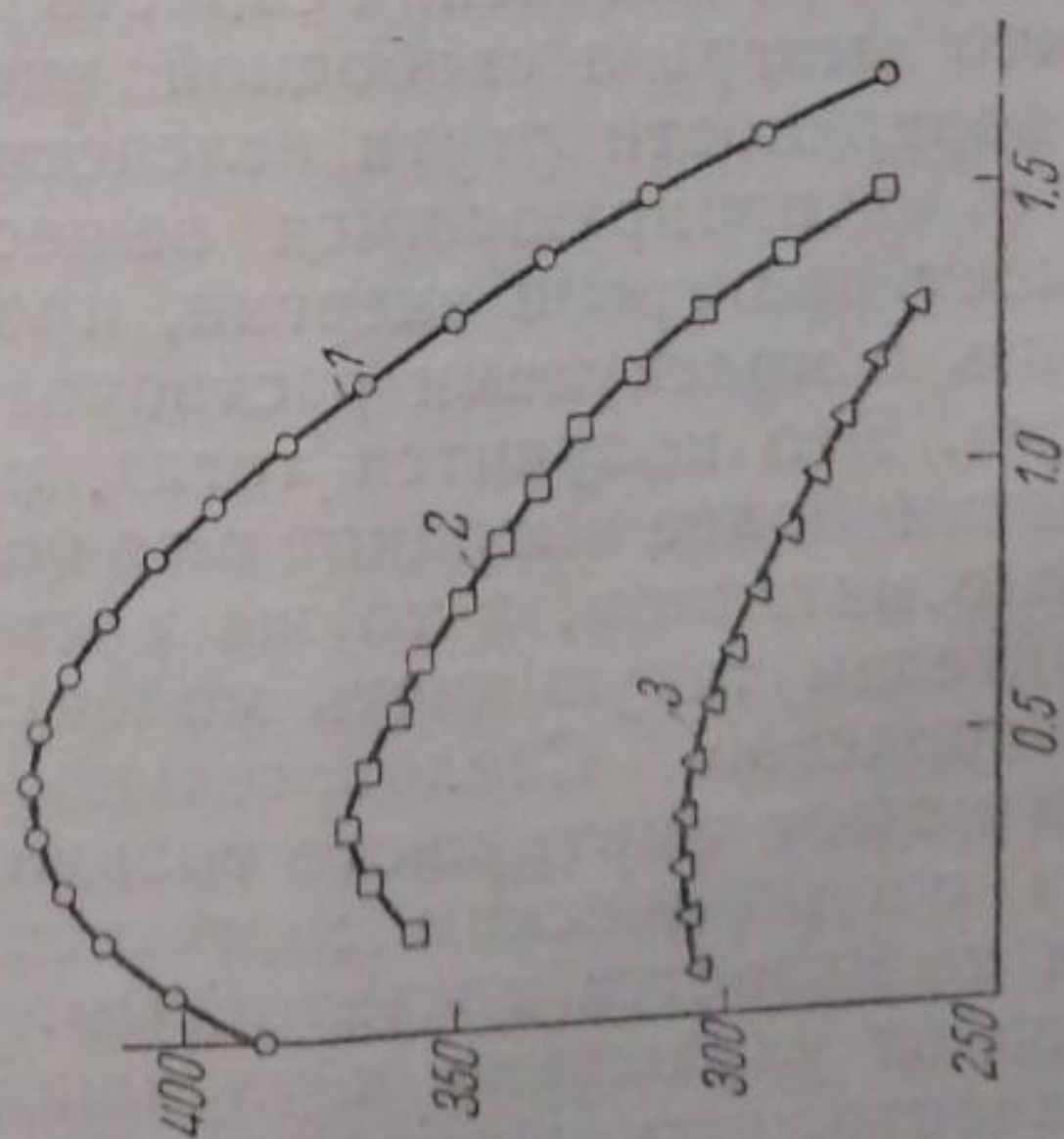


Рис. 13. Электрокапиллярные кривые дифенилсульфоксида и бромистого триметилцетиламмония. 1 — 1N  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ; 2 — 1N  $\text{Na}_2\text{SO}_4 + (\text{CH}_3)_3\text{C}_{10}\text{H}_{33}\text{NBr}$ ; 3 — 1N  $\text{Na}_2\text{SO}_4 + (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SO}_2$

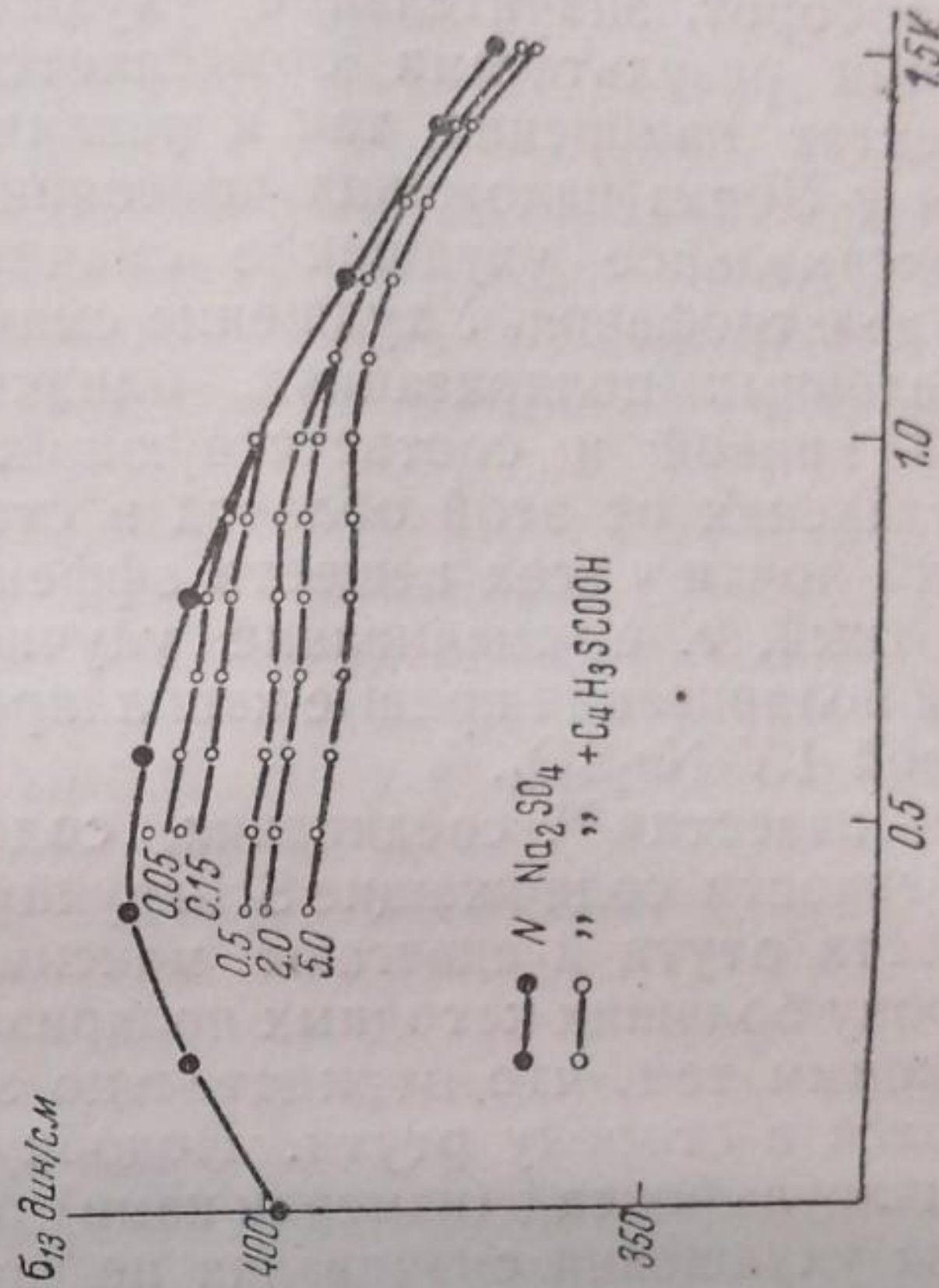


Рис. 14. Поверхностное натяжение на границе ртуть/пузырек в растворе 1N  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  + тиофенкарбоновая кислота

## Обсуждение результатов

Наши измерения показали, что из всех исследованных нами веществ ухудшение равновесного смачивания ртути дают только соединения, содержащие серу и притом двухвалентную (рис. 1, 2, 5, 7, 9, 11). Уорк, проводивший опыты по смачиванию минералов в растворах  $\alpha$ -нафтиламина и бромистого триметилцетиламмония, получил, наоборот, значительное ухудшение смачивания. Расхождение с нашими результатами объясняется, повидимому, как различием в объектах измерения, так и различными условиями опыта (отсутствием у Уорка наложения постоянного потенциала).

Максимальное ухудшение смачивания (до  $10^{\circ}$  при поляризации 0,8 V) дал тиофенол. Ухудшение смачивания происходит только при определенных поляризациях, близких к максимуму электрокапиллярной кривой и соответствующих началу нисходящей ее ветви. При удалении от этой области в сторону меньших катодных поляризаций почти у всех веществ эффект ослабевает и даже переходит в обратный, т. е. смачивание улучшается. При увеличении же катодной поляризации кривые капиллярно активных веществ сливаются с кривой  $1N Na_2SO_4$ .

Как известно<sup>10</sup>, соединения, содержащие двухвалентную серу, в особенности содержащие SH-группу, сильно адсорбируются на поверхности ртути и сдвигают максимум электрокапиллярной кривой в сторону больших катодных поляризаций. Этот эффект объясняется Фрумкинским тем, что отрицательно заряженные атомы серы ориентируются в сторону ртути. Подобную же ориентацию дают также дифенилсульфоксид (измерен нами) рис. 13 и фенол (5), но эти вещества ухудшения смачивания не дают. Исследованные нами производные двухвалентной серы дают особенно ярко выраженный пример специфической адсорбции, так как они при концентрациях, при которых они еще очень мало активны на границе раствор/воздух, уже очень сильно адсорбируются на границе раствор/ртуть.

Сам по себе факт сильной адсорбируемости и даже специфической адсорбируемости все же не может служить объяснением ухудшения смачивания. Для объяснения этого явления надо сделать предположение об изменении свойств пленки при адсорбции, а именно считать, что выигрыш свободной энергии в непосредственной близости от поверхности ртути вследствие специфического взаимодействия ее с адсорбирующимся веществом будет настолько велик, что превысит проигрыш энергии, происходящий от того, что ослабевает связь с молекулами растворителя на большем расстоянии от поверхности. Это получится тогда, когда при адсорбции положение энергетически более выгодное с точки зрения взаимодействия активных групп с металлом, в то же время приведет в соприкосновение с растворителем такую часть молекулы, которая имеет к нему наименьшее сродство. Следовательно, ухудшение смачивания при адсорбции может иметь место только тогда, когда адсорбция сопровождается специфическим химическим взаимодействием, хотя это условие и не является достаточным.

Переход от ухудшения к улучшению смачивания при более высоких концентрациях объясняется тем, что на первый гидрофобный адсорбционный слой накладывается второй, в котором полярные группы повернуты наружу. Исчезновение эффекта ухудшения смачивания при переходе к более катодным поляризациям получается в силу того, что адсорбция сернистого соединения исчезает по мере увеличения отрицательного заряда поверхности, вследствие высаливающего действия электрического поля двойного слоя, а также вследствие отталкивания отрицательно заряженной поверхностью

отрицательно заряженного атома серы. Причины перехода от ухудшения к улучшению смачивания при уменьшении поляризации, который наблюдается в области максимума электрокапиллярной кривой, являются пока неясными. Можно предположить, что это изменение находится в связи с возрастанием деформации атома серы, которое наблюдается по мере уменьшения отрицательного заряда ртути, вследствие чего связь его с растворителем, вероятно, возрастает.

### Выводы

1. Показано, что обратимая равновесная адсорбция веществ, содержащих двухвалентную серу, взятых в очень незначительных концентрациях и при потенциалах, близких к максимуму электрокапиллярной кривой, вызывает ухудшение смачивания ртути, достигающее до  $10^\circ$  (тиофенол).

2. Азотсодержащие вещества, органические основания, наоборот, дают в этих условиях улучшение смачивания.

3. Была указана связь между наблюдаемым эффектом ухудшения смачивания и специфической адсорбируемостью указанных веществ на границе ртуть/раствор, вызванной силами химического сродства атомов серы к ртути, с одной стороны, и слабой поверхностной активностью этих веществ на границе раствор/воздух, с другой стороны.

В заключение выражаем глубокую благодарность академику А. Н. Фрумкину за ценные указания и советы, сделанные во время выполнения этой работы.

Москва  
Физико-химический институт  
им. Л. Я. Карпова  
Лаборатория поверхностных явлений

Поступило в редакцию  
3 марта 1939 г.

### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Фрумкин, Городецкая, Кабанов и Некрасов, Журнал физич. химии, 3, 351, 1932.
2. Sven-Nilson, Proceed Swed Inst. Eng. Resear, № 133, 1935; Письмо Sven-Nilson А. Н. Фрумкину.
3. А. Frumkin a. А. Gorodetzkaia, Z. physik. Chem., 136, 215, 1928; А. Frumkin a. Gorodetzkaia, Z. physik. Chem., 136, 451, 1928.
4. А. Городецкая и Б. Кабанов, Журнал физич. химии, 4, 529, 1933.
5. Б. Кабанов, Известия Акад. Наук СССР, 756, 1936.
6. Wark a. Cox, Techn. Publ. AJMM, 461, 1932; Wark, J. Phys. Chem., 37, 797, 805, 1933.
7. Gouy, Ann. Chim. phys., (7) 29, 145, 1903.
8. П. А. Ребиндер, Журнал эксперим. биологии и медицины, № 4, 1919 и № 14, 99, 1927.
9. De-Witt a. Roper, J. Am. Chem. Soc., 1, 444, 1932.
10. Frumkin, Ergebn. exp. Naturwiss., 7, 254, 270, 1928.

## ЭЛЕКТРООСМОТИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ НА СТЕКЛАХ

*В. С. Молчанов*

К основным свойствам силикатного стекла относится его высокая сопротивляемость действию воды и водных растворов.

Согласно Гребенщикову<sup>1</sup>, при соприкосновении стекол с водой начинается интенсивный гидролиз слагающих стекло силикатов с образованием кремнекислоты и гидроокисей металлов. Присутствующие в растворе ионы коагулируют кремнекислоту, которая остается на поверхности стекла в виде геля и образует защитную пленку<sup>1</sup>).

В состав пленки входит, кроме выпавшей из раствора кремнекислоты, также и химически несвязанный кремнезем и труднорастворимые гидроокиси металлов (алюминия, свинца и т. п.).

Существование пленки подтверждается рядом фактов. Сюда относятся измерения поляризации отраженного стеклом света<sup>6</sup>, изменение коэффициента отражения стекол химической обработкой, явления адсорбции красителей и смачивания стекла органическими жидкостями<sup>1</sup>. Теория защитной пленки косвенно подтверждается процессами резки, шлифовки и полировки стекла, процессами серебрения и стеклографии и рядом фактов, наблюдаемых при определениях химической стойкости стекол.

В данной работе описываются опыты, поставленные для изучения свойств пленки методом измерения электрокинетического потенциала ( $\zeta$ -потенциала) стекол.

Так как защитная пленка состоит, главным образом, из кремнекислоты, то следует ожидать идентичных свойств поверхности у различных стекол и кварца и можно предположить, что стекла будут вести себя в электрокинетических опытах подобно кварцу.

Механизм установления  $\zeta$ -потенциала на кварце можно представлять следующим образом.

Кремнекислота поверхностного слоя диссоциирует на ионы  $\text{SiO}_3^{--}$  и  $\text{H}^+$ , в результате чего у поверхности образуется двойной электрический слой, внутренняя обкладка которого образуется ионами  $\text{SiO}_3^{--}$ , а компенсирующая обкладка ионами водорода. Соответственно этому,  $\zeta$ -потенциал кварца в воде отрицателен. С такой точки зрения легко объясняется давно известное особое влияние  $\text{H}^+$ - и  $\text{OH}^-$ -ионов на  $\zeta$ -потенциал кварца<sup>7,8</sup>. При увеличении рН раствора диссоциация  $\text{H}_2\text{SiO}_3 \rightarrow \text{SiO}_3^{--} + 2\text{H}^+$  усиливается, а при уменьшении подавляется. Это соответственным образом проявляется в изменении  $\zeta$ -потенциала.

В растворах солей  $\zeta$ -потенциал зависит, кроме того, от адсорбции ионов соли. В случае стекол явления будут отклоняться от развитой схемы в той мере, в какой состав пленки на этих стеклах будет отличаться от состава поверхности кварца.

<sup>1</sup>) Предположение о наличии на стекле поверхностной пленки встречается в работах Фарадея<sup>2</sup>, Ферстера<sup>3</sup>, Милиуса<sup>4</sup>, Биховского<sup>5</sup>

### Методика измерений и аппаратура

Измерения  $\zeta$ -потенциала производились электроосмотически, на диафрагмах из порошка стекла.

$\zeta$ -потенциал рассчитывался по формуле:

$$\zeta = \frac{4\pi\kappa v \eta}{Di},$$

где  $\eta, \kappa, v, D$  означают соответственно вязкость, электропроводность, перенесенный объем и диэлектрическую постоянную раствора,  $i$  — силу тока.

Для  $D$  и  $\eta$  были приняты значения констант воды. На опыте определялись переносимый в секунду объем жидкости (скорость электроосмоса), силы тока, электропроводность.

Для определения скорости электроосмоса служил упрощенный прибор Ланге-Крэйна<sup>9</sup> (рис. 1). Прибор состоит из U-образной трубки  $A$ , в которой помещается диафрагма  $D$ , и двух насадок  $B_1, B_2$ , несущих градуированные капилляры  $K-K_1$ . Колена  $C-C_1$  заполнены агар-агаром и служат для подвода тока. Отсчет времени прохождения мениском метки производился многократно при обращенных направлениях тока. Все измерения проводились при комнатной температуре без термостатирования. Постоянство силы тока в цепи регулировалось реостатом

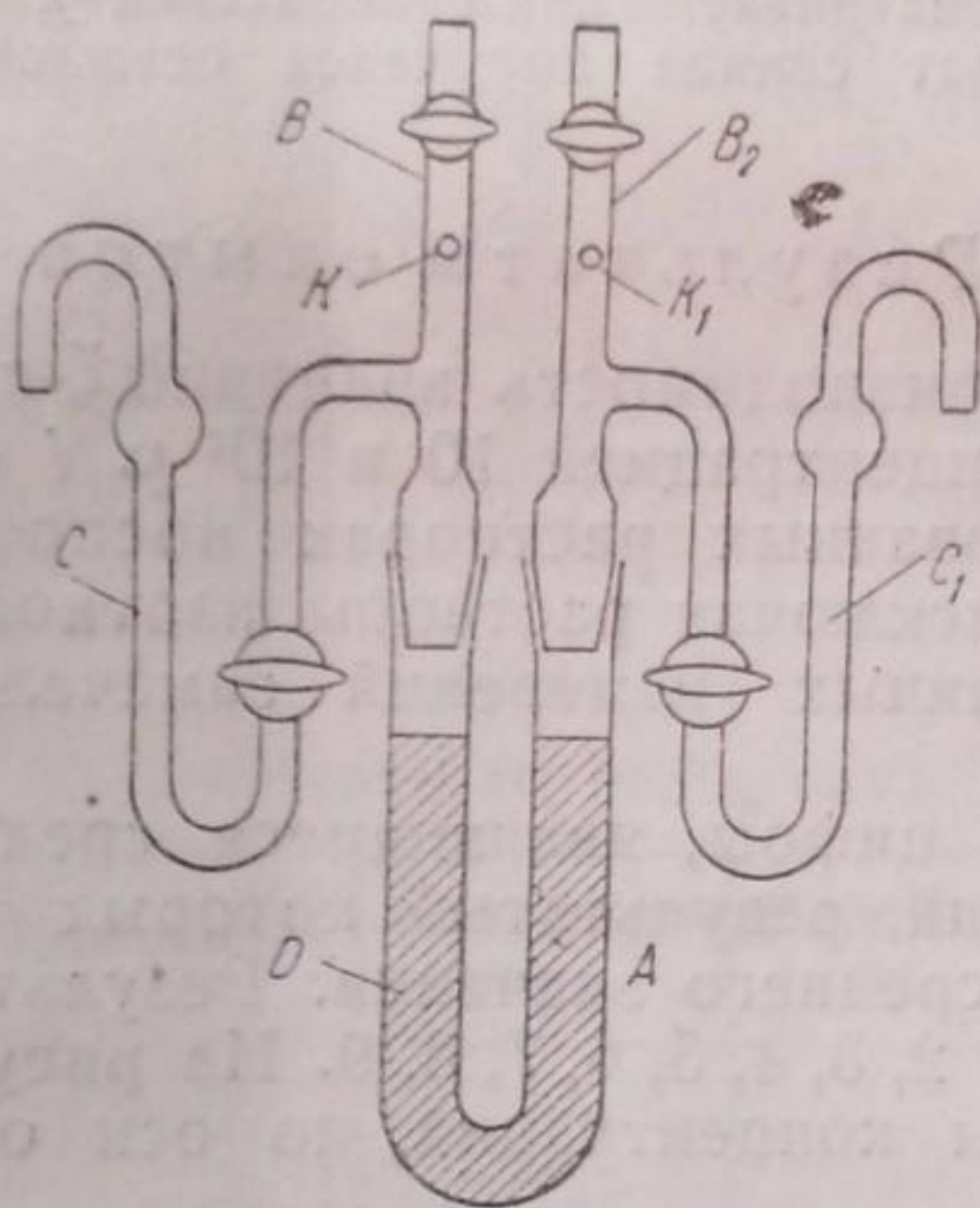


Рис. 1

Электропроводность раствора определялась в отдельной пробе при 25°, по Кольраушу, с-вибрационным гальванометром в качестве нуль-инструмента.

Нами были измерены  $\zeta$ -потенциалы кварца<sup>1)</sup>, стекла ДГ-23 и стекла, содержащего значительное количество окиси свинца (ДС-9). Состав стекол дан в табл. 1. Кварц служил в качестве стандарта для сравнения. Стекло ДГ-23 было взято как представитель группы стойких аппаратурных сортов.

Таблица 1  
Весовые %

Стекло	SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	PbO	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZnO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO
ДГ-23 . . . . .	68,35	9,42	7,14	—	0,25	2,66	—	3,14	8,5
ДС-9 . . . . .	33,20	—	—	66,80	—	—	—	—	—
Иенское . . . . .	64,7	7,5	0,37	—	0,10	10,90	10,90	4,20	0,63

Стекло ДС-9 представляло группу свинецсодержащих стекол, пленка на которых, в силу наличия в ней гидроокиси свинца, должна обладать специфическими свойствами.

Дополнительно были измерены  $\zeta$ -потенциалы иенского посудного стекла, фигурирующего во многих работах в качестве материала аппаратуры или диафрагм, и

<sup>1)</sup> Был взят природный кристаллический кварц, очищенный соляной кислотой и отмытый водой.

$\zeta$ -потенциалы кристаллического сульфата свинца, соединения типично гетерополярного для сравнения со стеклом ДС-9. В качестве электролитов применялись:  $KCl$ ,  $KSO_4$ ,  $K_2CrO_4$ ,  $Pb(NO)_2$ ,  $HNO_3$ ,  $KOH$  с концентрацией  $10$ ,  $10^2$ ,  $10^3$ ,  $10^4 \mu N$ <sup>1)</sup>.

Процесс изготовления диафрагм состоял в следующем.

Куски стекла дробились в фарфоровой и растирались в кварцевой ступках. Порошок просеивался на ситах и в опыт бралась фракция порошка, прошедшая сито 270 меш, которая освобождалась от зерен диаметром меньше  $30 \mu$  отмучиванием в дистиллированной воде на приборе Небея. Размеры зерна порошка лежали в пределах  $50-30 \mu$ . Порошок сушился при  $110^\circ$ . Навеска, отвечавшая  $20 \text{ см}^3$  стекла, заливалась  $2 \text{ л}$  раствора с концентрацией  $10 \mu N$ . Порошок длительно выдерживался под раствором, электропроводность которого ежедневно определялась. Если электропроводность значительно менялась за счет выщелачивания стекла, раствор заменялся свежим.

После нескольких смен раствора электропроводность его составляла не больше  $150\%$  начальной. Тогда приготавливали (центрофугированием) диафрагму и измеряли  $\zeta$ -потенциал. После измерения  $\zeta$ -потенциала стекло из U-образной трубки опять переводилось в колбу и заливалось раствором следующей ступени концентрации. Измерения при концентрации  $10^2 \mu N$  начинались, если изменение электропроводности было не более  $5\%$ . Затем следовало выдерживание в растворах  $10^3 \mu N$  и т. д.

Благодаря такой предварительной обработке разрушение стекла в основном заканчивалось, образовывалась сильно развитая защитная пленка и изучаемая поверхность могла быть рассматриваема как равновесная<sup>2)</sup>.

Применявшийся сульфат свинца получался осаждением серной кислотой из раствора ацетата.

### Результаты опытов

Полученная воспроизводимость значений  $\zeta$ -потенциалов при опытах с растворами концентрацией  $10$  и  $10^2 \mu N$  оказалась невысокой. В более концентрированных растворах воспроизводимость вполне удовлетворительна, исключая растворы азотной кислоты, для которых расхождения данных измерений замечались и при высоких концентрациях.

Ниже приводятся цифры, являющиеся средними величинами из нескольких измерений, результаты которых отличались не больше чем на  $5 \text{ mV}$  от среднего значения. Результаты измерений даны в табл. 2 и 3 и рис. 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9. На рисунках по оси абсцисс отложены логарифмы концентраций, по оси ординат  $\zeta$ -потенциалы в милливольтгах.

### Обсуждение результатов

Рис. 2—8 показывают, что кривые  $\zeta$ -потенциал — концентрация имеют обычный вид, обладая при некоторой концентрации экстремумом.  $\zeta$ -потенциал стекол всюду отрицателен, исключая ДС-9 в нитрате свинца  $10^4 \mu N$ .

На основании сказанного выше, следует ожидать, что покрытая пленкой поверхность стекла ДГ-23 будет близка по свойствам к поверхности кварца.

Поверхность стекла ДС-9, из-за наличия в пленке гидрата окиси свинца, должна иметь более положительный характер, чем поверхность кварца.

<sup>1)</sup>  $\mu N$  — микрономали ( $N \cdot 10^{-6}$ ).

<sup>2)</sup> Необходимость такой предварительной обработки стекла иллюстрируется изученным в предварительных опытах поведением стекла ДГ-23, порошок которого сразу после сит применялся для приготовления диафрагм для опытов в  $Pb(NO)_2$ . Было замечено, что диафрагмы, параллельно обрабатываемые, показывали неустойчивые и различные по знаку потенциалы (от  $-40$  до  $+40 \text{ mV}$ ). Кроме того, одна и та же диафрагма, заряженная при первых измерениях отрицательно, после перемывания меняла знак на положительный. Перезарядка была объяснена образованием на поверхности стекла гидроокиси свинца, в результате вторичной реакции нитрата свинца со щелочным раствором, пропитывающим пленку. Это объяснение подтверждено опытами, в которых электролитом был подкисленный нитрат свинца. В этих условиях образование гидроокиси исключено и  $\zeta$ -потенциал оказывался устойчивым и отрицательным.

Таблица 2

ζ-потенциал стекол (mV)						ζ-потенциал стекол (mV)					
Электролит	Концентрация μN	Кварц	ДГ-23	Иенское	ДС-9	Электролит	Концентрация μN	Кварц	ДГ-23	Иенское	ДС-9
KCl	10	-28	-31	-19	-18	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	10	-33	-23	-	-23
	10 <sup>2</sup>	-45	-48	-47	-26		10 <sup>2</sup>	-45	-45	-	-25
	10 <sup>3</sup>	-95	-89	-78	-49		10 <sup>3</sup>	-44	-46	-	-16
	10 <sup>4</sup>	-67	-53	-38	-38		10 <sup>4</sup>	-12	-5	-	+4
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	10	-41	-28	-	-16	HNO <sub>3</sub>	10	-13	-32	-22	-
	10 <sup>2</sup>	-57	-51	-	-28		10 <sup>2</sup>	-44	-50	-47	-
	10 <sup>3</sup>	-106	-97	-	-53		10 <sup>3</sup>	-44	-52	-52	-
	10 <sup>4</sup>	-64	-59	-	-45		10 <sup>4</sup>	-16	-35	-35	-
K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	10	-35	-25	-	-18	KOH	10	-26	-25	-	-20
	10 <sup>2</sup>	-54	-34	-	-36		10 <sup>2</sup>	-54	-44	-	-36
	10 <sup>3</sup>	-120	-114	-	-122		10 <sup>3</sup>	-137	-123	-	-107
	10 <sup>4</sup>	-73	-79	-	-70		10 <sup>4</sup>	-88	-88	-	-57

Таблица 3

ζ-потенциалы PbSO<sub>4</sub> (mV)

Электролит	Концентрация μN	ζ-потенциал
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	10	+10
	10 <sup>2</sup>	+8
	10 <sup>3</sup>	-7
	10 <sup>4</sup>	-19
	10 <sup>5</sup>	-13
Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	10	+8
	10 <sup>2</sup>	+9
	10 <sup>3</sup>	+24
	10 <sup>4</sup>	+39
	10 <sup>5</sup>	+25

Соответственно этому, ζ-потенциалы кварца и ДГ-23 в хлориде и сульфате калия близки, а потенциал ДС-9 неизменно меньше.

В хромате калия ζ-потенциалы кварца и ДГ-23 возросли. Это связано с наличием в растворе ионов OH<sup>-</sup>, так как хромат калия — соль гидролизующаяся. В этом электролите ДС-9 имеет ζ-потенциалы, превышающие потенциалы ДГ-23 и кварца. Это увеличение связано с образованием в пленке хромата свинца за счет вторичной реакции продуктов гидролиза стекла [Pb(OH)<sub>2</sub>] с CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-ионами<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Эта реакция идет столь энергично, что с первых моментов соприкосновения порошка стекла ДС-9 с раствором K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> N10р, стекло приобретает желтую окраску.

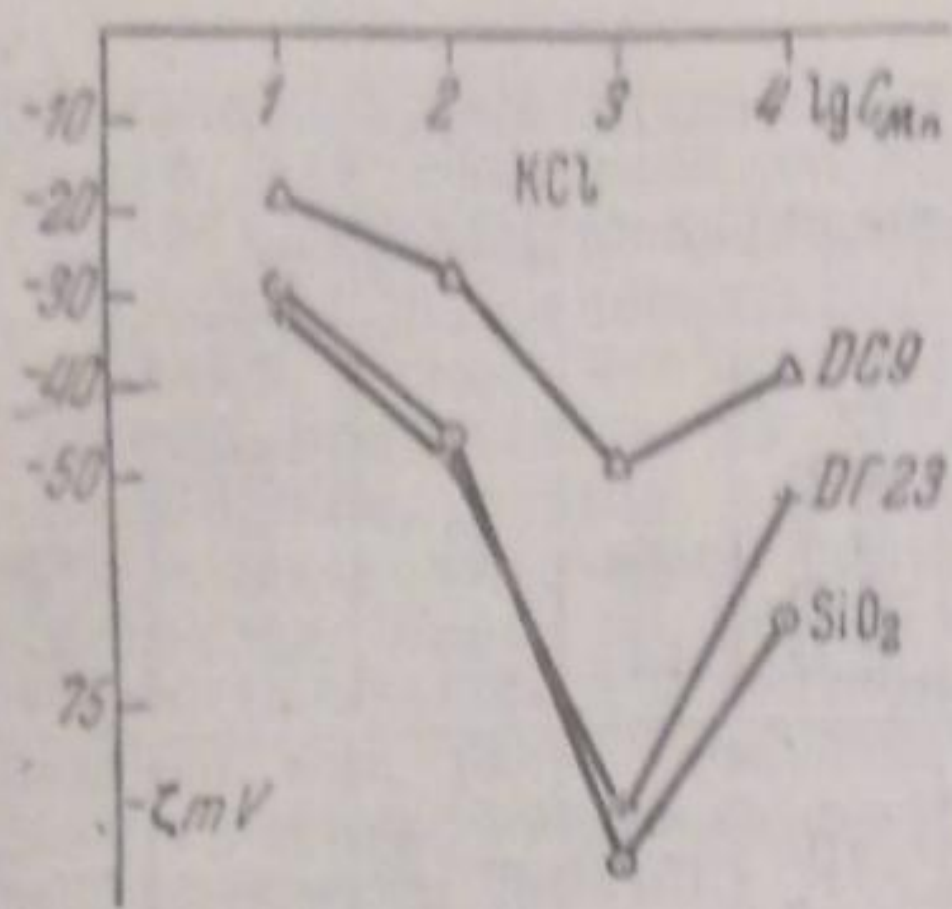


Рис. 2

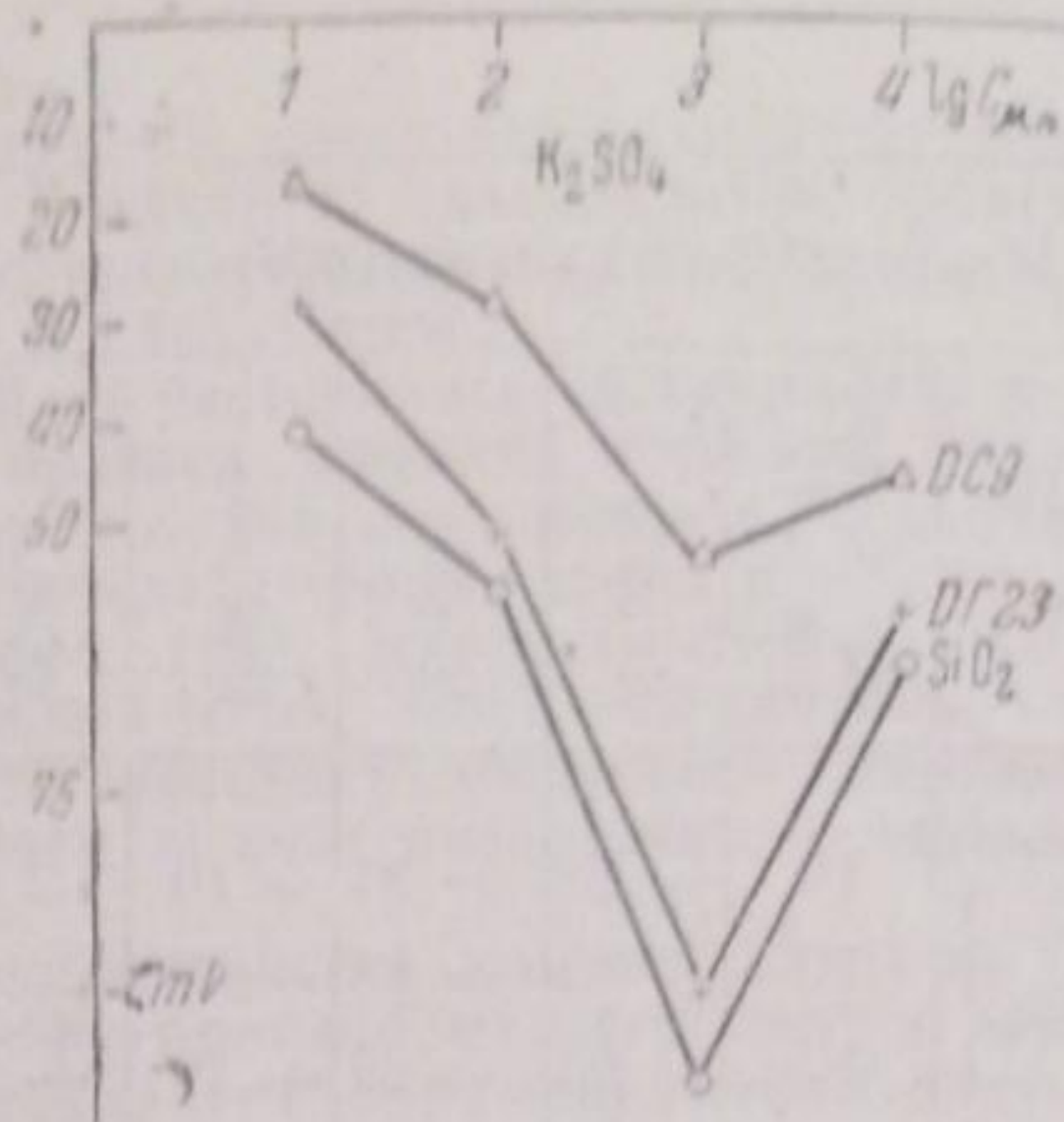


Рис. 3

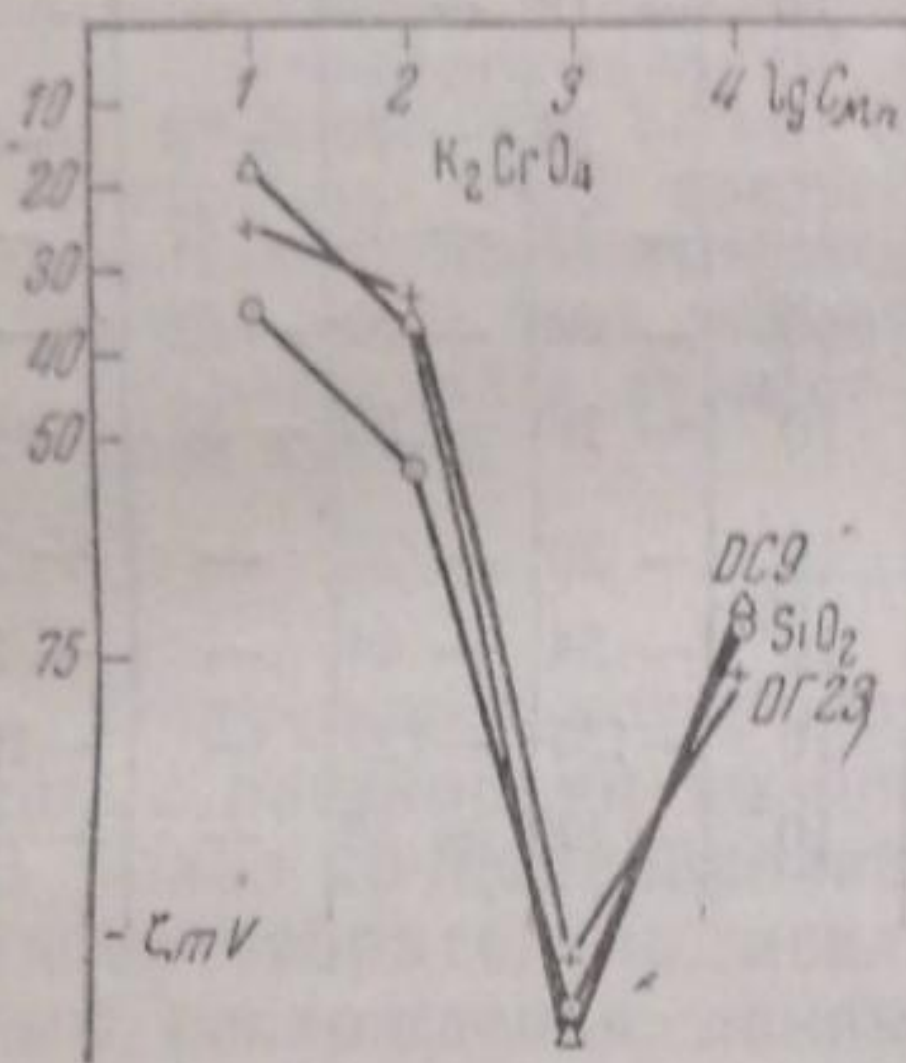


Рис. 4

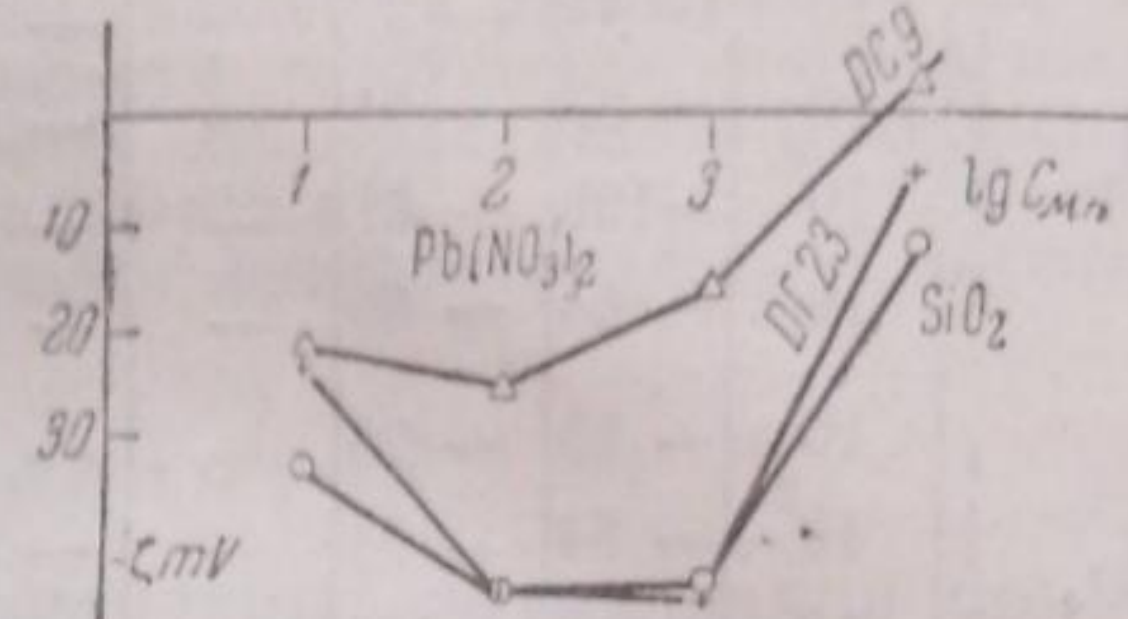


Рис. 5

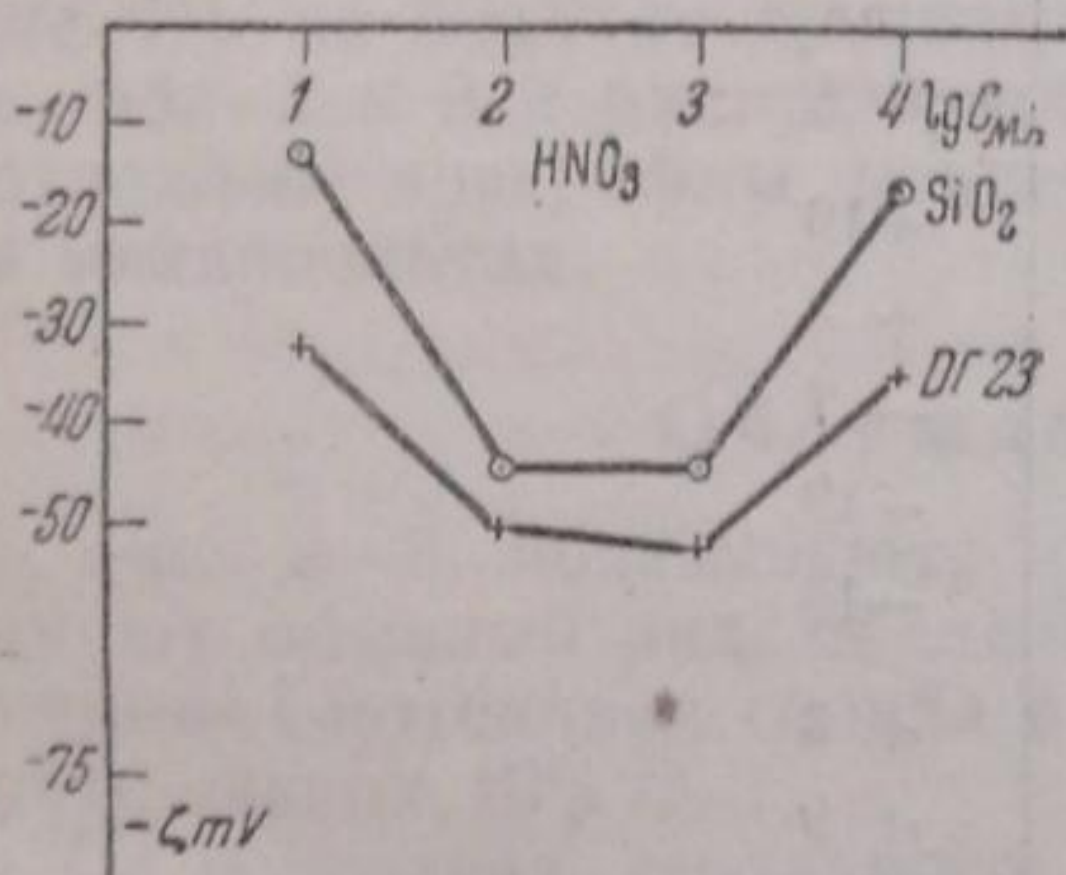


Рис. 6

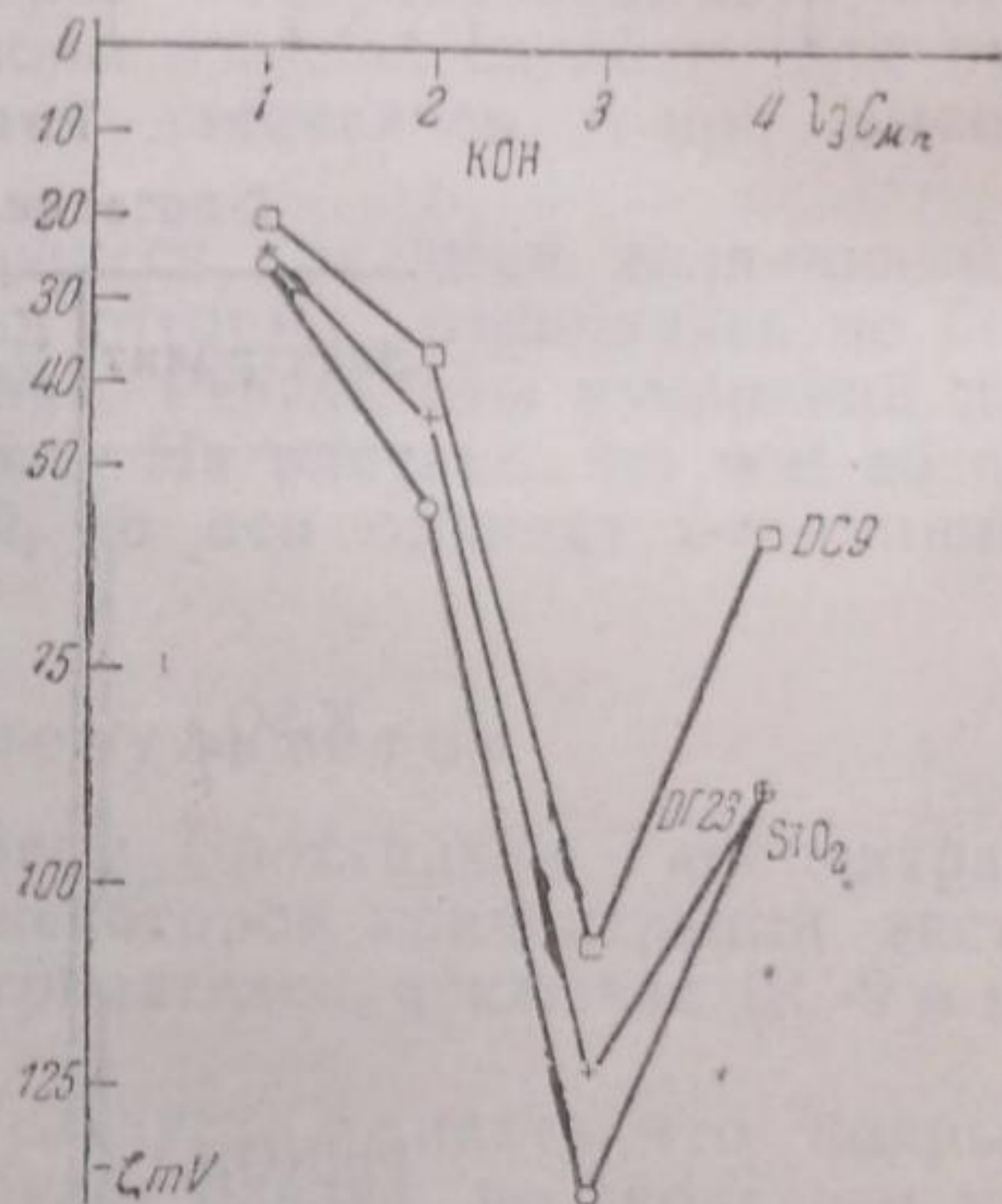


Рис. 7

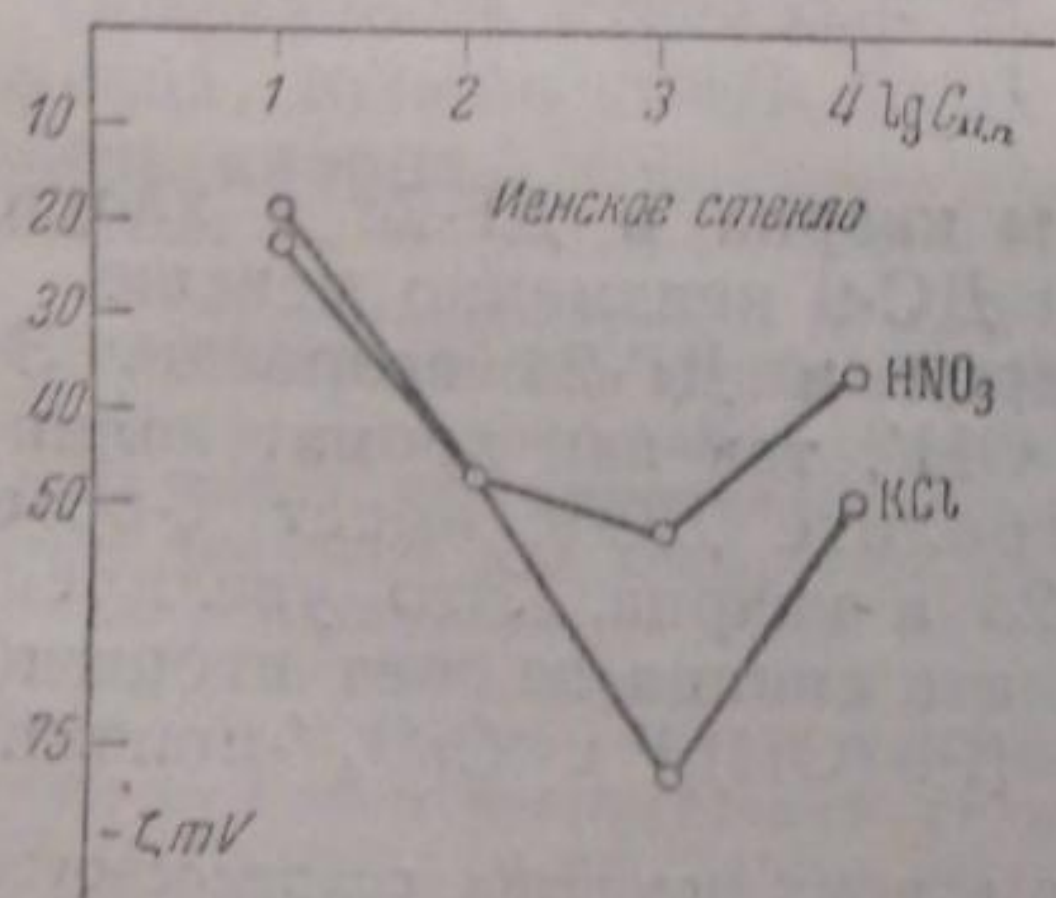


Рис. 8

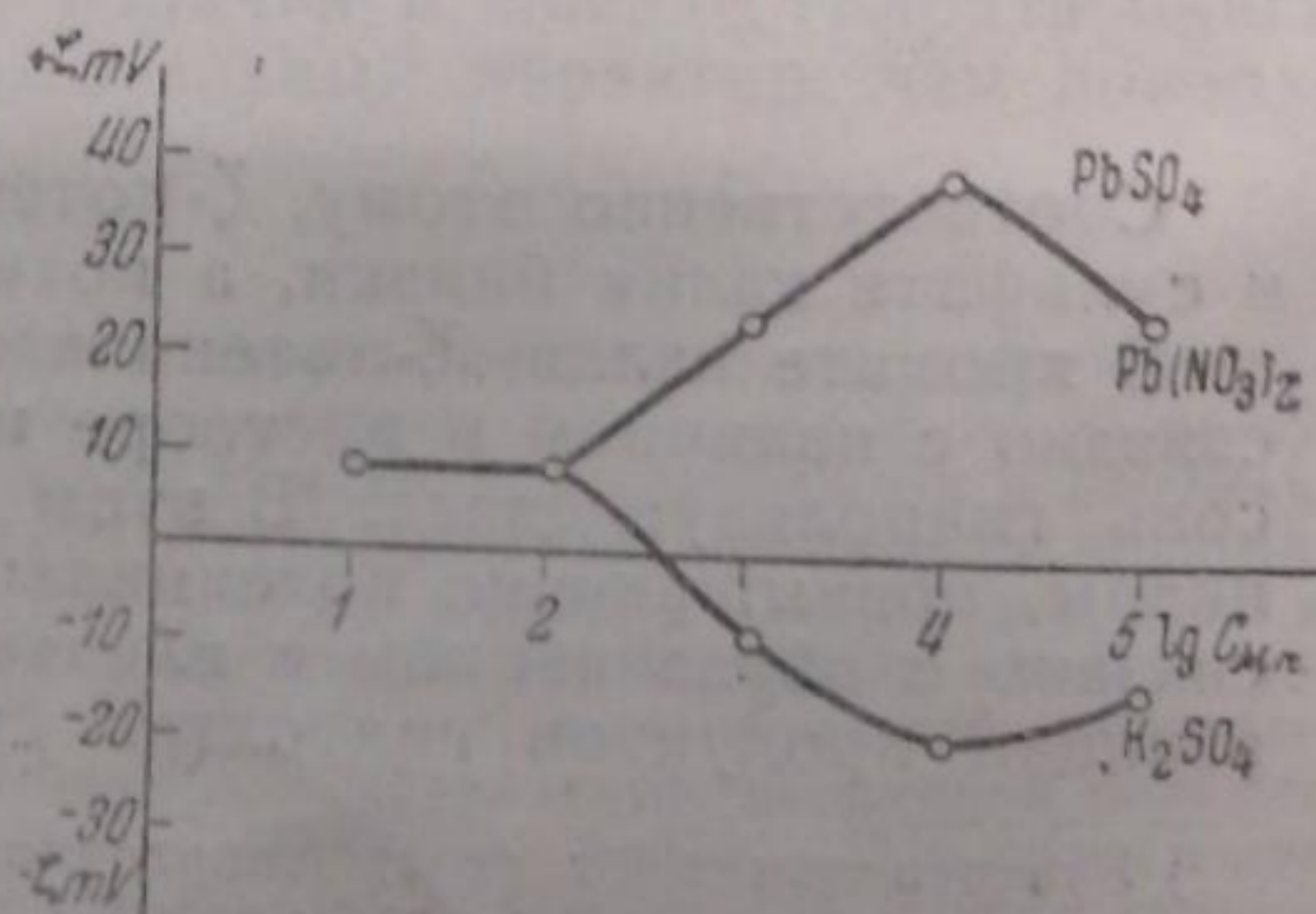


Рис. 9



В результате этого поверхность стекла приобретает  $\zeta$ -потенциал, отвечающий главному потенциалопределяющему процессу — адсорбции ионов  $Pb^{2+}$  на хромате свинца.

В нитрате свинца  $\zeta$ -потенциалы кварца и ДГ-23 сильно уменьшаются, благодаря влиянию присутствующих в растворе ионов водорода (гидролиз нитрата свинца) и адсорбции ионов свинца.

Стекло ДС-9 в этих растворах имеет еще меньшие потенциалы, а при концентрации  $10^4 \mu N$  — положительный потенциал ( $\zeta = +4 mV$ ).

Это свидетельствует о значительной роли адсорбции ионов свинца на гидроокиси свинца, присутствующей на поверхности стекла ДС-9. В азотной кислоте  $\zeta$ -потенциалы кварца сильно понизились соответственно подавлению диссоциации  $H_2SiO_3 \rightarrow SiO_3^{2-} + 2H^+$ . Потенциалы стекла ДГ-23 оказались выше таковых кварца.

Потенциалы ДС-9 в азотной кислоте не могут быть промерены с достоверностью, так как это стекло весьма нестойкое и уже в первые моменты соприкосновения с кислотой целиком ее нейтрализует. Таким образом, вместо границы раздела ДС-9/ $HNO_3$  фактически получается ДС-9/ $Pb(NO_3)_2$ . Поэтому для этого стекла величины  $\zeta$  в табл. 2 не приведены.

При объяснении особенностей поведения ДГ-23 в кислоте пока приходится ограничиться лишь общим предположением о повышенной растворимости кремнекислоты, образующейся при разрушении стекол, по сравнению с кремнекислотой монолитного кварца.

В щелочи все стекла показывают высокие  $\zeta$ -потенциалы соответственно усилившейся диссоциации кремнекислоты поверхности.

На основании измерения  $\zeta$ -потенциалов иенского стекла (рис. 8) можно констатировать, что свойства пленки на этом стекле и на ДГ-23 идентичны. Это позволяет ответить на дискуссионный вопрос в литературе о влиянии состава стекла на величину его  $\zeta$ -потенциала. Так как при исследованиях обычно применяются стойкие аппаратные стекла, близкие по составу, и так как для очистки поверхности применяются столь энергичные реактивы, как хромовая смесь, то следует ожидать, что на всех стеклах образуются хорошо развитые защитные пленки, близкие по составу. Поэтому и  $\zeta$ -потенциалы, промеренные на стеклах разных сортов, должны показать несущественные различия между собой и по сравнению с  $\zeta$ -потенциалами кварца, что и наблюдается в действительности<sup>8, 10, 11</sup>. Опыты с сульфатом свинца (рис. 9) дали обычную картину, соответствующую адсорбции собственных ионов решетки.

Постоянство потенциалов до концентрации  $10^2 \mu N$  объясняется тем, что насыщенный раствор сульфата свинца имеет такую же нормальность. Сравнивая  $\zeta$ -потенциалы сульфата свинца и стекла ДС-9, видим, что на поверхности ДС-9 не идет адсорбция ионов свинца, как можно ожидать, предполагая силикат свинца стойким относительно воды<sup>1</sup>).

Поведение ДС-9 в электрокинетических опытах определяется, видимо, свойствами защитной пленки, главную часть которой составляет кремнекислота. Следовательно, поверхность стекла ДС-9 силиката свинца, соприкасающуюся с водными растворами, нельзя считать типично гетерополярной, а, видимо, она подобна поверхности кварца. Многие авторы придерживаются противоположного взгляда. Однако, как видно, такое представление о строении поверхности стекла не подтверждается опытами над ДС-9 — силикатом

<sup>1</sup>) Сравнение опытов над  $PbSO_4$  и ДС-9 может быть качественным. Сопоставление числовых значений  $\zeta$ -потенциалов не показательное, так как сульфатная диафрагма имела зерна во много раз мельче, чем зерна стекла. Рассчитанный обычным образом  $\zeta$ -потенциал, как известно, весьма значительно зависит от размеров пор диафрагмы (см., например, у Булля<sup>12</sup>).

свинца. Тем более такой взгляд неправилен относительно строения поверхности обычно употребляемых в работах стекол, содержащих еще меньшее количество металлических окислов, чем ДС-9.

### Выводы

1. Методом электроосмоса измерены  $\zeta$ -потенциалы порошков кварца, аппаратного стекла ДГ-23, иенского аппаратного стекла двойной системы  $PbO - SiO_2$  и сульфата свинца в электролитах:  $KCl$ ,  $K_2SO_4$ ,  $K_2CrO_4$ ,  $Pb(NO_3)_2$ ,  $HNO_3$ ,  $KOH$ , в области концентраций  $10-10^4 \mu N$ .

2. Опыты подтвердили основные положения теории образования защитной пленки на поверхности силикатных стекол. Измерение  $\zeta$ -потенциалов оказалось весьма чувствительным методом для установления природы продуктов разрушений стекол водными растворами.

3. Показано, что поверхность стекла, содержащего 67%  $PbO$  и 33%  $SiO_2$ , бывшую в соприкосновении с водой или водными растворами, нельзя считать типично гетерополярной, а следует считать подобной поверхности кварца.

4. Показано, что в силу образования на поверхности силикатных стекол защитной пленки, различия в  $\zeta$ -потенциалах аппаратных стекол разных сортов должны быть незначительны. Нивелировка свойств поверхностей усиливается принятыми методами очистки стекол.

В заключение приношу благодарность акад. И. В. Гребенщикову, предоставившему все возможности для работы, и особенно А. Г. Самарцеву, инициатору и постоянному руководителю этого исследования.

Ленинград  
Государственный оптический институт

Поступило в редакцию  
10 февраля 1939 г.

### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Гребенщиков и Фаворская, Труды ГОИ, 7, 72, 1931; Гребенщиков, Статья в сб. «Строение стекла», 1933.
2. Faraday, Phil. Trans., 1, 49, 1830.
3. Feorster, Z. Instr. Kundl., 13, 457, 1893.
4. Mylius-Groschuff, Z. anorg. Chem., 55, 101, 1907.
5. Bishowsky, J. Am. Cer. Soc., 3, 309, 1920.
6. Тимофеева, ЖЭТФ, 1, 1936.
7. Elisafoff, Z. physik. Chem., 79, 385, 1912.
8. Kruyt u. W. d. Willigen, Koll. Z., 45, 307, 1928.
9. Lange u. Crane, Z. physik. Chem., 141, 225, 1929.
10. Freundlich u. Ettisch, Z. physik. Chem., 116, 401, 1925.
11. Roberts a. Carruthers, J. Phys. Chem., 40, 703, 1936.
12. Bull a. Mayer, J. Phys. Chem., 40, 9, 1936.

## ОБ ОБРАЗОВАНИИ АЭРОЗОЛЕЙ ПРИ КОНДЕНСАЦИИ ПЕРЕСЫЩЕННЫХ ПАРОВ

И. В. Петрянов и Н. Н. Туницкий

Исследование процессов образования аэрозолей из пересыщенного пара занимает в настоящее время центральное место в теории аэродисперсных систем, так как, несмотря на их практическую и теоретическую важность, эти процессы не исследованы не только количественно, но даже качественно. Дело в том, что обычно условия эксперимента позволяют исследовать аэрозоли только через несколько минут после их образования. Некоторые сведения о состоянии аэрозоля в более ранние периоды его жизни получаются косвенным путем — экстраполяцией кривых коагуляции на время образования. Однако такая экстраполяция вызывает самые серьезные возражения. Поэтому первоочередной экспериментальной задачей является исследование аэрозолей в самые ранние стадии их жизни. Настоящая работа и посвящена исследованию процессов образования аэрозолей.

До сих пор не решен важный вопрос о том, возможно ли в случае отсутствия посторонних центров конденсации строгое разграничение процесса образования и процесса коагуляции или такое разграничение чисто условно. Иными словами, является ли понятие первичной частицы вполне определенным или оно лишено смысла. Поставленный вопрос должен, конечно, решить эксперимент. Но некоторые соображения можно высказать и на основе термодинамической теории конденсации пересыщенных паров.

Термодинамическая теория конденсации была основана Гиббсом и позднее развита Фольмером и Вебером<sup>1</sup>. Сущность теории сводится к следующему. Очень мелким каплям соответствует благодаря их кривизне повышенное давление пара. Поэтому такие капельки будут неустойчивы. Но если (благодаря флюктуациям) возникнет капелька, превосходящая некоторые критические размеры — размеры зародыша, то упругость пара над ней снизится настолько, что она станет способной к дальнейшему росту. Под зародышем подразумевается капелька, которая находится в неустойчивом равновесии со своим паром; на образование зародыша необходима работа  $\frac{4}{3} \pi r^2 \sigma$ , и поэтому вероятность его появления  $W \approx \exp - \frac{4\pi r^2 \sigma}{3kT}$ , где  $\sigma$  — поверхностное натяжение,  $r$  — радиус зародыша. Радиус зародыша  $r$  уменьшается при увеличении пересыщения, в пределах применимости формулы Томсона для давления пара каплей  $r = \frac{2\sigma M}{\delta RT \ln S}$  ( $M$  — молекулярный вес,  $\delta$  — плотность жидкости,  $S$  — пересыщение). Молекулярно-кинетическую теорию конденсации для случая искусственно поддерживаемых стационарных процессов дали Фаркас<sup>2</sup> и Бекер и Деринг<sup>3</sup>.

В случае малых пересыщений вероятность образования зародыша из молекул очень мала. В этом случае обычно играют решающую роль посторонние центры конденсации. При увеличении пересыщений вероятность образования зародыша возрастает, в этом

случае ядра конденсации образуются самими молекулами пара. По Уйтлоу-Грею<sup>4</sup> это имеет место при образовании аэрозолей из паров стеариновой кислоты,  $As_2O_3$  и др.

При увеличении пересыщения радиус зародыша убывает, при очень высоких пересыщениях размеры зародыша могут снизиться до молекулярных размеров. А это значит, что будет почти отсутствовать испарение молекул из образовавшихся групп молекул.

Процесс конденсации пара в этом случае будет, повидимому, похожим на медленную или, возможно, быструю коагуляцию. Однако ширина функции распределения частиц по размерам будет, вероятно, уже, чем в случае коагуляции сравнительно крупных частиц, так как для очень малых частиц подвижность быстро возрастает.

С этой точки зрения процесс конденсации при очень высоких пересыщениях настолько напоминает обычную коагуляцию, что выделение «процесса образования аэрозоля» и представление о первичной частице делаются условными<sup>5</sup>.

При меньших пересыщениях размеры зародыша велики по сравнению с размерами молекул и число их сравнительно мало; в этом случае очень малые капли (или группы молекул) неустойчивы и легко испаряются. Наоборот, капли, превосходящие размеры зародыша в пересыщенном паре, быстро растут. Поэтому процессы образования и коагуляции существенно различны между собой и, повидимому, могут быть разграничены.

#### Исследование химической конденсации (высокие пересыщения)

При химической конденсации пересыщенный пар получается в результате реакции, дающей вещество с малой упругостью насыщенных паров. Метод химической конденсации обладает рядом особенностей, которые делают его весьма ценным для исследования процессов образования аэрозолей при конденсации пересыщенных паров. Этот метод позволяет исследовать конденсацию в области очень высоких пересыщений. Помимо этого он позволяет исследовать вопрос о том, определяется ли процесс конденсации только степенью пересыщения или зависит также от исходного состояния паров.

В качестве объекта исследования химической конденсации был избран сернокислотный туман, полученный в результате реакции между парами  $H_2O$  и  $SO_3$ , приводящей к чрезвычайно высокому пересыщению, так как упругость паров  $H_2SO_4$  исчезающе мала. Работа велась по методу смешивающихся струй. Были исследованы туманы, получающиеся при смешении, в капиллярном тройнике воздушных струй с определенным содержанием  $H_2O$  и  $SO_3$ . Оказалось, что число капель мало зависит от таких деталей эксперимента, как скорости струй, размеры и форма капилляра, а зависит только от концентрации  $H_2O$  и  $SO_3$  в момент смешения и от времени пребывания в капилляре. Поэтому полученным результатам можно придавать достаточно общее значение.

Для получения паров  $H_2O$  и  $SO_3$  с определенной концентрацией одна струя профильтрованного воздуха продувалась через змеевик, содержащий раствор серной кислоты, а вторая через змеевик с олеумом. Упругость паров  $H_2O$  определялась по таблицам (по концентрации серной кислоты), упругость паров  $SO_3$  — специальным анализом. Струи  $H_2O$  и  $SO_3$  смешивались в капиллярном тройнике диаметром 1 мм. Струя с образовавшимся туманом во избежание коагуляции подвергалась разбавлению. Разбавление производилось в два приема. Общее разведение достигало  $10^5$ . Разведенный туман попадал в большую камеру (объем 325 л). При применяемых разведениях скорость коагуляции в камере понижается настолько, что за несколько минут, необходимых для исследования аэрозоля, концентрация последнего изменялась очень мало.

Применяемая нами камера для аэрозоля была сконструирована А. Ф. Шафалович. Камера устроена из дерева. Для достижения герметичности все щели камеры были тщательно замазаны менделеевской замазкой. Концентрация аэрозоля по мере выравнивалась мешалкой. Мешалка представляет собой обычный маленький вентилятор с электромотором. Для устранения посторонних тяжелых ионов мотор был обвернут несколькими слоями сукна.

Концентрация и дисперсность тумана определялась косвенным — электрометрическим методом при помощи цилиндрического конденсатора. Для исследования аэрозоля последний в камере биполярно заряжался до стационарного распределения зарядов. С этой целью воздух в камере ионизовался действием радиоактивного препарата. Заряженный аэрозоль с определенной скоростью продувался через цилиндрический конденсатор, на который накладывалось поле порядка 40—80 V. Весь ток в конденсаторе вызывался заряженными частицами, так как все ионы успевали рекомбинировать по пути к конденсатору. Сила тока измерялась струнным электрометром Эдельмана. На рис. 1 приведена электроизмерительная схема:  $K$  — конденсатор;  $E$  — электрометр,  $R$  — сопротивление 2600  $\Omega$ .

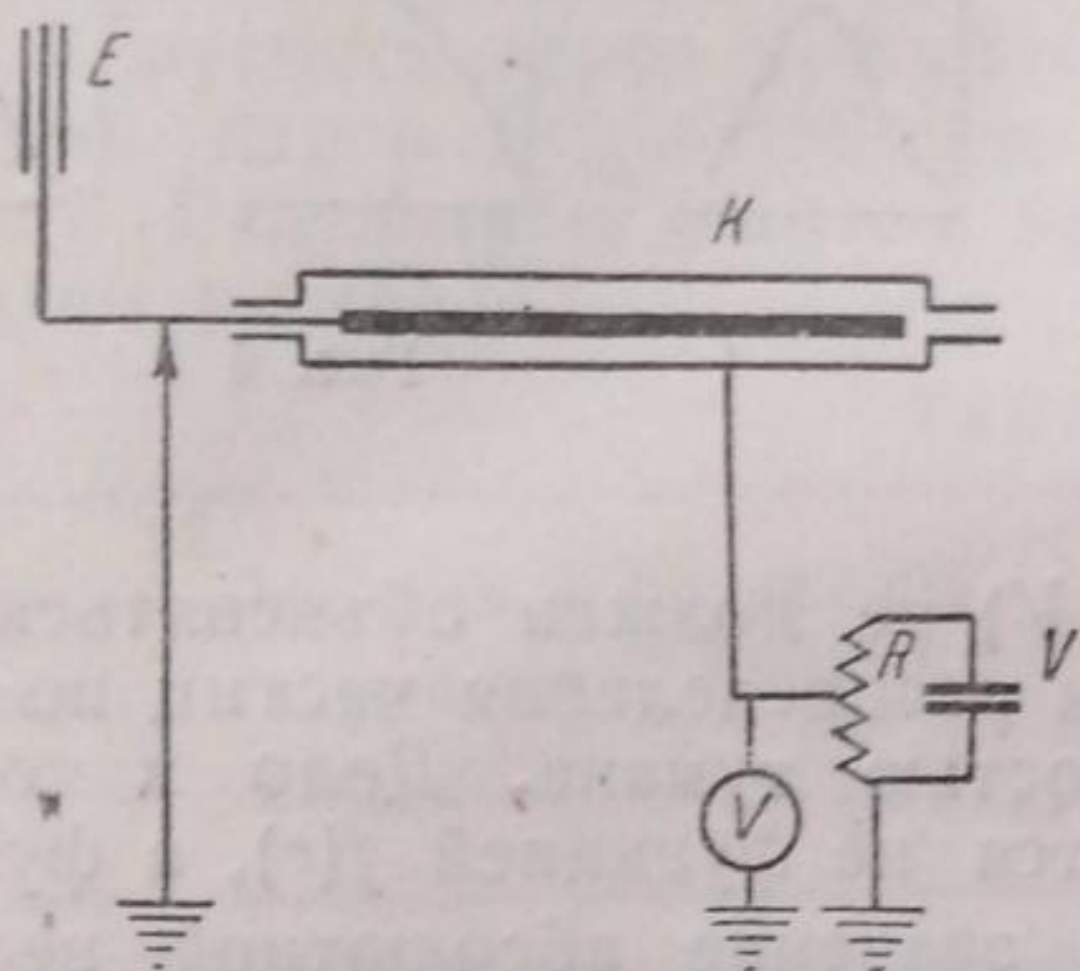


Рис. 1

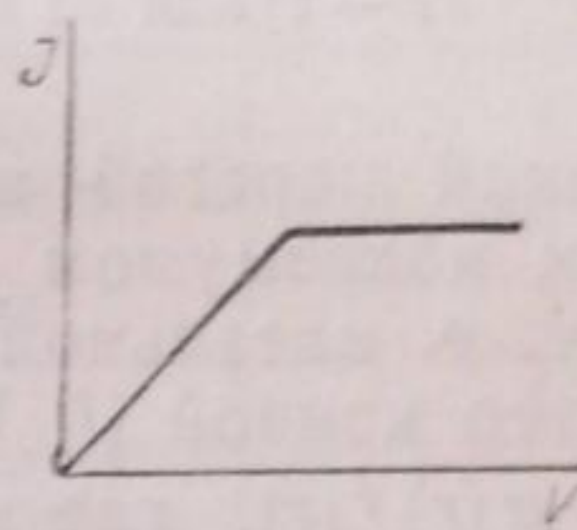


Рис. 2

Метод цилиндрического конденсатора<sup>6</sup>, который обычно употребляется для определения подвижности ионов, позволяет определить величину  $N\bar{z}$ , где  $N$  — число частиц в 1  $см^3$ , а  $\bar{z}$  — среднее значение абсолютной величины заряда, и — в случае изодисперсных туманов — подвижность частиц  $B$ . По величине  $B$ , воспользовавшись формулой Милликэна<sup>7</sup>, можно определить радиус частиц. Для исследования аэрозоля снимаются кривые зависимости силы тока  $I$  от напряжения  $V$  при постоянной скорости продувания (можно также менять скорость продувания и оставить постоянным напряжение).

В том случае, когда все частицы имеют одинаковую подвижность, на кривой зависимости силы тока  $I$  от напряжения  $V$  должен появиться резкий перегиб, по положению которого легко определить подвижность частиц<sup>6</sup> (рис. 2). По силе тока в конденсаторе определяется величина  $N\bar{z}$ . В случае дискретного спектра подвижностей частиц (изодисперсный туман, частицы которого несут различные заряды) на кривой  $(I, V)$  появляется ряд перегибов, по положению которых определяются подвижности частиц. Таким образом, метод цилиндрического конденсатора хорошо позволяет исследовать изодисперсные туманы.

В случае полидисперсных туманов должны получаться более сложные кривые, количественная расшифровка которых не всегда проста. Однако по кривым  $(I, V)$  всегда можно установить самый факт отступления от изодисперсности. На рис. 3 приведены типичные кривые для тумана тяжелого масла при средних пересыщениях и кривая для сернокислотного тумана (высокие пересыщения). Перегиб 1 определяется подвижностью частиц с одним зарядом, перегиб 2 — подвижностью двухзарядных частиц. Первая кривая при ее продолжении в сторону малых концентраций проходит через начало координат; продолжение кривой сернокислотного тумана через

точку  $O$  не проходит<sup>1)</sup>. Это обстоятельство можно объяснить тем, что в сернокислотном тумане имеются наряду с крупными частицами также и мелкие, т. е. сернокислотный туман менее изодисперсен, чем масляный туман. Различная степень изодисперсности в этих случаях подтверждает сделанные ранее предположения о характере процесса образования аэрозолей при высоких и средних пересыщениях.

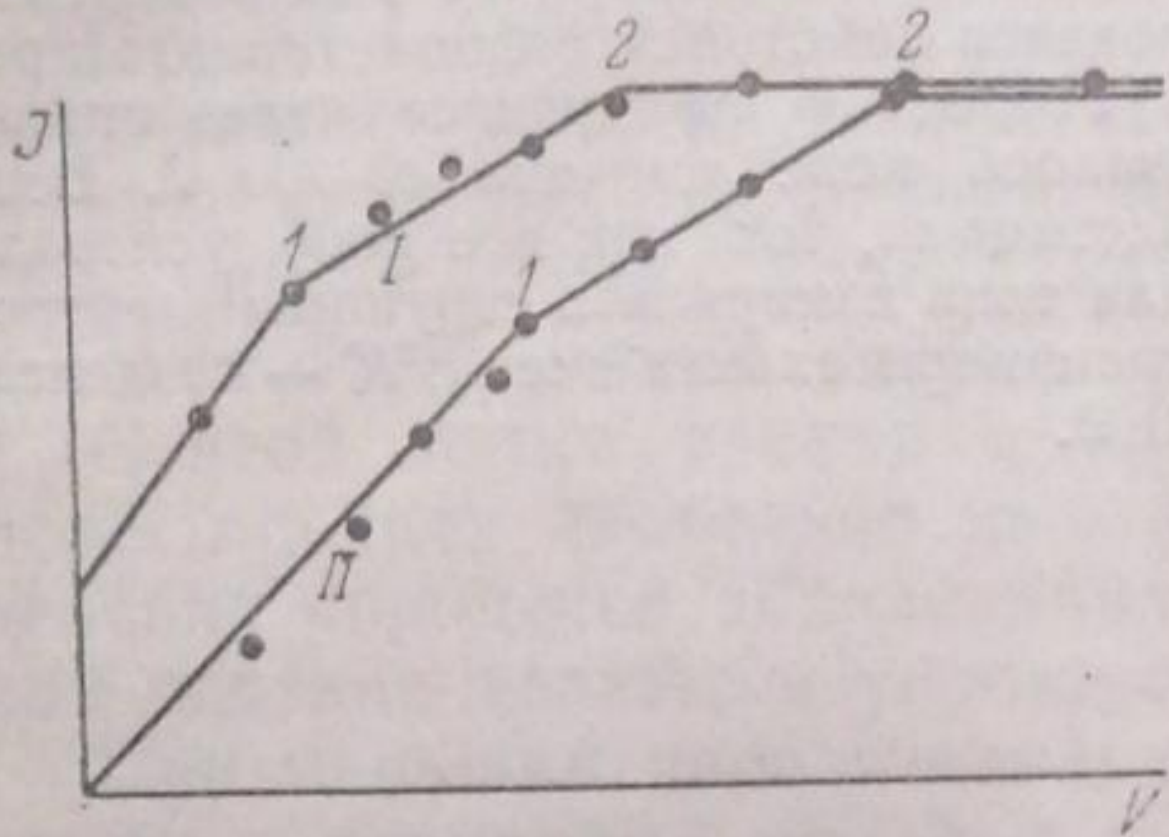


Рис. 3. I — сернокислотный туман;  
II — туман из масла

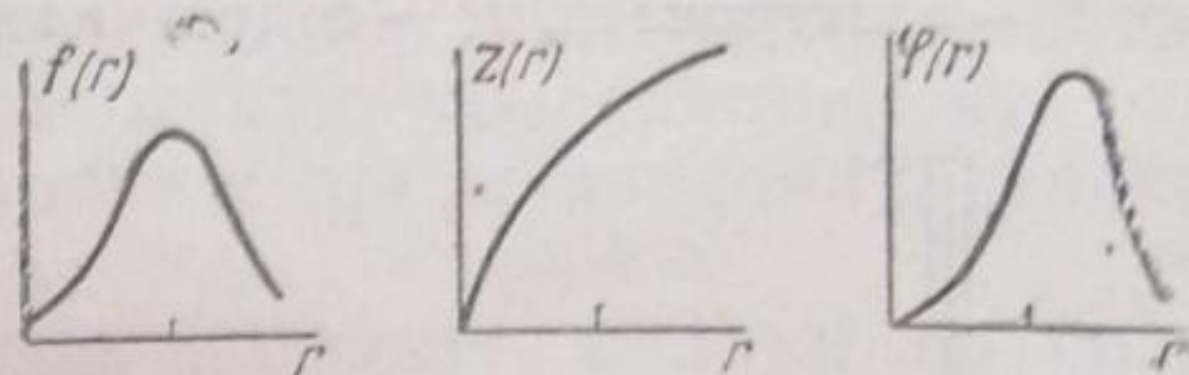


Рис. 4

Резкий перегиб на кривых  $(I, V)$  не должен объясняться очень острым максимумом  $f(r)$  — функции распределения частиц по радиусам, т. е. идеальной изодисперсностью тумана. Дело в том, что характер кривой  $(I, V)$  определяется не функцией  $f(r)$ , а функцией  $\varphi(r) = \bar{z}(r)f(r)$ , где  $\bar{z}(r)$  — среднее значение абсолютной величины заряда, зависящее от радиуса. Так как  $\bar{z}(r)$  растет с увеличением  $r$ , то максимум функции  $\varphi(r)$ , который определяет перегиб на кривой  $(I, V)$ , должен быть острее, чем максимум  $f(r)$  и смещен в сторону больших  $r$ . Если даже  $f(r)$  не имеет максимума, то у функции  $\varphi(r)$  он должен появиться. Сказанное поясняет рис. 4, на котором нанесены некоторая функция распределения  $f(r)$  и, ориентировочно, функции  $\bar{z}(r)$  и  $\varphi(r)$ . Можно, следовательно, сказать, что электрометрический метод обладает избирательным действием, т. е. этот метод сильнее учитывает крупные частицы чем мелкие. При исследовании полидисперсного тумана перегиб на кривых  $(I, V)$  соответствует наивероятнейшему радиусу  $R$  функции  $\varphi(r) = \bar{z}(r)f(r)$ , который превосходит наивероятнейшее значение функции распределения аэрозоля  $f(r)$ .

Исследование концентрации и дисперсности сернокислотных туманов определялось следующим образом. По перегибу кривых  $(I, V)$  определялась величина  $R$  (при этом использовалась формула Милликэна). По току насыщения определялась величина  $N\bar{z}$ ;  $\bar{z}$  вычислялось по массе  $1 \text{ см}^3$  аэрозоля  $M$ , которое определялось по концентрации  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{SO}_3$  в струях и по скорости струй; при этом допускалось,

что  $N\bar{z} = N\bar{z}(R)$  [в действительности  $N\bar{z} = \int_0^{\infty} f(r)\bar{z}(r) dr$ ].

При расчете, конечно, учитывался рост частиц за счет атмосферной влаги. Из ряда опытов для  $\bar{z}$  были получены следующие значения (табл. 1).

Прежде всего была исследована зависимость дисперсности и концентрации от времени образования  $T$ , т. е. времени, прошедшего от момента смешения струй до момента разбавления тумана, после

<sup>1)</sup> Снять точный ход кривых  $(I, V)$  при малых  $V$  не удастся, так как в этой области  $I$  слишком мало и коагуляция заметно искажает снимаемую кривую.

Таблица 1

$R10^6$ см	$\bar{z}$	$R10^6$ см	$\bar{z}$
3,2	0,38	2,9	0,34
3,1	0,34	2,8	0,33
3,0	(0,27)	2,4	0,28

которого уже не могло образоваться новых частиц и коагуляция сильно замедлена. С этой целью были исследованы туманы, получающиеся в капиллярных смесителях разной длины при разных скоростях струй. Упругость паров  $H_2O$  в этой серии опытов была равна 1,47 мм, упругость паров  $SO_3$ —0,66 мм, скорости струй  $H_2O$  и  $SO_3$  были равными. Результаты опытов при диаметре капилляра  $d=1$  мм приведены в табл. 2.

Таблица 2

Длина капилляра, см	Скорость струй см/сек	Время образования $T = \frac{\pi l d^2}{4v}$	Подвижность $B \cdot 10^4$	Радиус $R10^6$ см	$N\bar{z}10^{-10}$	$N10^{-10}$
0,5	13	$0,3 \cdot 10^{-3}$	9,9	2,5	1,38	4,7
0,5	6,6	$0,6 \cdot 10^{-3}$	8,1	2,8	1,37	4,2
2,0	6,6	$2,4 \cdot 10^{-3}$	6,5	3,1	1,33	3,8
2,0	3,3	$4,8 \cdot 10^{-3}$	6,3	3,2	1,21	3,3

Из табл. 2 видно, что уже через  $0,310^{-3}$  сек. число частиц в тумане достигает  $10^{10}$  см<sup>3</sup>. При  $T \geq 0,310^{-3}$  сек. происходит коагуляция, причем константа коагуляции по порядку величины получается равной  $210^{-9}$ , что согласуется с теоретическим значением для данного размера частиц.

Как известно, при коагуляции полидисперсной системы особенно быстро исчезают мелкие частицы. Но малые частицы, как мы уже говорили, очень слабо учитываются электрометрическим методом. Поэтому если допустить, что полученный туман заметно отклоняется от изодисперсности, то нужно принять, что истинное число индивидуальных частиц изменяется быстрее, чем это указано в табл. 2.

Далее была исследована концентрация и дисперсность тумана, как функция упругости паров  $H_2O$  и  $SO_3$ . Были исследованы туманы, получающиеся при смешении равных количеств молей  $SO_3$  и  $H_2O$ , т. е. парциальные давления  $SO_3$  и  $H_2O$  после их смешения были одинаковы. Парциальные давления в смесителе варьировались изменением упругости паров в змеевике и соответствующим подбором скоростей струй. Общая скорость двух струй после их смешения равнялась 500 см<sup>3</sup>/мин. Длина смесителя составляла 20 мм, диаметр 1 мм. Поэтому время образования  $T$  во всех случаях составляет  $210^{-3}$  сек.

Были исследованы сернокислотные туманы, получающиеся при парциальных давлениях  $P_{H_2O} = P_{SO_3} = P_{H_2SO_4}$ , от 0,03 до 0,78 мм. Результаты измерений приведены в табл. 3.

Таблица 3  
Сернокислотный туман;  $T = 2 \cdot 10^3$  сек.

№ опыта	Упру- гость пара в змееви- ке		$P_{H_2SO_4}$	$N\bar{z}10^{-10}$	Средн. значение $N10^{-10}$	$B10^4$	Средн. значение $B \cdot 10^4$	$R10^6$ см	$N10^{-10}$
	$SO_3$	$H_2O$							
1	0,16	0,06	0,04	0,28; 0,23; 0,29; 0,34	0,29	30; 24; 30	26	1,4	—
2	0,16	0,19	0,09	0,59; 0,65; 0,50; 0,60	0,59	24; 22; 22	23	1,6	—
3	0,66	0,19	0,15	0,64; 0,81	0,72	10,7	10,7	2,4	2,6
4	1,08	0,19	0,16	0,75; 0,85	0,80	11,1	11,1	2,4	2,9
5	0,66	0,45	0,27	1,00; 1,15; 1,20	1,08	7,6; 8,4; 7,9	8,0	2,8	3,6
6	1,08	0,43	0,33	1,12	1,12	—	—	—	3,7
7	1,08	0,40	0,29	0,99; 1,20	1,10	10,2; 9,6	9,9	2,6	3,7
8	0,66	1,47	0,48	1,34; 1,31; 1,25; 1,23	1,29	7,9; 6,9; 6,7	7,1	2,9	3,9
9	0,66	3,15	0,56	1,69; 1,56; 1,63	1,63	6,1; 6,5	6,3	3,2	4,6
10	1,06	1,47	0,62	1,72	1,72	—	—	—	4,9
11	1,08	2,70	0,77	2,20; 1,92; 1,94; 2,18; 1,88; 2,30; 2,30	2,10	6,7; 5,8; 5,8; 6,7; 6,9	6,4	3,1	5,5

Примечание.  $N$  — число частиц в  $1 \text{ см}^3$ ;  $\bar{z}$  — средний заряд;  $B$  — подвижность;  $R$  — средний радиус.

Исследование сернокислотного тумана, таким образом, показывает, что концентрация и размеры частиц тумана возрастают с увеличением упругости пара  $P_{H_2SO_4}$  и, повидимому, однозначно ей определяются, а не зависят от упругости исходных паров  $P_{H_2O}$  и  $P_{SO_3}$ .

В изложенных опытах по химической конденсации мы имеем дело с очень высокими пересыщениями. Поэтому образование сернокислотного тумана можно попытаться объяснить с точки зрения молекулярной коагуляции. Процесс образования и коагуляции будет в этом случае тождественен и будет описываться одним и тем же уравнением. Пусть в  $1 \text{ см}^3$  имеется  $n$  молекул, допустим далее, что большая часть соударений молекул ведет к их агрегации в частицы и испарение отсутствует. Пусть  $f(t, r)$  — функция распределения частиц по эффективным радиусам, а  $\int_0^\infty f(t, r) dr = N(t)$  — общее число частиц в  $1 \text{ см}^3$  в момент времени  $t$ . Тогда изменение числа частиц за 1 сек. будет равно

$$\frac{dN}{dt} = -\frac{1}{2} \int_0^\infty \int_0^\infty K(x, y) f(x) f(y) dx dy, \quad (1)$$

где  $K(x, y)$  — коэффициент коагуляции для частиц радиуса  $x$  и  $y$ . Сделаем грубое приближение и примем<sup>1)</sup>, что

$$\begin{aligned} \frac{dN}{dt} &= -\frac{1}{2} \int_0^\infty \int_0^\infty K(x, y) f(x) f(y) dx dy \cong - \\ &\cong -\frac{1}{2} K(\bar{r}, \bar{r}) \int_0^\infty \int_0^\infty f(x) f(y) dx dy = -\frac{1}{2} K(\bar{r}, \bar{r}) N^2. \end{aligned} \quad (2)$$

<sup>1)</sup> К этому приближению сводится теория коагуляции Уайтлоу-Грея (Уайтлоу-Грей, Дым).



$K(\bar{r}, \bar{r})$  — обозначает здесь коэффициент коагуляции для частиц радиуса  $\bar{r}$ ; а  $\bar{r}$  — средний радиус частиц в момент времени  $t$ . Для очень малых  $\bar{r}$   $K$  может быть определено по газокинетической теории, для больших — по теории диффузий.

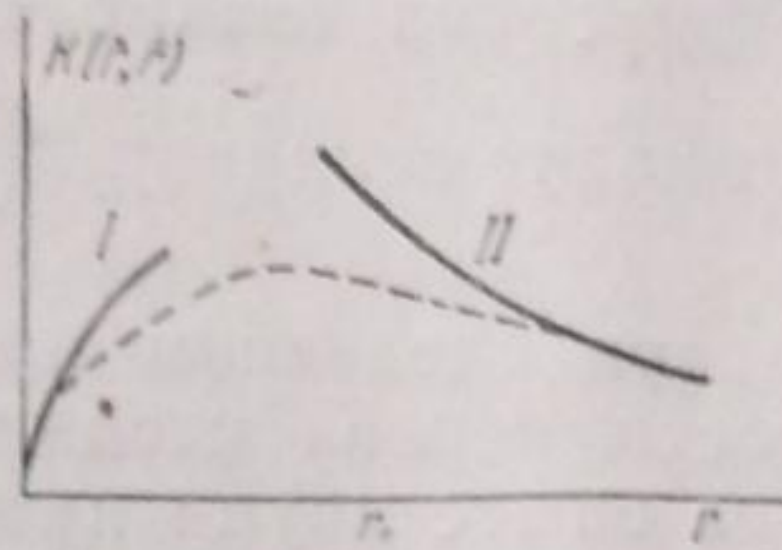


Рис. 5

Ход функции  $K(\bar{r}, \bar{r})$  изображен на рис. 5. Кривая I представляет газокинетическое выражение  $K$ ; кривая II — выражение  $K$ , полученное по теории диффузии. При  $\bar{r} = \bar{r}_1$  эти кривые пересекаются; в этой области обе кривые дают неверное значение  $K$ , ориентировочный истинный ход кривой в этой области намечен пунктиром.

При  $r > r_1$   $K(\bar{r}, \bar{r}) = 16\pi KTB\bar{r}$  ( $B$  подвижность). Для  $B$  можно использовать предельное выражение Милликена для малых  $\bar{r}$ <sup>8</sup>:

$$B = \frac{1,15}{6\pi\eta} \frac{\lambda}{r^2}, \quad (3)$$

где  $\lambda = 110^{-5}$ , а  $\eta$  — вязкость воздуха. Следовательно,

$$\frac{1}{2}K = \frac{4}{3} \cdot \frac{kT}{\eta} \cdot \frac{1,15 \cdot 10^{-5}}{r} = 3,3910^{-15} \frac{1}{r}.$$

Предположим теперь, что частицы сферические, и выразим  $\bar{r}$  через массу 1 см<sup>3</sup> аэрозоля  $M$  и число частиц в 1 см<sup>3</sup>  $N$ ; тогда приближенно получим<sup>1)</sup>

$$\bar{r} \cong 0,62 \left(\frac{M}{\rho}\right)^{\frac{1}{3}} N^{-\frac{1}{3}},$$

$$\frac{1}{2}K = 5,4610^{-15} \left(\frac{\rho}{M}\right)^{\frac{1}{3}} N^{\frac{1}{3}},$$

( $\rho$  — плотность частиц). Дифференциальное уравнение теперь переписывается:

$$\frac{dN}{dt} = -5,4610^{-15} \left(\frac{\rho}{M}\right)^{\frac{1}{3}} N^{\frac{7}{3}} = -CN^{\frac{7}{3}},$$

где

$$C = 5,4610^{-15} \left(\frac{\rho}{M}\right)^{\frac{1}{3}}. \quad (4)$$

Решение будет:

$$N^{-\frac{4}{3}} - N_0^{-\frac{4}{3}} = \frac{4}{3} Ct.$$

$N_0$  обозначает здесь число частиц в момент времени  $t$ .

При выводе уравнения для  $K$  мы не учитывали отклонения от теории диффузии, которое понижает величину  $K$ . Но можно считать, что это понижение коэффициента  $K$  в известной степени компенсируется «фактором полидисперсности», который увеличивает величину  $K$ .

<sup>1)</sup> В действительности приведенное выражение не  $r$ , а  $\sqrt[3]{r}$ .

$K(\bar{r}, \bar{r})$  — обозначает здесь коэффициент коагуляции для частиц радиуса  $\bar{r}$ ; а  $\bar{r}$  — средний радиус частиц в момент времени  $t$ . Для очень малых  $\bar{r}$   $K$  может быть определено по газокинетической теории, для больших — по теории диффузий.

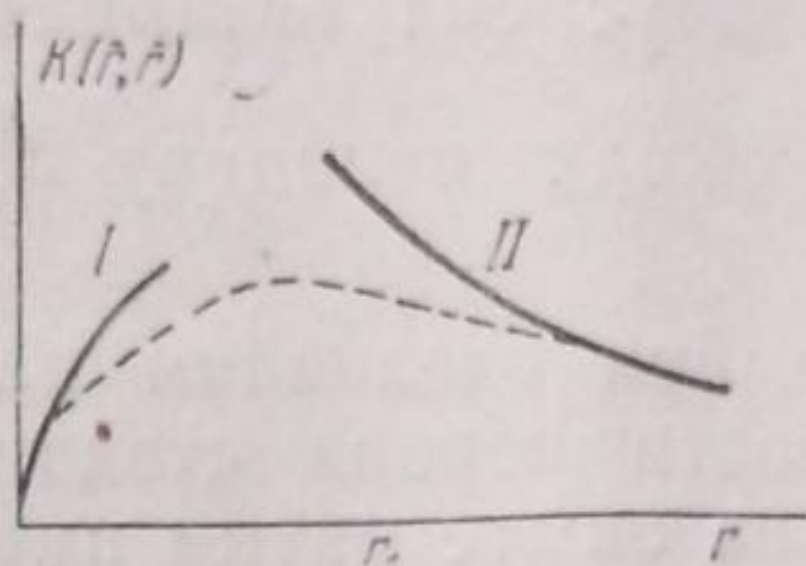


Рис. 5

Ход функции  $K(\bar{r}, \bar{r})$  изображен на рис. 5. Кривая I представляет газокинетическое выражение  $K$ ; кривая II — выражение  $K$ , полученное по теории диффузии. При  $\bar{r} = \bar{r}_1$  эти кривые пересекаются; в этой области обе кривые дают неверное значение  $K$ , ориентировочный истинный ход кривой в этой области намечен пунктиром.

При  $\bar{r} > \bar{r}_1$   $K(\bar{r}, \bar{r}) = 16\pi KTV\bar{r}$  ( $V$  подвижность). Для  $V$  можно использовать предельное выражение Милликена для малых  $\bar{r}$ <sup>8</sup>:

$$V = \frac{1,15}{6\pi\eta} \frac{\lambda}{\bar{r}^2}, \quad (3)$$

где  $\lambda = 110^{-5}$ , а  $\eta$  — вязкость воздуха. Следовательно,

$$\frac{1}{2}K = \frac{4}{3} \cdot \frac{kT}{\eta} \cdot \frac{1,15 \cdot 10^{-5}}{\bar{r}} = 3,3910^{-15} \frac{1}{\bar{r}}.$$

Предположим теперь, что частицы сферические, и выразим  $\bar{r}$  через массу 1 см<sup>3</sup> аэрозоля  $M$  и число частиц в 1 см<sup>3</sup>  $N$ ; тогда приближенно получим<sup>1)</sup>

$$\bar{r} \cong 0,62 \left(\frac{M}{\rho}\right)^{\frac{1}{3}} N^{-\frac{1}{3}},$$

$$\frac{1}{2}K = 5,4610^{-15} \left(\frac{\rho}{M}\right)^{\frac{1}{3}} N^{\frac{1}{3}},$$

( $\rho$  — плотность частиц). Дифференциальное уравнение теперь переписывается:

$$\frac{dN}{dt} = -5,4610^{-15} \left(\frac{\rho}{M}\right)^{\frac{1}{3}} N^{\frac{7}{3}} = -CN^{\frac{7}{3}},$$

где

$$C = 5,4610^{-15} \left(\frac{\rho}{M}\right)^{\frac{1}{3}}. \quad (4)$$

Решение будет:

$$N^{-\frac{4}{3}} - N_0^{-\frac{4}{3}} = \frac{4}{3} Ct.$$

$N_0$  обозначает здесь число частиц в момент времени  $t$ .

При выводе уравнения для  $K$  мы не учитывали отклонения от теории диффузии, которое понижает величину  $K$ . Но можно считать, что это понижение коэффициента  $K$  в известной степени компенсируется «фактором полидисперсности», который увеличивает величину  $K$ .

<sup>1)</sup> В действительности приведенное выражение не  $r$ , а  $\sqrt[3]{r^3}$ .

$K(\bar{r}, \bar{r})$  — обозначает здесь коэффициент коагуляции для частиц радиуса  $\bar{r}$ ; а  $\bar{r}$  — средний радиус частиц в момент времени  $t$ . Для очень малых  $\bar{r}$   $K$  может быть определено по газокинетической теории, для больших — по теории диффузий.

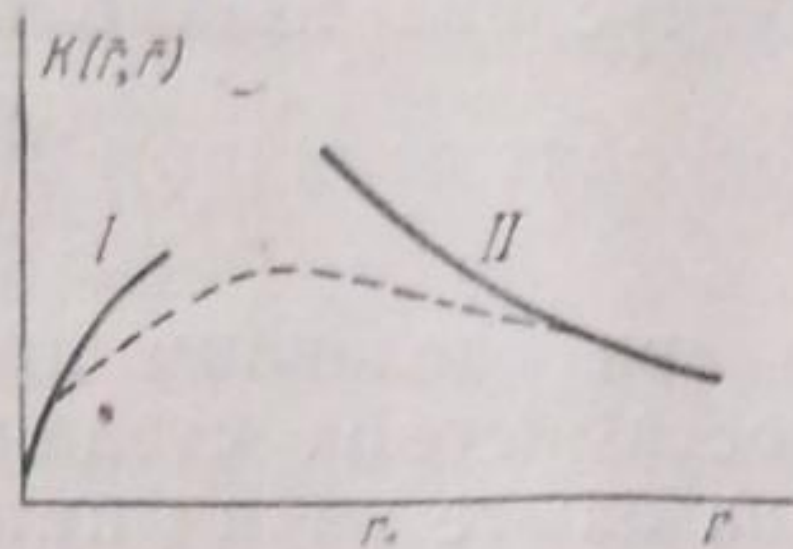


Рис. 5

Ход функции  $K(\bar{r}, \bar{r})$  изображен на рис. 5. Кривая I представляет газокинетическое выражение  $K$ ; кривая II — выражение  $K$ , полученное по теории диффузии. При  $\bar{r} = \bar{r}_1$  эти кривые пересекаются; в этой области обе кривые дают неверное значение  $K$ , ориентировочный истинный ход кривой в этой области намечен пунктиром.

При  $r > r_1$   $K(\bar{r}, \bar{r}) = 16\pi KTB\bar{r}$  ( $B$  подвижность). Для  $B$  можно использовать предельное выражение Милликэна для малых  $\bar{r}$ <sup>8</sup>:

$$B = \frac{1,15}{6\pi\eta} \frac{\lambda}{\bar{r}^2}, \quad (3)$$

где  $\lambda = 110^{-5}$ , а  $\eta$  — вязкость воздуха. Следовательно,

$$\frac{1}{2}K = \frac{4}{3} \cdot \frac{kT}{\eta} \cdot \frac{1,15 \cdot 10^{-5}}{\bar{r}} = 3,3910^{-15} \frac{1}{\bar{r}}.$$

Предположим теперь, что частицы сферические, и выразим  $\bar{r}$  через массу 1 см<sup>3</sup> аэрозоля  $M$  и число частиц в 1 см<sup>3</sup>  $N$ ; тогда приближенно получим<sup>1)</sup>

$$\bar{r} \cong 0,62 \left(\frac{M}{\rho}\right)^{\frac{1}{3}} N^{-\frac{1}{3}},$$

$$\frac{1}{2}K = 5,4610^{-15} \left(\frac{\rho}{M}\right)^{\frac{1}{3}} N^{\frac{1}{3}},$$

( $\rho$  — плотность частиц). Дифференциальное уравнение теперь переписывается:

$$\frac{dN}{dt} = -5,4610^{-15} \left(\frac{\rho}{M}\right)^{\frac{1}{3}} N^{\frac{7}{3}} = -CN^{\frac{7}{3}},$$

где

$$C = 5,4610^{-15} \left(\frac{\rho}{M}\right)^{\frac{1}{3}}. \quad (4)$$

Решение будет:

$$N^{-\frac{4}{3}} - N_0^{-\frac{4}{3}} = \frac{4}{3} Ct.$$

$N_0$  обозначает здесь число частиц в момент времени  $t$ .

При выводе уравнения для  $K$  мы не учитывали отклонения от теории диффузии, которое понижает величину  $K$ . Но можно рассчитывать, что это понижение коэффициента  $K$  в известной степени компенсируется «фактором полидисперсности», который увеличивает величину  $K$ .

<sup>1)</sup> В действительности приведенное выражение не  $r$ , а  $\sqrt[3]{r^3}$ .

Если допустить, что первые стадии образования тумана до тех пор, пока окажется справедливым уравнение (4), проходятся за короткое время (по сравнению с  $210^{-3}$  сек.), то время  $T$  можно отсчитывать от момента получения пересыщенного пара. Такое допущение может быть обосновано, если принять, что в первые моменты процесса образования радиус сил взаимодействия между группами молекул несколько превосходит величину  $2\left(\frac{3}{4\pi} \cdot \frac{m}{\rho}\right)^{\frac{1}{3}}$ , где  $m$  — масса и  $\rho$  — плотность.

Последнее уравнение при сделанном дополнительном предположении о большой скорости первой стадии процесса образования может быть проверено на опыте двумя путями:

1) можно фиксировать  $t$  и изменять  $M$  — массу в  $1 \text{ см}^3$  пересыщенного пара или

2) исследовать зависимость  $N$  от  $t$ .

При фиксированном  $t$  и условии  $r \gg r_1$ ,  $N$  будет, очевидно, пропорционально  $M^{\frac{1}{4}}$  или  $P^{\frac{1}{4}}$ , где  $P$  — упругость пересыщенного пара:

$$N \approx P^{\frac{1}{4}}; \quad \ln N = 0,25 \ln P,$$

и следовательно:

$$\bar{r} \approx P^{\frac{1}{4}}; \quad \ln \bar{r} = 0,25 \ln P.$$

На рис. 6 дана измеренная на опыте зависимость между концентрацией тумана и упругостью пара  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при  $T = 0,002$  сек. Из рисунка видно, что  $\ln N$  и  $\ln P$  связаны линейно и коэффициент пропорциональности между ними равен 0,38, т. е. имеет тот же порядок, что ожидаемое значение 0,25. Из рис. 6 далее видно, что измеряемые на опыте  $\ln R$  линейно связаны с  $\ln P$  и коэффициент пропорциональности между ними равен 0,23. Проведенный расчет дает не только правильный характер зависимости между  $N$  и  $P$ , но и правильный порядок величины  $N$ . Так, при  $P = 0,78 \text{ мм}$  и  $T = 210^{-3}$  сек. расчет дает  $N = 1,6 \cdot 10^{11}$ , а экспериментальная величина —  $0,55 \cdot 10^{11}$ .

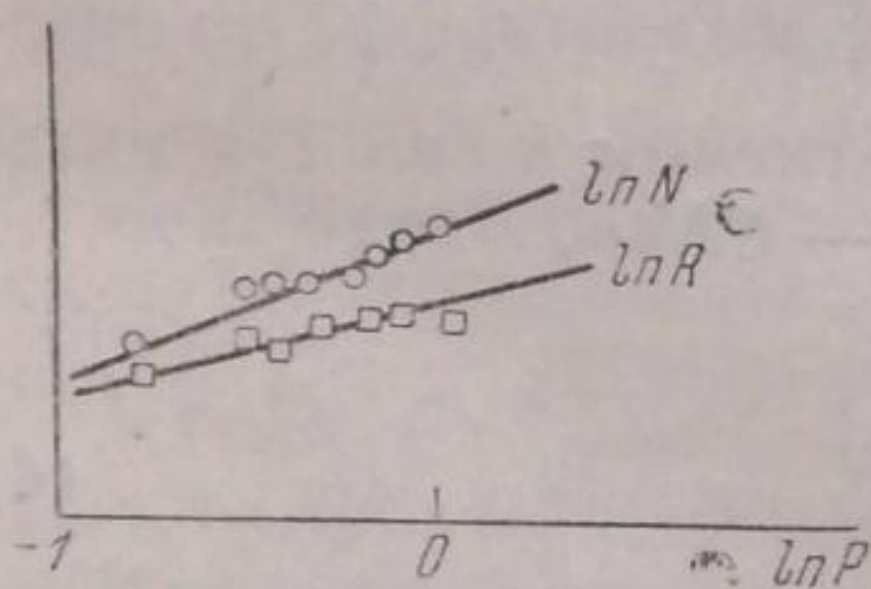


Рис. 6

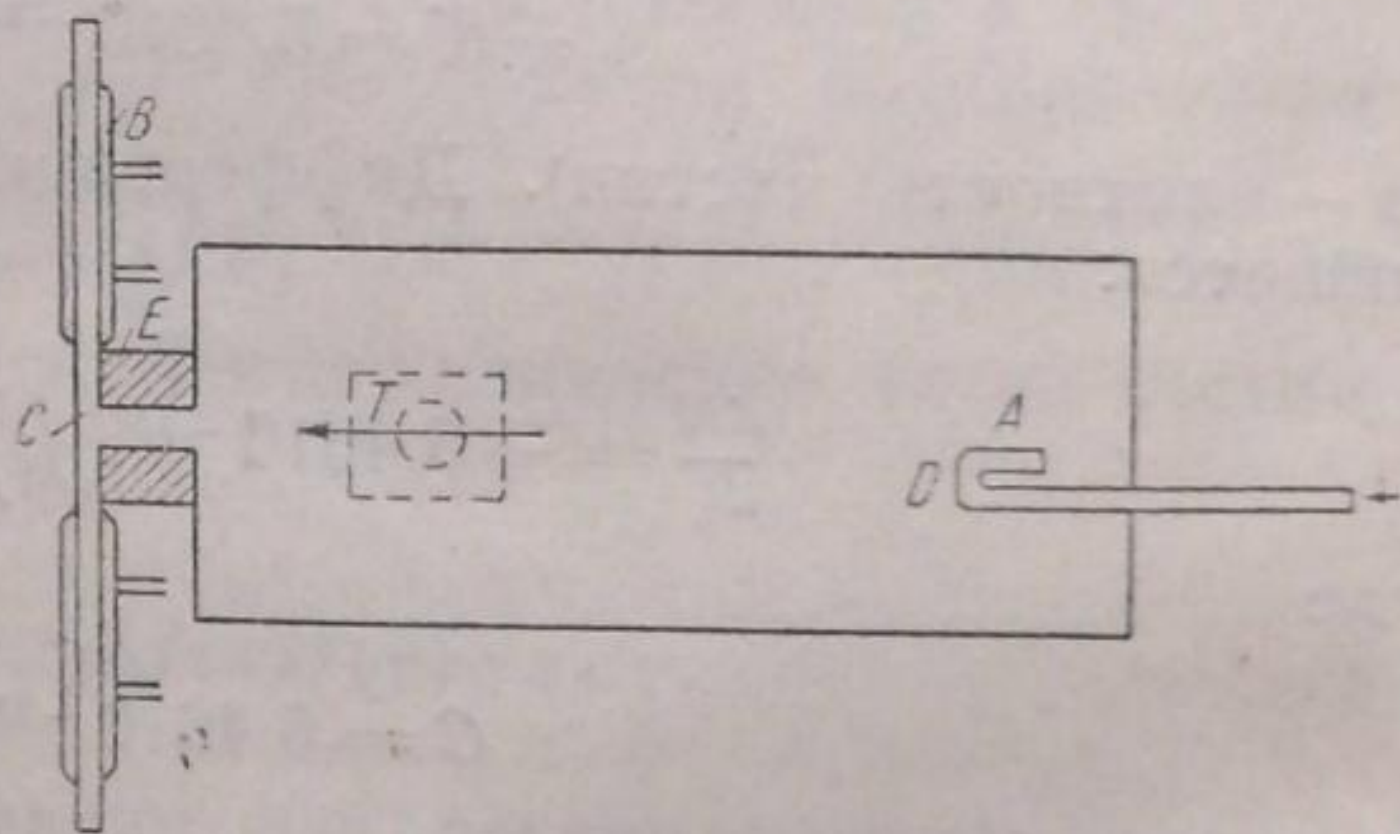


Рис. 7

### Исследование термической конденсации

При термической конденсации пересыщенный пар получается в результате быстрого охлаждения исходного насыщенного или ненасыщенного пара. Метод термической конденсации удобен для исследования образования аэрозолей при сравнительно небольших пересыщениях.

Быстрое охлаждение пара может быть достигнуто или путем адиабатического расширения (камера Вильсона) или путем раз-

добавления горячей струи, содержащей пары исследуемого вещества, сильной холодной струей (метод смешивающихся струй). Метод смешивающихся струй в изучении процессов конденсации должен являться важным добавлением к методу адиабатического расширения. Дело в том, что при исследовании термической конденсации по методу смешивающихся струй экспериментально довольно легко температуру пересыщенного пара в холодной струе поддерживать постоянной (т. е. не зависящей от температуры исходного пара). При работе с камерой Вильсона, наоборот, обычно остается фиксированной температура исходного (насыщенного) пара и в зависимости от степени расширения изменяется температура пересыщенного пара. Конденсация в камере Вильсона исследовалась очень многими авторами. Однако большинство работ касалось только определения нижней границы конденсации.

Исследованием туманов, возникающих при больших пересыщениях, занимался Андрен<sup>9</sup>. По его данным, число образующихся капель возрастает с пересыщением, достигая при некотором его значении определенного предельного значения.

Нами была исследована по методу смешивающихся струй термическая конденсация стеариновой кислоты. Применяемый прибор изображен на рис. 7. В металлическую печь *A* помещается фарфоровая или стеклянная лодочка со стеариновой кислотой. Для регулирования температуры служит терморегулятор *T*. При помощи асбестовой пробки, замазанной жидким стеклом, печь герметически соединена с тройником *C*. Тройник интенсивно охлаждается посредством водяного холодильника.

Через трубку *D* в печь медленно втекает струя подогретого профильтрованного воздуха, которая насыщается в печи парами стеариновой кислоты и разбавляется в тройнике *C* сильной струей холодного воздуха. В разбавляющей струе возникает пересыщение, которое приводит к образованию аэродисперсной системы. Полученный туман в течение некоторого времени (1—2 мин.) впускается в большую камеру и затем подвергается исследованию.

Благодаря охлаждению тройника разбавляющая струя, если только ее скорость достаточно велика, почти не нагревается (повышение температуры разбавляющей струи составляло не более 1° при температуре печи 200° и не более 2° при температуре печи 270°.) Таким образом, температура пересыщенного пара практически не менялась.

Аэрозоль стеариновой кислоты, как и в случае химической конденсации, исследовался электрометрическим методом.

При малых напряжениях кривая (*I*, *V*) идет в нуль. Это указывает на весьма хорошую изодисперсность тумана из стеариновой кислоты.

При исследовании термической конденсации стеариновой кислоты скорости струи продувания и струи разбавления оставались фиксированными. Степень пересыщения пара стеариновой кислоты увеличивалась путем повышения температуры печи. В табл. 4 приведены результаты одной серии опытов. В этой серии опытов скорость продувания была равна 0,11 л/мин, скорость разбавления 36 л/мин. В первой графе указана температура печи, во второй величина  $N\bar{z}$ , где  $N$  — число частиц, возникших из 1 см<sup>3</sup> пара струи продувания,  $\bar{z}$  — среднее значение абсолютной величины заряда. При применяемом сильном разбавлении концентрация образующегося тумана разбавляющей струи достаточно мала для того, чтобы коагуляция не играла заметной роли.

Средний радиус частиц до температуры около 200° был порядка  $7 \cdot 10^{-6}$  см, при более высокой температуре он увеличивался

( $10^{-5}$  при  $250^\circ$ ) для этого размера частиц  $\bar{z}$  около 1, поэтому  $Nz$  приблизительно равно  $N$ . Поэтому из табл. 4 следует, что концентрация тумана сначала возрастает с температурой и затем при температуре порядка  $187^\circ$  достигает предельного значения. Кривая, построенная по данным табл. 4, напоминает кривые Андрена<sup>9</sup>.

Таблица 4

$t^\circ$	$Nz10^{-8}$	$t^\circ$	$Nz10^{-8}$
122	0	165	2,2
124	0,17	175	2,0
145	0,83	187	4,1
149	0,98	200	3,6
156	1,15	252	4,0

## Выводы

1. Исследовалось образование сернокислотного тумана при смешении струй  $\text{SO}_3$  и  $\text{H}_2\text{O}$  в капилляре. Концентрация и дисперсность туманов исследовалась электрометрическим методом. Получены кривые зависимости концентрации тумана и среднего радиуса частиц от парциальных  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{SO}_3$  при постоянной длине капилляра и скорости струи и сделана попытка их истолкования.

2. Описана методика изучения образования аэрозолей при термической конденсации. Проведено исследование образования тумана из стеариновой кислоты.

В заключение мы приносим глубокую благодарность А. Ф. Шафаловичу за ценную помощь в работе.

Москва  
Физико-химический институт  
им. Л. Я. Карпова  
Лаборатория аэрозолей

Поступило в редакцию  
8 марта 1939 г.

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Folmer u. Weber, Z. physik. Chem., **119**, 277, 1926.
2. L. Farkas, Z. physik. Chem., **125**, 236, 1927.
3. Becker u. Dering, Ann. d. Phys., **24**, 719, 1935.
4. Whytlaw-Gray a. Patterson, Smoke; Уйтлоу-Грей и Петерсон, Дым (перев.), Госхимиздат, 1934.
5. Coodeve, Trans. Far. Soc., **32**, 1066, 1936 (перев.) сборн. «Аэрозоли», 38.
6. K. Przibram, Hand. d. Physik., **22**, 314.
7. R. A. Millikan, Phys. Rev., **21**, 217, 1923; **22**, 1, 1923.
8. Герцфельд, Кинетическая теория материи, ОНТИ, 101, 1935.
9. Andren, Ann. d. Phys., **52**, 1, 1917.

## О КОАГУЛЯЦИИ СЛАБО ЗАРЯЖЕННЫХ АЭРОЗОЛЕЙ

Н. Туницкий

В работе вычислены средние значения заряда частицы коагулирующего аэрозоля при отсутствии в атмосфере ионов.

Заряды частиц заряженного аэрозоля изменяются вследствие двух причин: адсорбции частицами ионов и взаимной коагуляции частиц. В этой работе мы будем предполагать, что атмосфера, окружающая аэрозоль, совершенно не имеет ионов. В случае слабо ионизованной атмосферы наши выводы будут справедливы только при очень высокой концентрации аэрозоля и, следовательно, очень быстрой коагуляции.

Вероятность соударения двух заряженных броуновских частиц зависит как от их размеров, так и от их зарядов. Поэтому при исследовании кинетики коагуляции заряженного аэрозоля необходимо рассматривать одновременно и распределение частиц по зарядам и их распределение по размерам. Полное решение задачи, однако, сложно. Мы ограничимся поэтому рассмотрением систем, близких к изодисперсности, и не будем рассматривать распределение частиц по размерам. Все результаты будут, следовательно, относиться лишь к начальным стадиям коагуляции заряженных изодисперсных систем. При этом мы ограничимся рассмотрением симметрично заряженных систем и будем предполагать, что средний заряд частиц достаточно мал. Критерий малости заряда будет дан ниже. Наконец, будем предполагать, что система состоит из столь крупных частиц, что справедлива теория коагуляции, основанная на уравнении диффузии.

Состояние аэрозоля будем описывать функцией распределения зарядов  $f(t, z) dz$ , дающей число частиц в  $1 \text{ см}^3$ , заряд которых заключен в интервале от  $z$  до  $z + dz$  в момент времени  $t$  (за единицу заряда принимается величина элементарного заряда).

Интеграл  $\int_{-\infty}^{+\infty} f(t, z) dz$  равен общему числу частиц в  $1 \text{ см}^3$ :  $n(t)$ . Функцию  $f(t, z)$  можно рассматривать приближенно, как непрерывную функцию заряда  $z$  в тех случаях, когда средний заряд частиц много превосходит элементарный заряд. В тех случаях, когда заряд частицы мал,  $f(t, z)$  рассматривается как дискретная функция:  $f(t, z) = \sum_{i=-\infty}^{i=+\infty} a_i(t) \delta(z - i)$ . Высказанное вначале требование симметричной зарядки сводится, очевидно, к условию  $f(t, z) = f(t, -z)$ .

Число частиц в  $1 \text{ см}^3$  с зарядом  $z$  благодаря коагуляции уменьшается в 1 сек. на величину  $f(z) \int_{-\infty}^{+\infty} K(x, z) f(x) dx$ . С другой стороны, благодаря слипанию частиц с зарядами  $x$  и  $z - x$ , где  $x$  принимает все значения от  $-\infty$  до  $+\infty$ , число частиц с зарядом  $z$  увеличивается на величину  $\frac{1}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} K(x, z - x) f(x) f(z - x)$ . Общее изменение числа частиц будет

$$\frac{df}{dt} = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} K(x, z - x) f(x) f(z - x) dx - f(z) \int_{-\infty}^{+\infty} K(x, z) f(x) dx. \quad (1)$$

(Заряжением частиц воздушными ионами мы пренебрегаем.) Коэффициент коагуляции  $K(x, z)$  может быть вычислен по уравнению диффузии для заряженных частиц.

Для сферических частиц коэффициент коагуляции получается равным:

$$K(x, z) = K_0 \frac{2bxz}{e^{2bxz} - 1}, \quad (2)$$

где  $K_0$  — коэффициент коагуляции незаряженных частиц, а  $b = \frac{\epsilon^2}{4rkT}$ ;  $\epsilon$  — обозначает здесь величину элементарного заряда,  $r$  — радиус соударяющихся частиц;  $k$  — постоянная Больцмана,  $T$  — абсолютная температура. Мы предположим теперь, что средний заряд частиц достаточно мал:  $\bar{z}^2 \ll \frac{1}{2b}$ . Это значит, что для частиц с радиусом  $r = 0,510^{-4}$  см;  $\sqrt{\bar{z}^2} \ll 4,2$ ;  $r = 0,510^{-3}$ ;  $\sqrt{\bar{z}^2} \ll 13$  и т. д.

Высказанное условие имеет простой смысл. Оно требует, чтобы средняя потенциальная энергия соприкасающихся частиц  $U = \frac{\epsilon \bar{z}^2}{2r}$

была значительно меньше  $kT = \frac{2}{3} E_k^0$ ,  $E_k^0$  — средняя относительная кинетическая энергия частиц. При сделанном допущении выражение  $K(x, z)$  в уравнении (1) можно приближенно записать в виде ряда:

$$K(x, z) = K_0 \left( 1 - bxz + \frac{1}{3} b^2 x^2 z^2 + \dots \right) \quad (3)$$

Второй и третий члены в выражении (3) зависят от радиуса частиц. Мы, однако, предположили, что система в начальном состоянии была изодисперсна, и рассматриваем только начальные стадии коагуляции. Так как  $r$  растет в процессе коагуляции довольно медленно (как корень кубический из числа соединившихся частиц), то при сделанных ограничениях мы можем считать  $r$  постоянным и равным радиусу первичных частиц. Ур-ние (1) при  $K(x, z)$ , определенном выражением (3), принимает вид:

$$\frac{df}{dt} = K_0 \left[ \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} f(x) f(z-x) dx - f(z) \int_{-\infty}^{+\infty} f(x) dx - \frac{b}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} x f(x) (z-x) f(z-x) dx + b z f(z) \int_{-\infty}^{+\infty} x f(x) dx + \dots \right]. \quad (4)$$

Ур-ние (4) легко может быть обращено в дифференциальное уравнение<sup>1)</sup>. Для этого помножим (4) на  $e^{iz}$ , проинтегрируем по  $z$  от  $-\infty$  до  $+\infty$  и обозначим

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f(z) e^{iz} dz = \Phi(\xi), \quad (5)$$

тогда получим:

$$\frac{d\Phi}{dt} = K_0 \left[ \frac{1}{2} \Phi^2(\xi) - \Phi(\xi) \Phi(0) + \frac{b}{2} \Phi_{\xi}^2(\xi) - b \Phi_{\xi}(\xi) \Phi_{\xi}(0) + \dots \right]. \quad (6)$$

<sup>1)</sup> Н. Туницкий, ЖЭТФ, 8, 417, 1938.



Начальные условия будут:

$$\text{при } t=0 \quad \Phi(t=0, \xi) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(t=0, z) e^{iz\xi} dz.$$

Если начальное распределение симметрично:  $f(0, z) = f(0, -z)$ , то последний член в правой части уравнений (4) и (6) равен нулю. Таким образом, уравнение (6) для симметрично заряженной системы упрощается:

$$\frac{d\Phi}{dt} = K_0 \left[ \frac{1}{2} \Phi^2(\xi) - \Phi(\xi) \Phi(0) + \frac{b}{2} \Phi_{\xi\xi}^2(\xi) + \dots \right]. \quad (7)$$

Определив  $\Phi$ , можно перейти опять к функции распределения

$$f(z) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \Phi(\xi) e^{-iz\xi} d\xi. \quad (8)$$

Из уравнения (7) легко найти число частиц, как функцию времени, так как число частиц в  $1 \text{ см}^3$   $n(t) = \Phi(t, \xi=0)$ . Положим в уравнении (7)  $\xi=0$ , мы получим

$$\frac{d\Phi(0)}{dt} = -\frac{1}{2} K_0 \Phi^2(0), \text{ откуда } n = \frac{n_0}{1 + \frac{1}{2} K_0 n_0 t}. \quad (9)$$

Уравнение (9) справедливо при  $\bar{z}^2 \ll \frac{1}{2b}$ .

При сделанных предположениях о малости зарядов, зарядка аэрозоля не влияет на скорость коагуляции.

Теперь легко определить средние значения заряда при коагуляции биполярнозаряженных аэрозолей. Дифференцируя (5), получим

$$\Phi_{\xi}(0) = \int_{-\infty}^{+\infty} izf(z) dz = i\bar{z}n(t), \quad (10)$$

$$\Phi_{\xi\xi}(0) = \int_{-\infty}^{+\infty} -z^2 f(z) dz = -\bar{z}^2 n(t).$$

$\bar{z}$  обозначает здесь среднее значение заряда,  $\bar{z}^2$  — среднее квадратное. Из (6) и (7) следует непосредственно ясный результат, если при  $t=0$  функция распределения симметричная, то  $\Phi_{\xi}(0) = 0$ , т. е.  $\bar{z} = 0$ . Дифференцируя дважды уравнение (7) и полагая  $\xi=0$ , в первом приближении находим

$$\frac{d}{dt} \Phi_{\xi\xi}(0) = +K_0 b \Phi_{\xi\xi}^2(0), \text{ т. е. } \frac{d}{dt} (\bar{z}^2 n) = -K_0 b (\bar{z}^2 n)^2, \quad (11)$$

откуда следует

$$\bar{z}^2 n = \frac{\bar{z}_0^2 n_0}{1 + K_0 b \bar{z}_0^2 n_0 t}, \text{ где } n = \frac{n_0}{1 + \frac{1}{2} K_0 n_0 t}. \quad (12)$$

Второй, более важной характеристикой заряда частиц является среднее значение абсолютной величины заряда, определяемое интегралом  $|\bar{z}| \frac{n}{2} = \int_0^{\infty} z f(z) dz$ . Эта величина в первом приближении также не зависит от характера функции распределения, если только  $f(z) = f(-z)$ . Для вычисления  $|\bar{z}|$  помножим уравнение (4) на  $e^{iz\xi}$  и

проинтегрируем по  $z$  от 0 до  $\infty$ . Тогда для величины  $\Phi(\xi) = \int_0^{\infty} e^{iz\xi} \cdot f(z) dz$  получим дифференциальное уравнение, из которого легко определить  $\Phi_{\xi}(0)$  и, следовательно,  $|\bar{z}|$ . В первом приближении вычисление дает:

$$|\bar{z}| = |\bar{z}_0| \frac{1}{\left[1 + \frac{1}{2} K_0 n_0 t\right]}, \quad (13)$$

т. е.  $|\bar{z}|$  в процессе коагуляции уменьшается.

Мы видим, что  $|\bar{z}|$  не зависит от первой степени величины  $b$ . Функция распределения частиц аэрозоля по зарядам может быть найдена из уравнений (7) и (8).

Москва  
Физико-химический институт  
им. Л. Я. Карпова  
Лаборатория аэрозолей

Поступило в редакцию  
27 февраля 1939 г.

АДСОРБЦИЯ РАДИЯ НА СЕРНОКИСЛОМ СВИНЦЕ<sup>1)</sup>*В. Г. Хлопин и В. И. Кузнецова*

Несмотря на то, что вопросу адсорбции радиоэлементов на кристаллических осадках посвящено большое количество работ<sup>1)</sup>, приведших к установлению нескольких правил адсорбции<sup>2)</sup>, лишь очень незначительная часть их<sup>3)</sup> может быть использована для количественных выводов. Причиной этого является то, что почти все без исключения авторы, исследовавшие явление адсорбции радиоэлементов на кристаллических адсорбентах, работали с недостаточно хорошо охарактеризованными адсорбентами (обычно не вполне чистыми), не учитывали различных видов адсорбции<sup>4)</sup> и при постановке опытов не могли избежать одновременного изменения различных влияющих на величину адсорбции факторов, не поддававшихся количественному учету.

Наиболее простой и хорошо изученной формой адсорбции, механизм которой достаточно хорошо установлен работами Панета, Кольтгоффа и нашими, является без сомнения адсорбция собственных потенциалобразующих ионов, экспериментально изучавшаяся на случае адсорбции радиоактивного изотопа. Следующей по простоте формой адсорбции, весьма сходной по механизму с адсорбцией потенциалобразующих ионов, должна являться, согласно опытам Фервей и Кройта и Кольтгоффа, адсорбция изоморфных ионов, которая в основном должна сводиться к первичной обменной адсорбции, т. е. к кинетическому обмену между собственными ионами адсорбента и изоморфными с ними адсорбирующимися ионами на поверхности кристаллов.

В настоящей работе мы поставили себе задачей изучить явление адсорбции изоморфного с ионами адсорбента иона радиоэлемента на точно охарактеризованном, вполне чистом кристаллическом адсорбенте и установить, насколько хорошо воспроизводятся результаты и не имеют ли места наряду с первичной обменной адсорбцией еще какие-нибудь другие формы адсорбции, например, вторичная гиббсовская адсорбция. В случае наличия последних двух форм адсорбции при постоянной величине поверхности адсорбента величина адсорбции должна была бы зависеть не только от концентрации ионов адсорбента в растворе, но и от величины заряда поверхности адсорбента, т. е. по адсорбции изоморфного иона нельзя было бы в этом случае при изменении заряда поверхности определять величину поверхности кристаллических осадков.

В качестве адсорбента мы выбрали суспензию сернокислого свинца, а в качестве адсорбирующихся ионов ионы радия.

Сернокислый свинец в качестве адсорбента представляет те преимущества, что: 1) он сравнительно легко получается в чистом виде, 2) он трудно растворим, 3) поверхность его может быть точно определена по адсорбции изотопа, 4) ионы свинца поддаются точному и удобному количественному определению в малых кон-

<sup>1)</sup> Извлечение из кандидатской диссертации В. И. Кузнецовой.

центрациях и 5) за величиной заряда поверхности его можно сравнительно удобно следить по величине электрокинетического потенциала, так как для кристаллических осадков такого типа электрокинетический потенциал их изменяется симбатно с величиной их адсорбционного потенциала<sup>5</sup>.

Суспензия сернокислого свинца, а не сухой порошок последнего, как это делал Кольтгофф, была выбрана нами для того, чтобы избежать вторичных процессов, которые всегда имеют место при растворении или смачивании осадка и так или иначе изменяют характер его поверхности. Наконец, радий в качестве адсорбирующегося иона выбран потому, что: 1) сернокислый радий изоморфен с сернокислым свинцом и 2) радий легко и точно количественно определяется в ничтожных концентрациях. Адсорбция радия на сернокислом свинце количественно изучалась до нас при различных температурах Имре<sup>6</sup>, однако ввиду недостаточной охарактеризованности употреблявшегося им  $PbSO_4$  полученные им данные не могли быть использованы для наших целей и привели его к неправильным заключениям о механизме адсорбции.

### Методика эксперимента

**Приготовление адсорбента.** Суспензия сернокислого свинца готовилась путем осаждения раствора азотнокислого свинца при постоянном механическом перемешивании эквивалентным количеством сернокислого магния. На отмывание суспензии от посторонних ей ионов было обращено особое внимание. Отмывание производилось сначала декантацией дважды перегнанной в кварцевом перегонном аппарате водой до постоянной электропроводности раствора  $PbSO_4$ , затем электродиализом, соединенным с декантацией, в приборе с марлиновыми перегородками до полного исчезновения микрореакции на ионы  $NO_3^-$  и  $Mg^{++}$  в суспензии и до постоянного значения электропроводности насыщенного раствора суспензии и постоянного значения ее электрокинетического потенциала, определяемого по методу электроосмоса в несколько измененном приборе Ланге и Грэна<sup>7</sup>. Обе величины не должны изменяться и не изменялись действительно при хранении суспензии под ее насыщенным раствором во все время работы, т. е. в нашем случае около 1 $\frac{1}{2}$  лет. В течение тех же 1 $\frac{1}{2}$  лет мы следили и за величиной поверхности суспензии, определяя ее по методу адсорбции Ra, причем оказалось, в полном согласии с данными, полученными одним из нас с М. С. Меркуловой<sup>8</sup>, что величина эта во все время хранения суспензии остается постоянной. Значения удельной электропроводности насыщенного раствора совершенно чистой суспензии  $PbSO_4$   $K_{18^\circ} = 3,9 \cdot 10^{-5}$ , а значение ее электрокинетического потенциала  $+ 16,0 \pm 1,0$  mV.

Таким образом, очищенная суспензия не содержит никаких посторонних адсорбированных ионов, кроме собственных ионов решетки и ионов водорода.

**Методика работы и анализа<sup>1)</sup>.** Опыты по адсорбции проводились нами в специальных стеклянных цилиндрах емкостью в 50 см<sup>3</sup> с притертыми пробками и с делениями на 1 см<sup>3</sup>. Перед опытами цилиндры тщательно мылись, пропаривались и споласкивались насыщенным раствором суспензии. Для опытов бралось всегда одно и то же количество суспензии — 10 или 20 см<sup>3</sup> — и доводилось насыщенным раствором суспензии, содержащим радий, до 50 см<sup>3</sup>. Адсорбция проводилась при энергичном встряхивании в течение 30 мин.<sup>8</sup>, после чего давали раствору отстояться в течение одного часа и для анализа на радий и, если нужно, свинец, отбрасывали пробы по 10 см<sup>3</sup> прозрачного раствора. Кислотность определялась титрованием щелочью в присутствии фенолфталеина. Радий определялся по методу эманации, Старика и Смагиной<sup>9</sup>, точность та же, что и для радия.

Прежде чем проводить непосредственно измерение адсорбции радия на сернокислом свинце в зависимости от заряда поверхности, был поставлен целый ряд предварительных опытов, имевших целью проверить степень воспроизводимости результатов, величину адсорбции радия из насыщенного раствора  $PbSO_4$  стеклом в отсутствие адсорбента, зависимость величины адсорбции от количества твердой фазы и зависимость ее от концентрации радия в растворе.

Предварительные опыты показали, что адсорбция радия на стекле в пределах ошибки опыта не происходит и что процент адсорбции не зависит от концентрации радия в растворе. Кроме того, была установлена хорошая воспроизводимость

<sup>1)</sup> Подробности см. в диссертации В. И. Кузнецовой, печатается в Трудах Радиевого института.

результатов при условии, что для всех опытов используется один и тот же насыщенный раствор  $PbSO_4$ . Указанные выше результаты предварительных опытов сведены нами в табл. 1 и 2.

Таблица 1

Количество Ra в растворе, г	% адсорбции	
	I серия	II серия
$6,5 \cdot 10^{-12}$	37,5	36,5
$6,6 \cdot 10^{-11}$	36,0	36,4
$2,5 \cdot 10^{-10}$	38,3	38,0
$5,0 \cdot 10^{-10}$	40,0	37,6
Средний % адсорбции . . . .	$38,0 \pm 2,0$	$37,2 \pm 0,8$
Средняя по обеим сериям . .	37,6	

Таблица 2

Количество $PbSO_4$ , г	Среднее значение для $PbSO_4$ , г	% адсорбиро- ванного Ra	Среднее зна- чение % адсорбции Ra				
0,0286 0,0286 0,0298 0,0296	$0,0291 \pm 0,0005$	20,1 21,5 22,7 23,4	$22,0 \pm 1,0$				
0,0590 0,0590 0,0593 0,0588		$0,0591 \pm 0,0003$		38,9 36,1 35,3 36,0	$36,5 \pm 1,1$		
0,1228 0,1228 0,1230 0,1232				$0,1229 \pm 0,0001$		52,8 53,4 51,1 50,2	$51,9 \pm 1,1$

Данные табл. 1 показывают, что результаты адсорбционных опытов воспроизводятся с точностью до  $\pm 2,0\%$ , а процент адсорбции не зависит от количества радия в растворе, т. е. мы работаем на прямолинейном участке кривой адсорбции.

Рассчитанные величины поверхности адсорбента во всех трех сериях опытов, приведенных в табл. 2, по формуле  $x = m \frac{p}{c}$  (где  $x$  — искомая поверхность, выраженная в произвольных единицах,  $m$  — количество свинца в растворе в г, равное  $1,55 \cdot 10^{-3}$  г,  $p$  — количество адсорбированного Ra в процентах и  $c$  — количество Ra, оставшееся в растворе), приведены в табл. 3.

Таблица 3

Количество $PbSO_4$ , г	Величина по- верхности $x$
0,03	$4,35 \cdot 10^{-4}$
0,06	$8,90 \cdot 10^{-4}$
0,12	$1,68 \cdot 10^{-3}$

Данные табл. 3 показывают, что величина поверхности адсорбента меняется прямо пропорционально его весу. Результаты, приведенные в табл. 2 и 3, представлены на рис. 1.

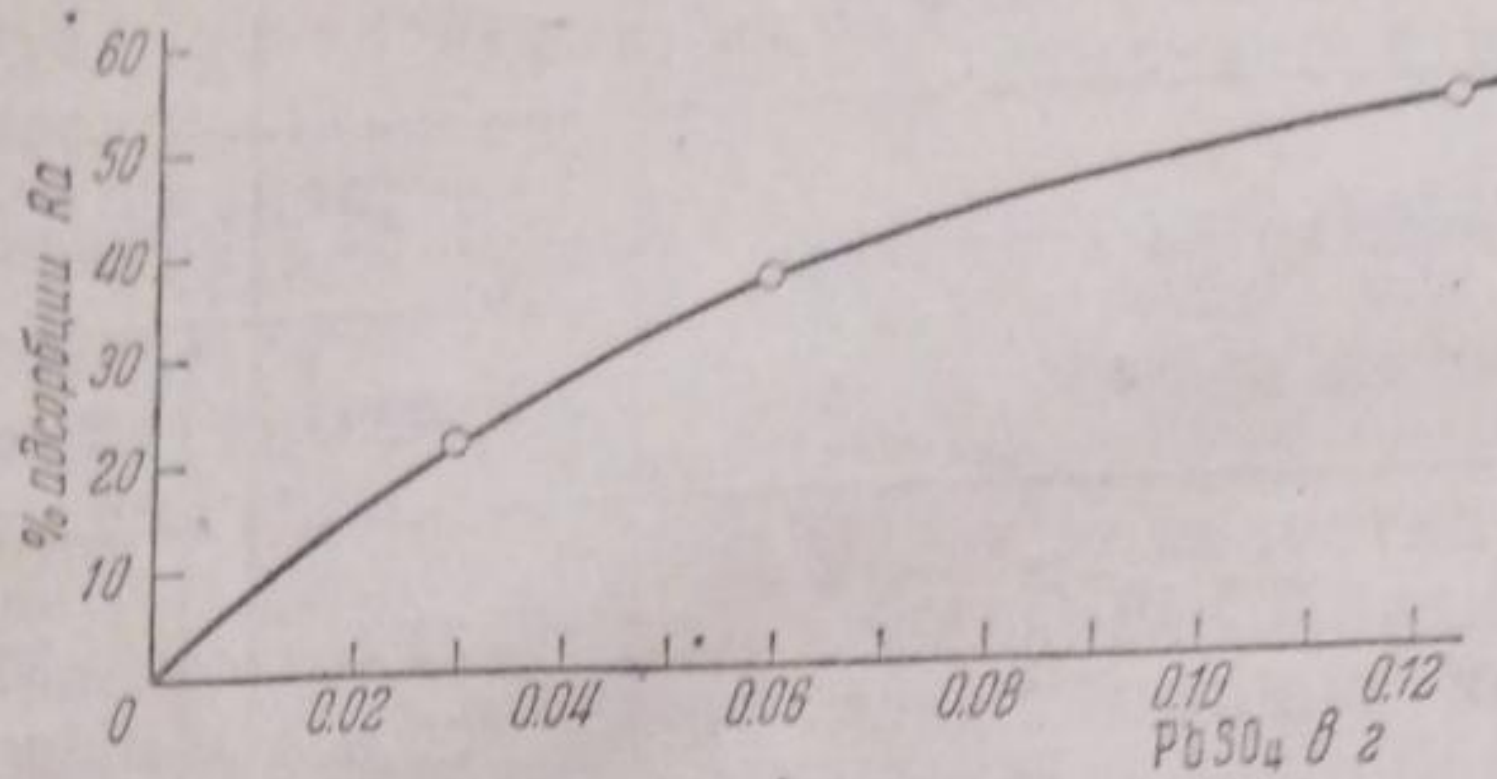


Рис. 1

После этих предварительных опытов мы перешли к основной части нашей работы — изучению зависимости величины адсорбции радия от заряда поверхности адсорбента. Заряд поверхности PbSO<sub>4</sub> нами изменялся путем прибавки небольших количеств ионов SO<sub>4</sub><sup>''</sup> или Pb<sup>..</sup> к раствору и за его изменением следили по величине электрокинетического потенциала. Так как добавка некоторого количества ионов SO<sub>4</sub><sup>''</sup> и Pb<sup>..</sup> к раствору, помимо изменения заряда поверхности изменяла и величину растворимости PbSO<sub>4</sub>, а следовательно, при этом изменялась и концентрация ионов в растворе, то это изменение каждый раз экспериментально определялось и учитывалось. Полученные результаты приведены в табл. 4, 5, 6 и 7.

Таблица 4

		Величина ζ-потенциала	Среднее зна- чение
0,0		—	+ 16,0 ± 1
Концентрация H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 1N	0,00025	+ 14,1	+ 13,7 ± 0,6
		+ 14,5	
		+ 13,4	
		+ 13,3	
0,0005	+ 13,4	+ 12,1 ± 0,1	
	+ 12,2		
	+ 12,1		
0,0009	+ 12,1	+ 10,4 ± 0,3	
	+ 10,5		
	+ 10,5		
Концентрация Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> в молях	0,0012	+ 10,2	+ 9,6 ± 0,4
		+ 10,3	
		+ 9,6	
		+ 10,0	
		+ 9,2	
0,00027	+ 9,4	+ 31,0 ± 0,5	
	+ 31,0		
	+ 30,2		
0,00054	+ 31,4	+ 33,7 ± 0,4	
	+ 33,3		
0,00107	+ 34,1	+ 37,8 ± 0,1	
	+ 37,7		
		+ 37,9	

Таблица 5  
Нивеска адсорбента — 0,060 г

Концентрация $H_2SO_4$ или $Pb(NO_3)_2$	% адсорбированного Ra	Среднее значение % адсорбции	Ошибка в %
0,00025 N $H_2SO_4$	64,0	64,0 ± 0,8	± 1,3
	62,5		
	65,6		
	63,9		
0,0005 N $H_2SO_4$	69,8	72,0 ± 2,0	± 2,8
	70,4		
	71,1		
	70,0		
	74,8		
0,0009 N $H_2SO_4$	77,6	77,8 ± 0,8	± 1,0
	76,9		
	78,9		
0,0012 N $H_2SO_4$	79,0	80,3 ± 0,6	± 1,0
	80,0		
	82,0		
0,00027 моля $Pb(NO_3)_2$	27,1	28,0 ± 1,0	± 3,6
	28,8		
0,00054 моля $Pb(NO_3)_2$	19,3	21,1 ± 1,8	± 8,6
	22,9		
0,00107 моля $Pb(NO_3)_2$	11,9	14,7 ± 1,8	± 12,2
	17,1		
	15,0		

Таблица 6<sup>1)</sup>

Величина $\zeta$ -потенциала в mV	% адсорбированного Ra
+ 9,6	80,3
+10,4	77,8
+12,1	72,0
+13,7	64,0
+16,0	37,5
+31,0	28,0
+33,7	21,1
+37,8	14,7

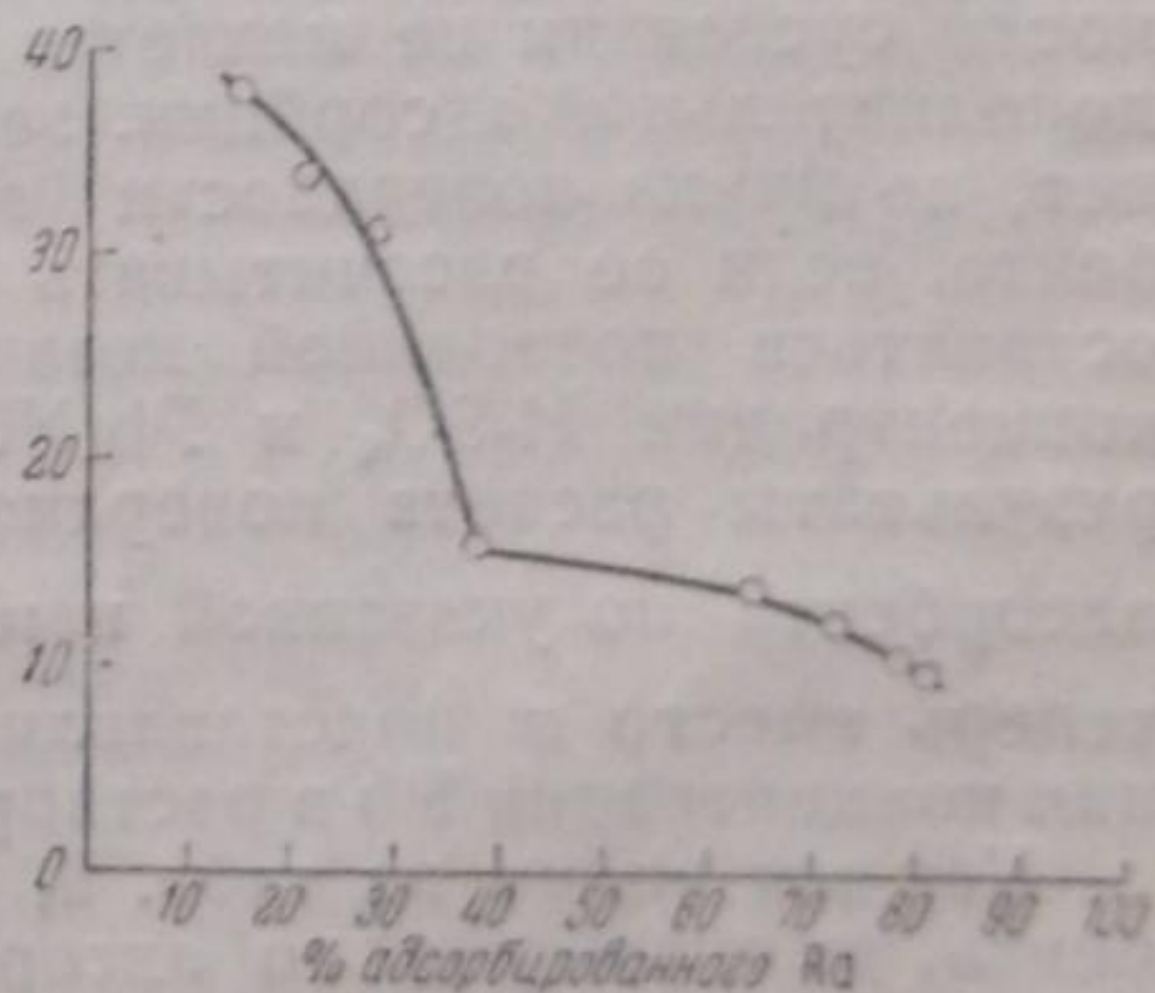


Рис. 2. На оси ординат — величина  $\zeta$ -потенциала в mV

Данные табл. 6 представлены графически на рис. 2. Из этого графика видно, что хотя процент адсорбции и меняется с величиной  $\zeta$ -потенциала, однако эта зависимость имеет совсем другой характер, чем зависимость, которая имеет место в случае вторичной адсорбции.

<sup>1)</sup> Поправка на изменение % адсорбции в зависимости от концентрации ионов Pb в растворе не вводится.

Таблица 7  
 Растворимость  $PbSO_4$  в зависимости от концентрации  
 $H_2SO_4$  в растворе при  $15^\circ \pm 1,5^\circ$

Концентрация $H_2SO_4$ $N$	Количество Pb в г в 1 см <sup>3</sup> рас- твора $\cdot 10^{-5}$	Среднее зна- чение $\cdot 10^{-5}$
0,00 (насыщенный раствор)	2,9 3,1 3,1 3,1 3,1	$3,1 \pm 0,1$
0,00025	1,82 1,77 1,70 1,72 1,70	$1,75 \pm 0,03$
0,0005	1,28 1,25	$1,27 \pm 0,01$
0,0009	0,97 0,95	$0,96 \pm 0,01$
0,0012	0,85 0,89 0,85 0,89	$0,87 \pm 0,02$

Для того чтобы внести поправку на изменение адсорбции, вызываемое изменением концентрации ионов Pb в растворе, и выявить в чистом виде то изменение адсорбции, которое обусловлено только изменением заряда поверхности, можно поступить следующим образом. Так как нами экспериментально доказано, что величина поверхности суспензии не меняется во все время опытов, то, если никакой дополнительной адсорбции, зависящей только от заряда поверхности, нет, величина поверхности взятой нами для опытов навески адсорбента, если ее рассчитывать по величине адсорбции радия, должна оставаться постоянной независимо от заряда поверхности, т. е. концентрации  $H_2SO_4$  и  $Pb(NO_3)_2$  в растворе. В табл. 8 приведены результаты расчета поверхности взятой нами для опытов навески адсорбента по указанной нами выше формуле  $x = m \frac{P}{c}$ , в которую

теперь вместо  $m$  подставлялись найденные экспериментально значения концентрации Pb в растворе при различных концентрациях  $H_2SO_4$ .

Как мы видим из табл. 8, величина поверхности навески адсорбента, вычисленная по адсорбции радия, остается во всех случаях в пределах ошибки опытов величиной постоянной независимо от заряда поверхности, показывая во всех случаях величину несколько большую, чем для той же навески в растворе, не содержащем избыточных ионов  $SO_4^{--}$  или  $Pb^{++}$ . Причину этого явления следует искать в том, что именно при прибавлении первых количеств избыточных ионов  $SO_4^{--}$  или  $Pb^{++}$  к раствору происходит наиболее резкое снижение растворимости  $PbSO_4$ , сопровождающееся трудно устранимым, ничтожным дополнительным выпадением твердой фазы из раствора, причем с этой дополнительно выделившейся твердой фазой изоморфно сокристаллизуется и Ra; коэффициент кристаллизации для него очень велик, — около 15. Это дополнительно выделяющееся количество  $PbSO_4$  настолько незначительно, порядка  $1 \cdot 10^{-3}$  г,



что не изменяет сколько-либо заметно величину поверхности адсорбента, но уводит с собой из раствора такое количество радия (порядка  $1,6 \cdot 10^{-8} \text{ г}$ ), что при расчете поверхности по величине адсорбции Ra происходит кажущееся увеличение поверхности почти в 2 раза. При дальнейшем увеличении концентрации ионов  $\text{SO}_4^{2-}$  и  $\text{Pb}^{2+}$  в растворе даже кажущееся «увеличение» поверхности не имеет места, так как дополнительного выделения твердой фазы во время опыта не происходит.

То же самое, что нами дано в табл. 8, можно представить и иначе, а именно, поместив наряду с экспериментально найденными значениями адсорбции Ra те значения, которые мы должны были бы получить для того, чтобы величина поверхности адсорбента действительно оставалась постоянной во все время опытов.

Таблица 8

Таблица 9<sup>1)</sup>

		Величина поверхн. адсорбента, рассчитанного по % адсорбции $\cdot 10^{-5}$	Заряд поверхности, mV	Эксперимент. найденный % адсорбции Ra	Вычисленное значение % адсорбции	Отклонение в %
Концентрация $\text{H}_2\text{SO}_4, N$	0,0	$1,9 \pm 0,2$	+ 9,6	80,3	79,0	1,6
	0,00025		+10,4	77,8	77,2	0,8
	0,0005		+12,1	72,0	71,8	0,3
	0,0009		+13,7	64,0	65,0	1,6
	0,0012		+16,0	37,5	51,0	37
			+31,0	28,0	35,0	25
Концентрация $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ в молях	0,00027	2,84	+33,7	21,1	21,5	1,9
	0,00054	3,1	+37,8	14,7	13,0	11,6
	0,00107	$3,7 \pm 0,7$				

Если мы сравним данные табл. 9 с данными табл. 5, то мы увидим, что вычисленные значения адсорбции Ra во всех случаях, кроме двух, совпадают в пределах ошибки опыта с найденными экспериментально,

т. е. во всех случаях, кроме двух, адсорбция не зависит от заряда поверхности.

Нам остается только показать, что даваемое нами объяснение кажущейся зависимости процента адсорбции от заряда поверхности в обоих наблюдающихся случаях правильно.

Данные табл. 10 показывают, как сильно сказывается на величине адсорбции процесс выпадения твердой фазы, если не принимать специальных мер к его устранению.

Из таблицы видно, что если не принимать специальных мер против дополнительного выделения твердой фазы, заключающихся в предварительном взбалтывании насыщенного раствора  $\text{PbSO}_4$  после добавки  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  с избытком твердой фазы в течение 30 мин. до прибавления к раствору радия, то вместо ожидаемого уменьшения адсорбции наблюдается сначала увеличение процента адсорбции Ra

Таблица 10  
Навеска  $\text{PbSO}_4 - 0,060 \text{ г}$

Количество $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ в $1 \text{ см}^3 0,1 N$ раствора на $50 \text{ см}^3$	% адсорбированного Ra
0,0	37,5
0,1	78,0
0,2	70,0
0,5	62,0
1,0	40,0

<sup>1)</sup> Экспериментально найденные значения адсорбции Ra на  $\text{PbSO}_4$  и вычисленные, исходя из предположения, что величина поверхности навески  $\text{PbSO}_4$  остается постоянной во все время опыта и равной  $3,25 \cdot 10^{-5}$  условных единиц.

от прибавления избытка ионов  $Pb^{2+}$  к раствору, которое можно объяснить только дополнительным выделением твердой фазы. При наших окончательных опытах по определению зависимости процента адсорбции от заряда поверхности мы каждый раз после добавления избытка  $SO_4^{2-}$  или  $Pb^{2+}$ -ионов к насыщенному раствору  $PbSO_4$  взбалтывали его на механической болталке в течение 30 мин. с избытком твердой фазы перед тем, как добавлять к нему  $Ra$ , однако, повидимому, это время взбалтывания являлось не вполне достаточным в самом начале при первом добавлении избытка ионов  $SO_4^{2-}$ , чтобы вполне избежать выделения дополнительного осадка  $PbSO_4$  во время самого опыта, чем и объясняется несколько повышенный процент адсорбции  $Ra$  в первых двух случаях по обе стороны от эквивалентной точки.

Неверные результаты при изучении адсорбции на кристаллических суспензиях легко могут получиться не только вследствие дополнительного выделения твердой фазы в силу изменения условий растворимости адсорбента, но и в силу быстрого течения процессов перекристаллизации адсорбента, вследствие появления в рас-

Таблица 11  
Изменение процента адсорбции в зависимости от кислотности раствора.  
Навеска  $PbSO_4 = 0,060$  г; время адсорбции 30 мин.

Концентрация $HNO_3$ $N$	% адсорбированного $Ra$
0,0 (насыщенный водный раствор)	37,5
0,01	96,2
0,02	96,2
0,03	96,5
0,04	96,6

адсорбента ионов, только действие это менее сильно выражено, чем в случае ионов водорода.

творе посторонних ионов, особенно ионов водорода. Как велика может быть ошибка, вызываемая этим вторичным явлением, видно из данных табл. 11.

Данные таблицы показывают, что навески адсорбента в  $0,01 N$  азотной кислоты успевают практически нацело перекристаллизироваться за время опыта — 30 мин., чем и объясняется вместо уменьшения процента адсорбции радия, которого мы могли бы ожидать, почти полное выделение  $Ra$  из раствора в твердую фазу. В том же направлении действует и добавка других посторонних решетке

### Выводы

1. Для получения хорошо воспроизводимых результатов при изучении адсорбции изоморфных ионов на кристаллических осадках в качестве адсорбента необходимо пользоваться тщательно очищенными декантацией и электродиализом и хорошо перекристаллизованными суспензиями.

2. Пригодная для адсорбционных опытов суспензия должна обладать постоянными, не изменяющимися во все время значениями удельной электропроводности насыщенного раствора и  $\zeta$ -потенциала, а также неизменной величиной поверхности. Значения электропроводности и  $\zeta$ -потенциала не должны меняться при дальнейшей очистке суспензии электродиализом и декантацией.

3. При постановке адсорбционных опытов всегда необходимо следить за величиной растворимости адсорбента, чтобы быть уверенным в отсутствии процессов перекристаллизации и в отсутствии выпадения дополнительной твердой фазы при уменьшении растворимости адсорбента.

4. Быстрое течение процессов перекристаллизации в присутствии небольших количеств посторонних ионов ( $H^+$ ,  $NO_3^-$ ) делает

излишним мало вероятное допущение о быстро совершающемся процессе диффузии изоморфного иона внутрь кристалла (Фервей) и объясняет необычайную медленность, с какой устанавливалось адсорбционное равновесие в опытах Имре.

5. Адсорбция изоморфных ионов сводится исключительно к первичной обменной адсорбции, т. е. к кинетическому обмену с ионами поверхности.

6. Кроме первичной обменной адсорбции, при адсорбции изоморфных ионов никакие другие виды адсорбции, которые зависели бы от заряда поверхности в пределах ошибки опыта, не имеют места.

7. Можно считать экспериментально обоснованным введение коэффициента фракционирования  $D$  в формулу Панета при определении поверхности кристаллических суспензий по адсорбции изоморфного иона, как это предложено В. Г. Хлопиным.

8. Определение поверхности кристаллических осадков по Панету можно производить в присутствии посторонних ионов, не изоморфных с ионами решетки адсорбента ( $H^+$ ,  $NO_3^-$ ), учитывая изменение растворимости адсорбента.

Ленинград  
Радиевый институт

Поступило в редакцию  
17 января 1939 г.

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Fajans u. Beer, Ber., 46, 3486, 1913; Horowitz u. Paneth, Mitteilungen aus dem Institut f. Radiumforschung, 1914, № 63; Paneth, ibid., № 74, 1914; Fajans u. Richter, Ber., 48, 700, 1915; Fajans u. Beckerath, Z. physik. Chem., 97, 487, 1921; O. Hahn, Ber., 59, 2017, 1926; Naturwissenschaften, 50/51, 1926; O. Hahn u. L. Imre, Z. physik. Chem., A 144, 3/4, 1929; L. Imre, Z. anorg. Chem., 43, 875, 1930; Z. physik. Chem., 153, 1/2 u. 3/4, 1931, 171, 1934; Paneth u. Vorwerk, Z. physik. Chem., 101, 445, 480, 1922; Fajans u. Erdey-Gruz, Z. physik. Chem., 158, 97, 1931; King u. Grune, J. Phys. Chem., 37, 1933; Kruyt u. van der Willigen, Z. physik. Chem., A 139, 53, 1928; Kolthoff u. Rosenblum, J. Am. Chem. Soc., 55, 851, 2656, 1933.
2. Horowitz u. Paneth, Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung, 1914; Fajans u. Richter, Ber., 48, 700, 1915; O. Hahn, Ber., 59, 2014, 1926; Fajans u. Erdey-Gruz, Z. physik. Chem., 158, 97, 1932.
3. Fajans u. Erdey-Gruz, l. c.; Kruyt, l. c.; King u. Grune, l. c.; Kolthoff u. Rosenblum, l. c.
4. Verwey, Chem. Rev., 16, 263, 1935; Успехи химии, 4, 1194, 1935; A. Ratner, Acta Physicochimica URSS, 4, 1936 и его же, Acta Physicochimica URSS (в печати).
5. Kruyt, l. c.
6. L. Imre, Z. physik. Chem., 153, 127, 138, 1931.
7. Lange u. Grane, Z. physik. Chem., 141, 1929.
8. Хлопин и Меркулова, Журнал физич. химии, 13, 1282, 1939.
9. Старик, Смагина и Верещагин, Работы Раднохимической лаборатории ЦНИГРИ. Материалы Центр. научно-исслед. геолого-разведочн. института, Геохимия, 2, 1937.