

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ, СОПРОВОЖДАЮЩИЕ ЗАМЕРЗАНИЕ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

В опубликованной в 1950 г. работе Воркман и Рейнольдс¹ сообщают об открытии нового электрического эффекта, который наблюдается во время замерзания некоторых разбавленных водных растворов.

Сущность этого явления заключается в следующем.

Если водный раствор, содержащий небольшое количество (10^{-3} – 10^{-6} нормальной концентрации) некоторых веществ, находится в процессе упорядоченного, «одностороннего» затвердевания, т. е. если отвод тепла производится с одной стороны и граница образующегося при замерзании льда передвигается параллельно самой себе, то между жидкой и твердой фазой образуется значительная разность потенциалов, достигающая для некоторых растворов десятков и даже сотен вольт.

Этот эффект существенно связан с процессом замерзания. Он появляется одновременно с началом замерзания и исчезает, когда замерзание прекращается.

При плавлении разность потенциалов на границе не обнаруживается.

Возникающие разность потенциалов и электрический заряд в широких пределах не зависят от скорости замерзания.

В работе исследовалось 43 разных раствора различной концентрации. Показано, что знак и величина разности потенциалов, а также количество электричества, выделяющееся во время замерзания, зависят от рода растворяемого вещества и от концентрации раствора.

В таблице приведены некоторые из результатов, сообщаемых авторами.

Как видно из таблицы, наибольшая разность потенциалов, достигающая 230 вольт, возникает при замерзании раствора, содержащего $3 \cdot 10^{-5}$ нормальной концентрации NH_4OH .

Обнаруженный эффект наиболее сильно проявляется, когда в растворе присутствуют ионы аммония или фтора. Это объясняется, по мнению авторов, тем, что указанные ионы сильно электроотрицательны, а также тем, что ион аммония изоморфичен с водородным ионом, а ион фтора обладает структурным сходством с гидроксильным ионом.

Растворяемое вещество	Концентрация в долях нормальной концентрации	Потенциал воды относительно льда в вольтах	Заряд в CGSE, выделяющийся при замерзании 1 см ³
NaF	$20 \cdot 10^{-6}$	+ 21	530 000
NaCl	$100 \cdot 10^{-6}$	+ 30	92 000
CsF	$30 \cdot 10^{-6}$	+ 34	440 000
NH_4Cl	$70 \cdot 10^{-6}$	-105	104 000
NH_4OH	$30 \cdot 10^{-6}$	-232	260 000
NH_4NO_3	$30 \cdot 10^{-6}$	-185	83 000
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	$60 \cdot 10^{-6}$	+ 75	12 500
CaCO_3	$50 \cdot 10^{-6}$	+ 20	9 000

Образованный вследствие такого упорядоченного замерзания раствора лёд является полупроводником и обладает выпрямляющими свойствами в направлении замерзания. В направлении, перпендикулярном к направлению замерзания, выпрямляющего действия не обнаружено.

Авторы считают, что установленное ими явление связано главным образом со структурными изменениями, сопровождающими замерзание. (Некоторые авторы указывают, что во время изменения состояния воды разрывается до 15% водородных связей.) Поэтому можно ожидать, что этот эффект должен наблюдаться для всех тех веществ, у которых происходит сильное изменение связей при переходе от жидкого состояния к твёрдому. Таким веществом является, например, салол. И действительно, для салола, находящегося в процессе упорядоченного затвердевания, наблюдалась разность потенциалов между жидкой и твёрдой фазой в 45 вольт, причём жидкая фаза была заряжена отрицательно по отношению к твёрдой.

Существование электрического эффекта, сопровождающего замерзание разбавленных водных растворов, было подтверждено в работе².

Рибейро³ сообщает об открытии аналогичного эффекта, названного им «термодиелектрическим». Он обнаружил, что если конденсатор содержит твёрдую и жидкую фазу одного и того же вещества, причём граница раздела фаз параллельна пластинам конденсатора, то при плавлении

или затвердевании вещества образуется небольшой электрический ток. Это наблюдалось на различных восках, сере, нафталине и ионных растворах.

Открытый эффект Воркман и Рейнольдс¹ пытаются применить для объяснения возникновения электрических зарядов в облаках, вызывающих атмосферные грозовые разряды. Они полагают, что капельки воды, находящиеся в облаке, попадая на ледяные шарики (градинки), частично замерзают на их поверхности и согласно описанным выше опытам заряжаются отрицательно; остальная часть капельки воды, на которой остался положительный заряд, поднимается вверх. Вследствие этого верхняя часть облака получает положительный заряд, а нижняя — отрицательный.

В этой же работе указывается на возможность применения открытого эффекта для целей химического анализа. Измерение разности потенциалов в процессе замерзания можно использовать для определения примесей в количестве до $10^{-7} \div 10^{-8}$ грамма.

В. С.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. E. J. Workman, S. E. Reynolds, Phys. Rev. 78, 254 (1950).
2. V. J. Schaeffer, Phys. Rev. 77, 721 (1950).
3. J. C. Riberio, Anals. Acad. Brasil. Ciencias 22, 325 (1950).