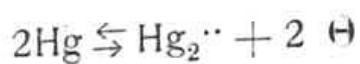


А. Фрумкинъ. I. Къ теоріи электрокапиллярныхъ явленій.

Классическая теорія электрокапиллярныхъ явленій принимаетъ, что въ максимумѣ электрокапиллярной кривой скачекъ потенціала на границѣ металлъ | электролитъ равенъ нулю. Предположеніе это совершенно не совмѣстимо съ результатами опыта; теоретическій разборъ вопроса показываетъ, что въ максимумѣ равенъ нулю лишь зарядъ поверхности металла; въ поверхностномъ же слоѣ жидкости могутъ быть въ равномъ количествѣ аніоны и катіоны, которые и вызываютъ адсорбціонный скачекъ потенціала.

Развитіе этой точки зрѣнія приводитъ къ слѣд. выводу: потенціалъ капельнаго электрода всегда соотвѣтствуетъ максимуму электрокапиллярной кривой.

Выводъ этотъ былъ подтвержденъ измѣреніями, произв. съ цѣлымъ рядомъ растворовъ органическихъ веществъ, дающихъ аномальныя электрокапиллярныя кривыя. Изъ разсмотрѣнія условій дѣйствія капельныхъ электродовъ слѣдуетъ, что направленіе реакціи



при образованіи новой поверхности зависитъ не только отъ конц. іоновъ ртути, какъ это предполагалъ Нернстъ, но и отъ присутствія другихъ іоновъ или молекулъ въ растворѣ, поскольку они поверхностно активны.

II. Электрокапиллярность и адсорбція.

Примѣняя адсорбціонную формулу Гиббса къ нисходящей вѣтви электрокапиллярной кривой можно показать, что вѣтъ эта должна смѣщаться при уменьшеніи концентраціи раствора

1) Journ. Amer. Chem. Soc. 32, 946 (1910).

1960 Засѣданіе Химическаго Общества 27 апрѣля 1917 г.

въ 10 разъ на 0,057 в. въ случаѣ одновалентныхъ катионовъ и на 0,028 в. въ случаѣ двувалентныхъ. Измѣренія, произведенныя надъ разбавленными растворами Ва (NO₃)₂ и KNO₃, вполне подтвердили этотъ выводъ. Т. о., адсорбціонная формула Гиббса строго примѣнима къ разб. растворамъ электролитовъ.

При адсорбціи органическихъ веществъ ртутной поверхностью наблюдается вообще говоря «порогъ адсорбціи» — поверхностное натяженіе ртути начинаетъ понижаться только съ нѣкоторой опредѣленной концентраціи активнаго вещества. Примеромъ могутъ служить изученные мною растворы третичнаго амиловаго спирта.