

АДСОРБЦИОННЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРОВ НЕОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ

Б. С. Гуренков

Советские электрохимики первыми обратились к систематическому изучению разностей потенциалов на свободной поверхности растворов. Сопоставляя электрические измерения с вычислениями адсорбции растворенного вещества по Гиббсу, А. Н. Фрумкин и его сотрудники [1] установили ряд закономерностей, проливающих свет как на строение поверхностных слоев, так и на структуру отдельных молекул.

Особого внимания заслуживает наблюдаемый во многих случаях параллелизм между потенциалами на границе раствор/газ и адсорбционными потенциалами на границе между раствором и ртутью, которые могут быть определены из сдвига максимума электрокапиллярных кривых при переходе от поверхностно-неактивных к поверхностно-активным растворам [2].

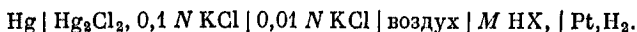
Однако упомянутое сходство адсорбционных потенциалов на границах раствор/газ и раствор/металл, вообще говоря, не переходит в количественное совпадение. Переход от соприкосновения с газообразной к соприкосновению с металлической фазой в ряде случаев приводит к существенным изменениям величины адсорбционного потенциала. Для количественного сопоставления значений этих потенциалов в случае концентрированных растворов электролитов целесообразно использовать зависимость величины адсорбционного потенциала ψ от логарифма средней активности $\lg a_{\pm}$ (или, при не слишком высоких концентрациях, логарифма концентрации $\lg c$) ионов в растворе. Определение углового коэффициента $d\psi/d \lg a_{\pm}$, как впервые показали О. А. Есин и Б. Ф. Марков [3], является к тому же удобным методом количественной проверки справедливости теории двойного электрического слоя. Проверка эта показала неполноту теории Штерна и необходимость учета точечной природы иона [4].

В настоящей работе были измерены адсорбционные потенциалы растворов соляной, бромистоводородной и серной кислот на их свободной поверхности и на поверхности раздела с ртутью.

МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ

Для измерения скачков потенциалов на границе растворов с воздухом был использован метод вертикальной струи [5]. Сущность метода и схема установки поясняются рис. 1. Из резервуара, не показанного на рис. 1, по длинной трубке 1, которая заканчивалась капилляром, поступал 0,01 N KCl. В дальнейшем этот раствор будет называться стандартным. Силошная струя стандартного раствора разбивалась на мельчайшие капли на некотором расстоянии от конца капилляра. Благодаря этому достигалось непрерывное обновление поверхности струи, удаление с этой поверхности посторонних электростатических зарядов и постоянство разности потенциалов на границе между стандартным раствором и воздухом. По выходе из капилляра жидкость проходила по оси стеклянной цилиндрической трубки 2, впаянной в дно чашечки 3. Исследуемый раствор кислоты поступал из воронки 4 в чашечку 3, наполняя ее до выступающего конца впаянной полой трубки 2 и стекая по стенкам последней. В результате поверхность исследуемого раствора также обновлялась, и скачок потенциала на этой поверхности принимал устойчивое значение. Стандартный раствор через промежуточную склянку 5 соединялся с децинормальным каломельным электродом 6, а последний — с одним из бинантов электрометра (не показанного на рис. 1), другой же бинант отводился к земле.

Исследуемый раствор кислоты НХ с содержанием M молей на 1 кг H_2O соединялся с водородным электродом 7 в том же растворе. Таким образом составлялась следующая цепь:



(1)

В случае опытов с концентрированными растворами галоидоводородных кислот, особенно HCl , обладающих заметной упругостью паров кислоты, можно было опасаться растворения паров кислоты в поверхностном слое струи стандартного раствора и изменения поверхностного скачка потенциала. Для проверки этого предположения были проведены контрольные опыты, в которых раствор $0,01 \text{ N KCl}$ заменялся на $0,1 \text{ N}$ или $0,5 \text{ N KOH}$. В щелочном растворе попадание небольших количеств HCl могло вызвать лишь появление следов KCl , практически не оказывающих влияния на поверхностный скачок потенциала. Опыты эти, однако, привели к тем же значениям поверхностных скачков потенциала на границе раствор/воздух, что и опыты, в которых использовался нейтральный раствор $0,01 \text{ N KCl}$. Таким образом попадание паров галоидоводородных кислот не влияло на поверхностный скачок потенциала стандартного раствора.

Вся установка подвергалась надлежащей электростатической защите. Измерения производились при температуре $25 \pm 1^\circ \text{C}$. Чувствительность электрометра составляла $0,3 \text{ mV}$ на 1 мм шкалы.

Адсорбционные потенциалы кислот на поверхности раздела со ртутью рассчитывались из потенциала электрокапиллярного максимума. В основу электрокапиллярных измерений был положен метод Гуи (рис. 2). Капилляр 1 капиллярного электрометра, не изображенного на рисунке, снабженный шлифом, вставлялся в ячейку 2. Два остальных шлифа этой ячейки служили для соединения посредством стеклянных мостиков, наполненных тем же раствором, с двумя меньшими ячейками 3 и 4. В ячейке 3 помещался водородный электрод. Электрод из гладкой платины в ячейке 4 являлся анодом при электролитической очистке исследуемого раствора в ячейке 1. При этом поверхность ртути на дне ячейки 2 подвергалась катодной поляризации через впаянную проволочку 5. Отвод 6 присоединялся к электролизеру для очистки раствора от следов кислорода пропусканием водорода.

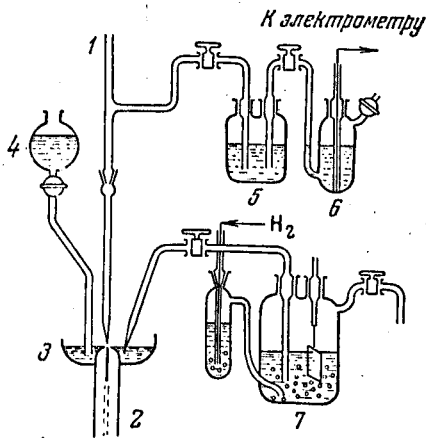


Рис. 1. Схема установки для измерения адсорбционных потенциалов на границе раствор/газ

За недостатком достаточно подробных и сходящихся данных в литературе по поверхностному натяжению соляной кислоты σ были выполнены измерения последнего в области концентраций от $2,37$ до $15,4 \text{ M}$ по

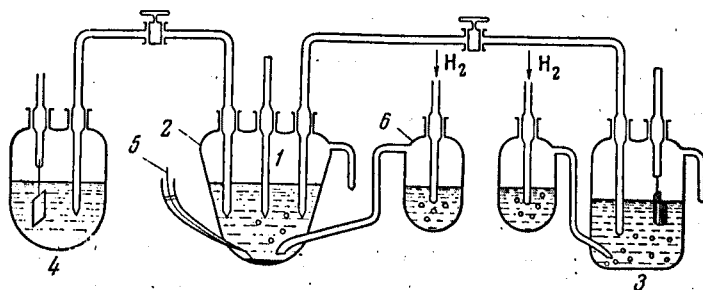


Рис. 2. Электролитическая ячейка для электрокапиллярных измерений

методу наибольшего давления газовых пузырьков. Измерения производились на приборе П. А. Ребиндера с горизонтальным манометром. Жидкостью сравнения служила дважды перегнанная вода. Температура 25°C поддерживалась водяным термостатом. Полученные данные собраны в табл. 1.

Таблица 1

Поверхностное натяжение σ на границе раствор HCl | воздух
при 25° С

М (моли HCl на 1000 г H_2O)	σ дин.см	М (моли HCl на 1000 г H_2O)	σ дин.см
0	72,00	8,20	69,40
2,37	71,54	9,95	69,15
3,34	71,20	11,51	68,99
4,75	70,60	13,20	68,64
6,90	69,84	15,40	68,14

Применявшиеся кислоты очищались двукратной перегонкой под пониженным давлением. Растворы соляной кислоты с концентрацией выше 8 М готовились насыщением 20% кислоты газообразным хлористым водородом. Последний готовился разложением серной кислотой дважды перекристаллизованного и прокаленного при 700° С хлористого калия.

Ртуть для электрокапиллярных измерений тщательно очищалась обычными методами и дважды перегонялась в вакууме.

ВЫЧИСЛЕНИЕ АДсорбЦИОННЫХ ПОТЕНЦИАЛОВ

Чтобы выделить интересующие нас адсорбционные скачки потенциалов на границе с воздухом из результатов измерений цепи (I), измерялась разность потенциалов на концах аналогичной цепи в случае 0,01 N HCl . Комбинируя результаты этих измерений, получаем разность потенциалов на концах цепи:

$$\text{Pt, H}_2 | 0,01 \text{ N HCl, | воздух | M.NH}_4\text{X, | H}_2, \text{Pt,} \quad (\text{II})$$

которую мы обозначим через E .

Обозначим, далее, через ψ_m скачок потенциала на границе воздух /раствор, определяемый адсорбцией растворенного электролита, и через a_{H^+} активность ионов водорода. Тогда

$$E = \frac{RT}{F} \ln (a_{\text{H}^+})_{0,01} - \psi_{0,01} + \psi_m - \frac{RT}{F} \ln (a_{\text{H}^+})_m, \quad (1)$$

где индексы m и 0,01 указывают молярность раствора, к которой относятся значения a_{H^+} и ψ . Из измерений А. Н. Фрумкина и сотрудников [1] следует, что в 0,01 N растворах неорганических электролитов, исключая наиболее поверхностно-активные, величина поверхностного скачка потенциала практически не зависит от природы электролита. Величину $\psi_{0,01}$ можно положить, следовательно, равной нулю с погрешностью, не превышающей нескольких милливольт.

Так как величины активности отдельных ионов в концентрированных растворах не могут быть определены, то величину a_{H^+} в уравнении (1) приходится заменить на среднюю активность ионов $a_{\pm}$. Такая замена вполне оправдана лишь для разбавленных растворов; ошибку, которую она вносит при более высоких концентрациях, невозможно определить. Однако ошибка эта имеет ту же величину в случае вычисления адсорбционных потенциалов на границе раствор/воздух и раствор/ртуть и не может поэтому сказаться на правильности решения основной задачи этой работы, заключающейся в сопоставлении адсорбционных потенциалов, возникающих в этих двух случаях*. Входящую в уравнение (1) величину

* Обоснование для такого способа расчета величины ψ в случае границы раствор/ртуть, исходящее из нескольких иных соображений, было недавно дано А. Н. Фрумкиным [15].

$\ln(a_{\pm})_{0,01}$, можно положить равной $-0,12$. Производя указанные подстановки в уравнение (1), получаем

$$\psi_M = E + \frac{RT}{F} \ln(a_{\pm})_M + 0,12. \quad (2)$$

Активности растворов соляной кислоты вычислены из коэффициентов активностей, найденных методом э. д. с. [6].

Принятые в этой работе значения коэффициентов активности растворов НВг были получены графической интерполяцией данных Льюиса и Рендала [7] для более концентрированных растворов (с исключением первой точки) и данных для растворов с концентрацией ниже 3 М, заимствованных из монографии Харнеда и Оуэна [8] и сведены в табл. 2. Принимая во внимание способ их получения, данные эти не могут претендовать на большую точность.

Адсорбционный потенциал на границе ртуть | раствор находился из разности потенциалов φ_M на концах цепи: $\text{Hg} | \text{HX}, \text{M} | \text{H}_2, \text{Pt}$, в которой ртуть была поляризована до потенциала, соответствующего максимальному значению пограничного натяжения на границе ртуть | раствор.

Из определений положения электрокапиллярного максимума и потенциала капельного электрода в разбавленных растворах поверхностно-неактивных электролитов следует, что точка нулевого заряда ртути в отсутствие адсорбционных скачков потенциала лежит при $-0,473$ В относительно нормального каломельного электрода [9], т. е. при $-0,19$ В относительно нормального водородного электрода. Точка нулевого заряда ртути в растворе НХ (концентрации М) лежит, следовательно, при потенциале, равном $\psi_M - 0,19$ В, относительно нормального водородного электрода, откуда

$$\varphi_M = \psi_M - 0,19 - \frac{RT}{F} \ln(a_{\text{H}^+})_M \quad (3)$$

или, заменяя и в этом случае активность ионов водорода на среднюю активность ионов кислоты *

$$\psi_M = \varphi_M + \frac{RT}{F} \ln(a_{\pm})_M + 0,19. \quad (4)$$

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 3 и 4 ψ -потенциалы, выраженные в вольтах, нанесены против логарифма средней активности ионов в растворах НСІ и НВг. В растворе НСІ адсорбционный потенциал на границе с ртутью во всей области исследованных концентраций имеет более отрицательное значение, чем на границе с воздухом: разница составляет 80 мВ при средних концентрациях и падает до 20 мВ в наиболее концентрированных растворах.

Более сильное влияние природы соприкасающейся фазы можно проследить на диаграмме адсорбционных потенциалов бромистоводородной кислоты (рис. 4); которые примерно на 150 мВ отрицательнее на границе со ртутью, чем на границе с воздухом. Однако и в этом случае те же значения адсорбционных потенциалов, что и на границе со ртутью, в растворах более высокой концентрации возникают на воздушной границе.

* При сопоставлении найденных в этой работе значений со значениями, приведенными З. А. Иофа и А. Н. Фрумкин [10, 11], необходимо иметь в виду, что З. А. Иофа и А. Н. Фрумкин значение постоянной в правой части уравнения (4) принимали равным 0,22 (а не 0,19).

Полученные результаты показывают, что специфическое влияние поверхности ртути на возникновение адсорбционных потенциалов анионов не столь велико, как это часто принимается. В согласии с более ранними данными А. Н. Фрумкина [1] адсорбция анионов наблюдается и на границе с воздухом и, как это видно из характера зависимости величины ψ от активности, подчиняется закономерностям, близким к тем, которые на-

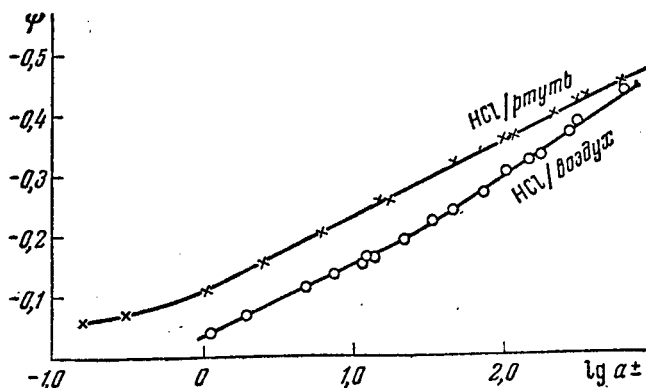


Рис. 3. Адсорбционные потенциалы ψ на границах раздела: раствор HCl |ртуть и раствор HCl |воздух в зависимости от логарифма средней активности ионов электролита

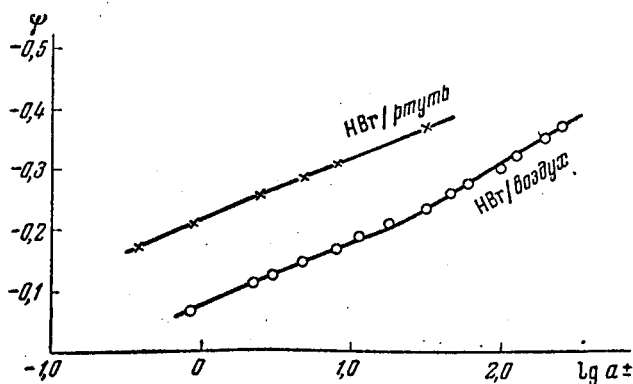


Рис. 4. Адсорбционные потенциалы на границах раздела: раствор HBr |ртуть и раствор HBr |воздух в зависимости от логарифма средней активности ионов электролита

блюдаются в случае границы с ртутью. Влияние поверхности ртути скажется лишь в некотором усилении адсорбционного эффекта в случае иона хлора и в большей мере — брома. Особенно существенно, однако, что и на свободной поверхности растворов потенциалы адсорбции анионов достигают высоких значений — порядка 400—450 мВ*.

* При рассмотрении значений адсорбционных потенциалов нужно иметь в виду, как уже указывалось выше, некоторый произвол в истолковании опытных данных, который вносится приравниванием величины активности иона водорода a_{H^+} средней активности ионов кислоты $a_{\pm}$. Приравнивание это предполагает, что активности ионов водорода и аниона одинаково изменяются при изменении концентрации. Однако если даже допустить, что активность аниона в растворах высокой концентрации, например, при $M \geq 1$, совершенно не возрастает с концентрацией и что, следовательно, возрастание

Измерения разностей потенциалов на концах цепи (II) нами были выполнены также и для растворов H_2SO_4 в широкой области концентраций (до 82,75% концентрации). Однако ввиду неясности характера диссоциации молекулы H_2SO_4 в концентрированных растворах адсорбционные потенциалы в этом случае не вычислялись. Тем не менее можно провести относительное сопоставление адсорбционных потенциалов серной кислоты на границе с воздухом и на незаряженной ртутной поверхности, если найденные значения разностей потенциалов на концах цепи (II) сопоставить со значениями φ_m , т. е. потенциалами нулевого заряда ртути в растворах серной кислоты, измеренными относительно водородного электрода в том же растворе. Поскольку точка нулевого заряда ртути в отсутствие адсорбционных скачков потенциалов лежит при $-0,19$ V относительно нормального водородного электрода, то значения потенциалов максимума электрокапиллярной кривой должны быть увеличены на $0,19$ V. С другой стороны, значения E потенциалов цепи (II), чтобы отнести их также к нормальному водородному электроду, следует увеличить на $0,12$ V. Полученные таким образом значения $E' = E + 0,12$ и $\varphi'_m = \varphi_m + 0,19$ выражены графически на рис. 5 в зависимости от объемной концентрации (моль/л). В значения E' и φ'_m , в отличие от значений, приведенных на рис. 3 и 4, кроме адсорбционного скачка потенциала φ_m , входит еще разность потенциалов нормального водородного электрода и водородного электрода в кислоте концентрации M , поправку на которую в случае серной кислоты мы, как указано выше, не вводили. Значения для потенциалов нулевого заряда ртути в растворах H_2SO_4 взяты из измерений Н. В. Николаевой [12], а также из работы З. А. Иофа, Б. Устинского и Ф. Эйман [11]. Приведенные данные показывают, что в случае серной кислоты возникающие адсорбционные потенциалы на обеих незаряженных границах между собою близки.

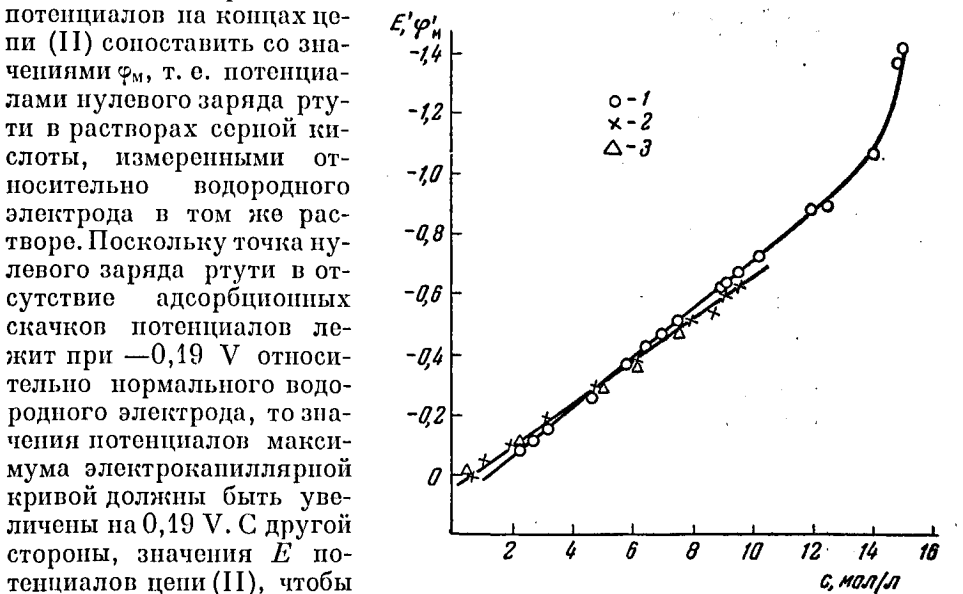


Рис. 5. Зависимость исправленных значений E и φ_m от объемной концентрации H_2SO_4 (моль/л); 1 — значения $E' = E + 0,12$ из измерений цепи (II). Значения $\varphi'_m = \varphi_m + 0,19$; 2 — по данным [12]; 3 — по данным [11]

Чтобы разобраться в природе наблюдаемых электрических эффектов, обратимся к изотермам адсорбции кислот. Адсорбция вычислялась из адсорбционной формулы Гиббса

$$\Gamma = - \frac{\partial \sigma}{2RT \partial \ln a},$$

где σ — поверхностное натяжение раствора или пограничное натяжение ртуть|раствор в максимуме электрокапиллярной кривой, и выражалось

активности кислоты при увеличении концентрации происходит за счет возрастания активности одного только иона водорода (т. е. что a_{H^+} пропорционально $a_{\pm}^2$), то и в этом случае, как легко убедиться, адсорбционным потенциалам кислот на границе с воздухом придется приписать значения, доходящие до 300 mV.

графически в функции от логарифма средней активности ионов. Изотермы адсорбции приведены на рис. 6. Как видно, ход изотерм адсорбции кислот не совпадает с ходом кривых ψ -потенциалов. Между тем исследование адсорбционных потенциалов растворов органических поверхностно-активных веществ показывает, что в этом случае адсорбционные потенциалы обычно следуют за величинами адсорбции. Это различие связано в первую очередь с тем, что адсорбционные эффекты в настоящей работе наблюдались

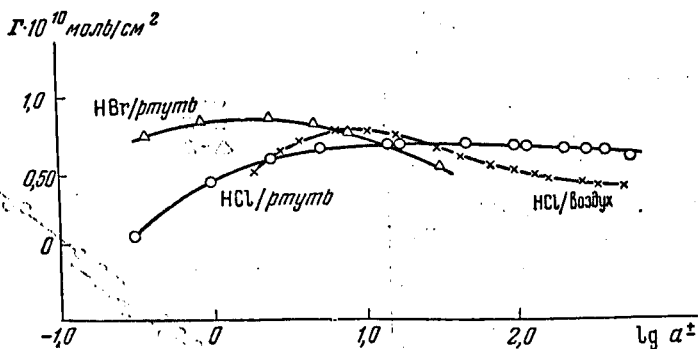


Рис. 6. Зависимость адсорбции кислот на границах раздела раствор | ртуть и раствор | воздух от логарифма средней активности ионов электролита

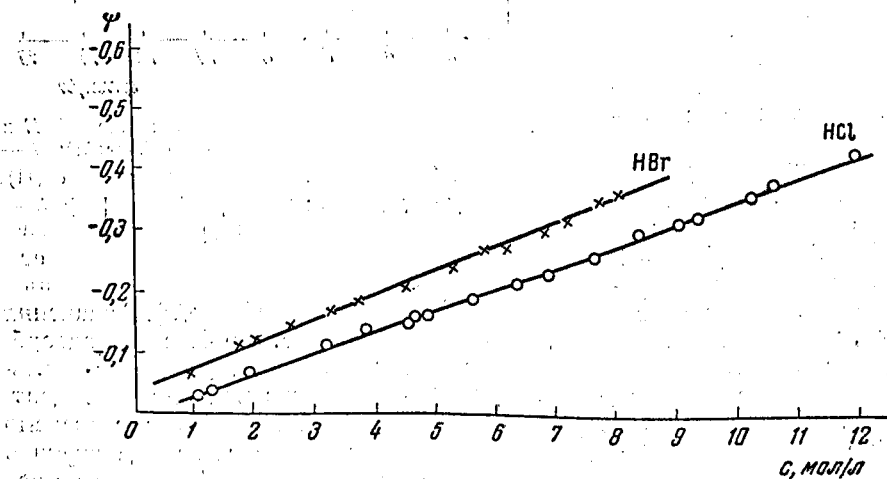


Рис. 7. Адсорбционные потенциалы ψ HCl и HBr на границе раздела раствор | воздух в зависимости от объемной концентрации растворов (моль/л)

в растворах высокой концентрации, в которых следует принимать во внимание полное число молей растворенного вещества в поверхностном слое. Последнее определяется, с одной стороны, адсорбированным количеством Γ , а с другой — объемной концентрацией растворенного вещества и толщиной поверхностного слоя d . Обозначая поверхностную концентрацию, в моль/см² через c_s , легко связать ее с объемной концентрацией c

$$c_s = cd + \Gamma.$$

Если приравнять толщину поверхностного слоя d размерам молекулы воды ($3 \cdot 10^{-8}$ см), то, как показывает расчет, преобладающую роль в раз-

бираемом случае концентрированных растворов неорганических кислот играет первый член, определяемый объемной концентрацией. Этим обстоятельством можно объяснить приблизительно линейную зависимость адсорбционных потенциалов растворов кислот от объемной концентрации (рис. 7).

Простейшие представления о строении двойного электрического слоя не в состоянии объяснить всю совокупность рассмотренных явлений. Действительно, теория плоского конденсатора Гельмгольца, равно как и теория двойного электрического слоя Штерна, базируется на представлении о непрерывном распределении зарядов. Поэтому при вычислении работы адсорбции иона принимается во внимание лишь среднее значение напряженности электрического поля двойного слоя. В этом случае из термодинамических соображений [4] следует, что при изменении активности ионов на один порядок адсорбционный потенциал может возрасти не более чем на 58 mV. На опыте же наблюдается гораздо более быстрое возрастание адсорбционных потенциалов с ростом активности. Это расхождение можно объяснить, если учесть точечную природу зарядов — обстоятельство, на которое впервые было указано А. Н. Фрумкин [13]. Действительно, при оценке работы адсорбции следует рассматривать не среднее значение потенциала на данном расстоянии от поверхности раздела, а потенциал в точке, где адсорбируется ион, создаваемый соседними ионами. Соседние же адсорбированные ионы вследствие взаимного электрического отталкивания оказывают меньшее влияние на работу адсорбции, чем это имело бы место в случае непрерывно распределенных зарядов. Количественное развитие этого представления нашло свое выражение в двух моделях дискретного двойного электрического слоя. В простейшей из них — дипольной [14] — предполагается упорядоченное распределение диполей, возникающих вследствие притяжения каждым адсорбированным анионом одного катиона. Такое представление приводит к выводу о слишком высокой степени дискретности двойного электрического слоя и, следовательно, к заключению о слишком малой эффективности поля в смысле влияния его на работу адсорбции.

В другой модели, предложенной Б. В. Эршлером [4], предполагается, что адсорбированные анионы индуцируют в растворе положительно заряженное облако из катионов. В этом случае строго дискретной оказывается только обкладка из анионов, что приводит к повышению эффективности поля. Расчет Б. В. Эршлера дает различные выражения для величины изменения адсорбционного потенциала с логарифмом средней активности ($\partial\psi/\partial \ln a_{\pm}$) в зависимости от природы фазы, соприкасающейся с раствором. Именно, для границы раствора со средой, диэлектрическая постоянная которой равна диэлектрической постоянной растворителя, расчет дает

$$\frac{\partial\psi}{\partial \ln a_{\pm}} = \frac{1}{(RT/F\psi) - 2,22(\delta/r)} \frac{RT}{F}, \quad (5)$$

а для границы с проводником (металлом):

$$\frac{\partial\psi}{\partial \ln a_{\pm}} = \frac{1}{(RT/F\psi) - 0,5[1 + 0,56(\delta/r)]} \frac{RT}{F}. \quad (6)$$

Здесь δ — расстояние между плоскостями, в которых находятся соответственно центры анионов и катионов в двойном слое; r — расстояние между центрами адсорбированных анионов.

Если принять, что ионы располагаются в узлах гексагональной сетки, то можно связать расстояния между ними r с числом их q соотношением:

$$q = 6,06 \cdot 10^{23} \cdot c_s = \frac{2}{\sqrt{3}} \frac{1}{r^2}$$

и найти таким образом r из c_s .

Такой расчет является, очевидно, грубо приближенным. Расстояние δ принималось равным $0,75 \cdot 10^{-8}$ см [4].

Как показывает Б. В. Эршлер, значения $\frac{F}{RT} \frac{\partial \psi}{\partial \ln a_{\pm}}$, рассчитанные по уравнению (6), удовлетворительно согласуются со значениями, вычисленными из электрокапиллярных измерений З. А. Иофа и А. Н. Фрумкина.

В табл. 3 значения $d\psi/d \lg a_{\pm}$, вычисленные из полученных в этой работе опытных данных для границы ртуть | раствор, сопоставлены с теоретическими значениями, рассчитанными по уравнению (6). Совпадение в достаточно концентрированных растворах можно считать удовлетворительным. Для сравнения в этой же таблице приведены опытные значения $d\psi/d \lg a_{\pm}$ для случая свободной поверхности раствора. Как это видно из таблицы, опытные значения $d\psi/d \lg a_{\pm}$ на границе с воздухом мало отличаются от значений, полученных на границе со ртутью, что трудно объяснить на основании изложенных теоретических представлений. Значения $d\psi/d \lg a_{\pm}$, рассчитанные по уравнению (5), к сожалению, не вполне сопоставимы с результатами измерения на свободной поверхности растворов, так как условие равенства диэлектрических постоянных обеих сред, положенное в основу вывода этого уравнения, в указанном случае резко нарушается.

Таблица 3

Значения $d\psi/d \lg a_{\pm}$ на границе раздела растворов HCl и HBr с воздухом и со ртутью

Граница раздела		Значения* $d\psi/d \lg a_{\pm}$ в вольтах	
Раствор ртуть	Эксперимент	HCl 0,122 (0,00—2,80)	HBr 0,105 (—0,40—1,50)
	Вычислено по ур-нию (6)	0,094 (0,70—2,80)	0,089 (0,40—1,50)
Раствор воздух	Эксперимент	0,118 (0,10—1,40) 0,165 (1,60—2,80)	0,105 (0,00—1,20) 0,150 (1,50—2,40)
	Вычислено по ур-нию (5)	0,164—0,190 (0,80—1,60) 0,190 (1,60—2,80)	

* В скобках указаны интервалы значений $\lg a_{\pm}$, к которым относится приведенное в таблице значение $d\psi/d \lg a_{\pm}$.

В заключение считаю своим долгом выразить благодарность А. Н. Фрумкину за проявленное внимание к настоящей работе и сделанные им ценные советы и замечания.

ВЫВОДЫ

1. Методом Кенрика (вертикальной струи) измерены адсорбционные потенциалы в концентрированных растворах хлористого водорода (до 15,81 М), бромистого водорода (до 10,12 М) и серной кислоты на границе с воздухом.

2. На основании электрокапиллярных измерений определены адсорбционные потенциалы на границе со ртутью в растворах бромистого водорода в интервале концентраций 1,01—6,0 М и в растворах хлористого водорода в интервале концентраций 0,20—15,5 М.

3. Методом наибольшего давления газовых пузырьков измерено поверхностное натяжение растворов хлористого водорода для концентраций от 2,37 до 15,40 М.

4. Измерение адсорбционных потенциалов показало, что в достаточно концентрированных растворах потенциалы, возникающие на свободной поверхности раствора, оказываются величинами того же порядка, что и

на границе с ртутью. Адсорбция аниона хлора, и особенно брома, сильнее выражена на границе с ртутью, чем на свободной поверхности. Однако и в этом случае при некотором повышении концентрации раствора те же адсорбционные потенциалы, что и на границе с ртутью, могут быть получены на свободной поверхности растворов.

5. В случае исследованных концентрированных растворов неорганических кислот не наблюдается прямой связи между адсорбционными потенциалами и величинами адсорбции, вычисленными из адсорбционной формулы Гиббса. Адсорбционные потенциалы зависят от общего количества ионов в поверхностном слое.

6. Наблюдаемые значения величины $d\psi/d \lg a_{\pm}$ приближенно согласуются со значениями, вычисленными из модели дискретного двойного слоя, предложенной Б. В. Эршлером для случая границы между раствором и металлом.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила
30. X. 1955

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Фрумкин, Zs. phys. Chem., 109, 34, 1924; 111, 190, 1924; 116, 490, 1925; Сб. работ Физ.-хим. ин-та им. Л. Я. Карпова, 3, 3, 1924; 2, 106, 1924; 4, 75, 1925; А. Н. Фрумкин, А. А. Донде, Р. М. Кульварская, Zs. phys. Chem., 123, 321, 1926; Сб. работ Физ.-хим. ин-та им. Л. Я. Карпова, 5, 17, 1926; А. Н. Фрумкин, З. А. Иофа, П. Чугунов, Acta phys. chim. URSS, 1, 1, 1935; М. А. Герович и А. Н. Фрумкин, Acta phys. chim. URSS, 2, 1, 1935; А. Н. Фрумкин, С. И. Райхштейн, Р. М. Кульварская, Сб. работ Физ.-хим. ин-та им. Л. Я. Карпова, посвященный акад. А. Н. Баху, стр. 54, 1927.
2. А. Н. Фрумкин, Труды 2-й всесоюзной конференции по физико-химическим вопросам, 1928; Ergebn. exakt. Naturw., 7, 235, 1928.
3. О. А. Есин, Б. Ф. Марков, Журн. физ. химии, 13, 318, 1939.
4. Б. В. Эршлер, Журн. физ. химии, 20, 679, 1946.
5. F. V. Kenrick, Zs. phys. Chem., 19, 625, 1896.
6. G. C. Akerlöf, I. W. Taag, Journ. Amer. Chem. Soc., 59, 1855, 1937.
7. Г. Льюис и Д. Рендалл, Химическая термодинамика, ОНТИ, 1936.
8. Г. Харнед и Б. Оуэн, Физическая химия растворов электролитов, ИИЛ, 1952.
9. D. C. Graham, Chem. Rev., 41, 441, 1947.
10. З. А. Иофа, А. Н. Фрумкин, Журн. физ. химии, 18, 268, 1944.
11. З. А. Иофа, Б. Устицкий и Ф. Эйман, Журн. физ. химии, 13, 934, 1939.
12. Н. В. Николаева, Дипломная работа, МГУ, 1947.
13. А. Н. Фрумкин, Усп. химии, 4, 988, 1935.
14. О. А. Есин и В. М. Шихов, Журн. физ. химии, 17, 236, 1943.
15. А. Н. Фрумкин, Журн. физ. химии 30, № 9, 1956.