

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ОТДЕЛ В. С. Н. Х.

СБОРНИК РАБОТ ПО ЧИСТОЙ И ПРИКЛАДНОЙ ХИМИИ

ИЗДАВАЕМЫЙ ХИМИЧЕСКИМ ИНСТИТУТОМ

ИМЕНИ

Л. Я. КАРПОВА

В МОСКВЕ

ПОД РЕДАКЦИЕЙ ДИРЕКТОРА ИНСТИТУТА

А. Н. БАХА

№ 2

15-го января 1924 г.

НАУЧНОЕ ХИМИКО-ТЕХНИЧЕСКОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО

ПЕТРОГРАД

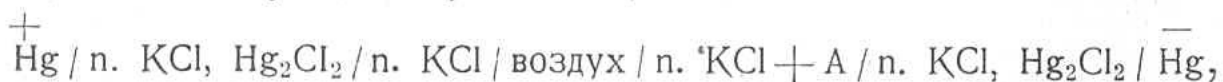
1924

К вопросу о строении поверхностного слоя.

Часть I. Разности потенциалов на границе между воздухом и растворами неорганических электролитов.

А. Фрумкина.¹

Нашими сведениями о разности потенциалов между воздухом и водными растворами мы обязаны, главным образом, работе Kenrick'a¹). Последний, с помощью прибора, который будет описан ниже (принцип этого прибора был заимствован им у Bichat и Blondlot²) показал, что цепи составленные следующим образом:



где А какое-нибудь вещество, понижающее поверхностное натяжение воды, обладают вполне определенной и довольно значительной электромоторной силой. В случае органических веществ, исследованных Кенриком (масляная кислота, изоамиловый алкоголь, камфора), знак измеренной э. м. с. был положительным. С растворами неорганических солей (KCl, Na₂SO₄, KOH) Кенрику не удалось обнаружить сколько-нибудь заметных эффектов, в то время как растворы HNO₃ и HCl дали эффект обратного знака, иначе говоря, наружная сторона поверхностного слоя была заряжена в этом случае по сравнению с пов. слоем чистой воды отрицательно. Кенрик констатировал, что наблюдаемые разности потенциалов не зависят от природы газа (воздух, водород, светильный газ) и что, следовательно, весь скачок потенциала лежит не в газе, а в жидкости; в остальном же он не сделал попытки дать теоретическую обработку этого вопроса. Работа Кенрика обратила на себя внимание Freundlich'a³), который совершенно правильно указал, что мы имеем в этом случае перед собой потенциалы адсорбции; однако, введенный в заблуждение несколько неясной терминологией Кенрика, Фрейндлих приписал всем э. м. с. знаки,

¹) Zeitschr. f. phys. Chem. 19, 625 (1896).

²) Journ. phys. (2) 2, 548 (1883).

³) Kapillarchemie, 1-te Aufl. 1909. стр. 251.

обратные действительно наблюдающимся и предположил в связи с этим, что в случае, скажем, масляной кислоты имеет место адсорбция аниона $C_4H_7O_2$, в случае же неорганических кислот — адсорбция катиона водорода¹⁾. Этот, основанный на недоразумении, вывод, был быть может одной из причин, почему на работу Кенрика позднейшие исследователи не обратили должного внимания. В этом же смысле повлияло и появление многочисленных работ, посвященных, так наз., «балло-электрическим явлениям», т. е. электризации, которая наблюдается при ударе жидкой струи о твердое препятствие и т. п.²⁾; было высказано, как мы увидим ниже, совершенно неосновательное предположение, что э. м. с. Кенрика обязаны своим возникновением не существованию определенных скачков потенциала, а вторичным балло-электрическим эффектам³⁾.

В виду того интереса, который приобретают в настоящее время вопросы адсорбции на границе между воздухом и растворами в связи с учением Langmuir'a-Harkins'a о строении пов. слоя, с одной стороны, и современной теорией взаимодействия между ионами и растворителем, с другой стороны, я решил использовать метод Кенрика для систематического исследования пограничного слоя жидкостей. В этой части работы будут изложены результаты, относящиеся к водным растворам неорганических электролитов.

Прибор, которым я пользовался, и который лишь в деталях отличается от прибора Кенрика, был устроен следующим образом:

Одна из исследуемых жидкостей вытекала тонкой струей из резко оттянутого капиллярного отверстия, которым оканчивалась вертикальная трубка I. Другая жидкость текла по трубке I₁ в чашечку γ, напаянную на трубку s, и оттуда по внутренней поверхности этой трубки, образуя таким образом жидкий цилиндр, коаксиальный со струей. Скорости истечения жидкостей можно было регулировать с помощью винтовых зажимов o и o₁. Диаметр трубки s равнялся 13 мм., длина ее 12 см., у верхнего конца она слегка суживалась. Капиллярное отверстие подбиралось обычно таким образом, чтобы расстояние от отверстия до места распада струи на отдельные капельки равнялось примерно 4 см., а объем жидкости, вытекавшей в одну секунду, 0,3 — 0,4 куб. см. В трубку I жидкость поступала

¹⁾ Задолго до настоящей экспериментальной работы я указал, что знак Кенриковских цепей истолкован у Фрейндлиха неправильно (см. Фрумкин «Электро-капиллярные явления и электродные потенциалы». Одесса, 1919, стр. 261, где имеется подробный разбор вопроса). Результаты опыта вполне подтвердили правильность моего умозаключения.

²⁾ См. в особенности: Christiansen. Ann. d. Physik (4) 40, 107, 233, (1913); 51, 530 (1916); 59, 95 (1919) и Coehn, Kontaktpotentiale, Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften, I-er Bd. 1922.

³⁾ Freundlich, Kapillarchemie, 2 Aufl. 1922, стр. 382.

из колбы А, находившейся на высоте 80 см. над уровнем капиллярного отверстия. С помощью сифона е, промежуточного сосуда В и децинормального каломельного электрода С она была соединена с одним полюсом квадрантного электрометра, другой полюс которого был отведен к земле. Трубка I и сосуды А, В и С были тщательно изолированы парафиновыми подставками. В трубку I₁ жидкость поступала из колбы А₁; с помощью сифона е₁, промежуточного сосуда В₁ и децинормального электрода С₁ жидкость в колбе А₁ была отведена к земле. Опыт производился следующим образом. После того, как прибор был собран и зажимы о и о₁ открыты, размыкатель D размыкался. Квадрантный электрометр.

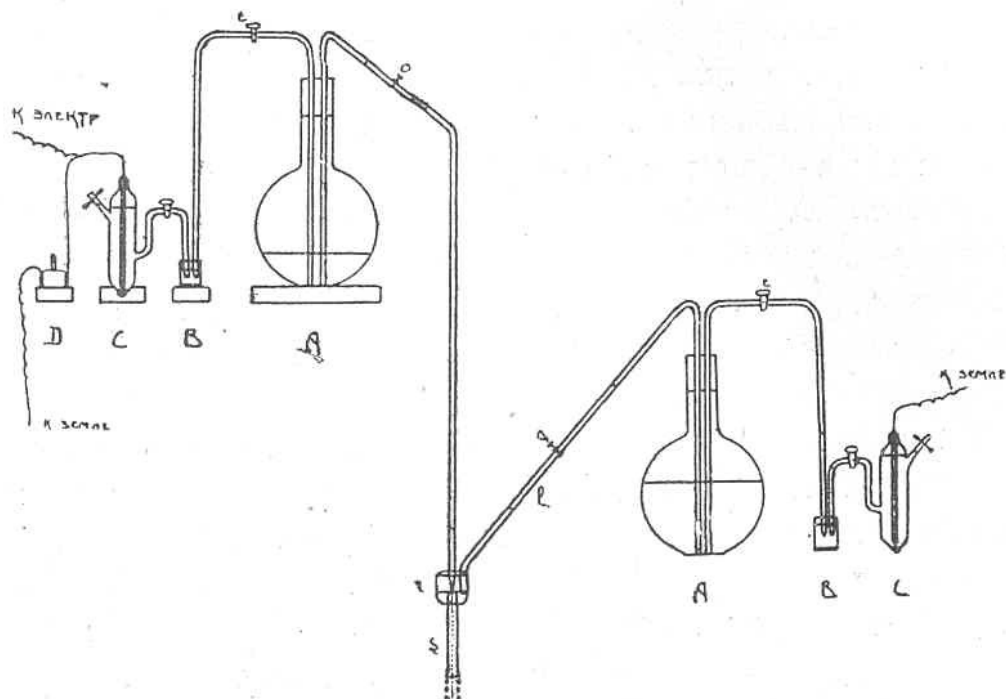


Рис. 1.

сделав несколько колебаний, через $1\frac{1}{2}$ —2 минуты устанавливался настолько, что можно было сделать отчет. Необходимое условие при этом — полное спокойствие в комнате, достаточно небольшого перемещения тела наблюдателя, чтобы электрометр сильно отклонился. На такие явления указывает и Кенрик. При благоприятных условиях электрометр совершает только небольшие колебания около положения равновесия, амплитуда которых соответствует 2—3 милливольтам. В этих же пределах лежит воспроизводимость всякого опыта. Применявшийся при этих измерениях электрометр был изолирован янтарем; бисквит из алюминиевой фольги был подвешен на Волластоновой нити, диаметром в 10 μ , и заряжался батареей из 100 упрощенных Кларковских элементов. Период колебания равнялся 20 сек., а отклонение при расстоянии шкалы в 2 метра и э. м. с. в 1 вольт 750 мм. Чувствительность контролировалась с помощью ком-

пенсационной установки из двух реостатов на 10.000 ом каждый и аккумулятора, э. м. с. которого определялась нормальным вольтметром Гартмана и Брауна. Эта же установка, включавшаяся между землей и второй парой квадрантов, служила для компенсации части э. м. с., если последняя была настолько велика, что отклонение электрометра могло превысить 100 мм. Для выполнения одного измерения обычно тратилось 60—80 кб. см. жидкости А и 500—600 кб. см. жидкости А₁. Заметим еще что внутренняя поверхность трубки з должна быть безукоризненно вычищена хромовой смесью — в противном случае получается неполное смачивание, и электрометр дает колеблющиеся и совершенно неправильные показания.

Опыты производились при комнатной температуре, изменявшейся в пределах от 15° до 24°. Если в обе колбы А₁ и А налита та же жидкость, напр., 0,01 н. Н₂SO₄, то получается симметричная цепь:

Hg / 0,1 н. KCl, Hg₂Cl₂ / нас. KCl / 0,01 н. Н₂SO₄ / воздух / 0,01 н. Н₂SO₄ / нас. KCl / 0,1 н. KCl, Hg₂Cl₂ / Hg.

Э. м. с. такой цепи должна была бы равняться нулю; в действительности же электрометр обнаруживает в этом случае обыкновенно небольшой, лежащий почти на границе ошибок опыта отрицательный заряд у струи, вытекающей из капиллярного отверстия. При начертании измеренных э. м. с., мы будем соблюдать всегда следующие правила: название жидкости, вытекающей из трубки I₁, пишется впереди (слева), название жидкости, вытекающей из трубки I, позади (справа); децинормальные каломельные электроды, которыми всегда начиналась и заканчивалась цепь, опускаются, и, наконец, воздушная прослойка обозначается знаком //. Величина измеренных э. м. с. дана везде в милливольтх. Таким образом, результаты ряда измерений над симметричной цепью упомянутого состава могут быть приведены в следующем виде:

нас. KCl / 0,01 н. Н₂SO₄ // 0,01 н. Н₂SO₄ / нас. KCl = 2,5; 1,3; 1,3; 1,6; 2; 2,7; 2,3; 2; 2,5; 1,8; — 1; 1,5, а в среднем 1,7.

Измерение с симметричной цепью такого типа производилось каждый день перед началом опытов и деление шкалы, которое приходилось при этом в середине поля зрения трубы, принималось при последующих измерениях за нулевую точку; все приводимые ниже числа определены именно таким образом.

Покажем теперь, что наблюдаемые э. м. с. не могут быть приписаны зарядению электрометра зарядами, возникающими при отрывании капелек от струи или т. п. процессах.

1) Величина наблюдаемой э. м. с. не изменяется, если раствор, находившийся в колбе А₁, поместить в колбу А и обратно. Правильность

этого вывода была доказана уже Кенриком¹⁾. Приведем несколько измерений того же рода:

4,08 н. NH_4NO_3 // 0,01 н. H_2SO_4 / нас. KCl = 31,5
 нас. KCl / 0,01 н. H_2SO_4 // 4,08 н. NH_4NO_3 = — 33,5
 2 н. KJ // 0,01 н. H_2SO_4 / нас. KCl = 52
 нас. KCl / 0,01 н. H_2SO_4 // 2 н. KJ = — 53
 нас. KCl / 5 н. NH_4Cl // 0,01 н. H_2SO_4 / нас. KCl = 21
 нас. KCl / 0,01 н. H_2SO_4 // 5 н. NH_4Cl / нас. KCl = — 25
 нас. KCl / 1,33 н. $\text{Ba}(\text{CNS})_2$ // 0,01 н. H_2SO_4 / нас. KCl = 74,5
 нас. KCl / 0,01 н. H_2SO_4 // 1,33 н. $\text{Ba}(\text{CNS})_2$ / нас. KCl = — 74,5.

Наблюдаемые э. м. с. при этой замене остаются таким образом в пределах ошибок опыта постоянными по своей величине, а знак меняют на обратный. Такой результат совершенно понятен, если считать, что мы измеряем электрометром сумму скачков потенциала в пов. слоях обеих жидкостей. Если же здесь имеет место электризация зарядами, возникающими при отрывании капель, то совершенно необъяснимо, каким образом при столь различных условиях, какие имеют место в распадающейся на мельчайшие капельки струе, с одной стороны, и у нижнего края трубки s , с другой, могут получиться одинаковые эффекты. К тому же в последнем случае процесс каплеобразования вообще происходит целиком вне того пространства, падение потенциала в котором мы измеряем.

2) Наблюдаемые значения э. м. с. в очень широких пределах не зависят от скорости истечения обеих жидкостей.

Завинчивая зажим o_1 , мы можем очень сильно понизить скорость истечения жидкости из трубки l_1 . Приведем результаты двух измерений такого рода, причем в первом случае объем жидкости, вытекавшей из l_1 в 1 сек., равнялся 5,6 куб. см., а во втором 49 куб. см.:

нас. KCl / 1,33 н. $\text{Ba}(\text{CNS})_2$ // 0,01 н. H_2SO_4 / нас. KCl = 74,5; 74,5.

Измеренная э.м.с. остается таким образом постоянной. Более того, можно совершенно остановить истечение жидкости из трубки l_1 и все же показания электрометра некоторое время ($1/2$ —1 мин.) остаются неизменными и лишь постепенно, в связи с тем, что с одной стороны жидкость со стенок трубки смывается брызгами, отлетающими от внутренней струи,

¹⁾ Вывод этот, как показал Кенрик, не оправдывается на слабых растворах сильно активных органических веществ, так как в этом случае на поверхности струи процесс адсорбции не успевает дойти до своего конца.

а с другой стороны нарушается полнота смачивания, зеркальце электрометра начинает смещаться.

С помощью зажима о, а также изменяя диаметр кап. отверстия и положение колбы А, можно также сильно варьировать объем жидкости, вытекающей из трубки I.

Очевидно, однако, что в этом случае нельзя идти до полной остановки струи. Действительно, изолированная часть прибора имеет к началу опыта совершенно неопределенный потенциал, который к тому же, под влиянием посторонних зарядов, непрерывно изменяется в довольно широких пределах, в чем легко убедиться, если наблюдать показания электрометра при бездействующем капельном электроде. Роль последнего и сводится к тому, чтобы уносить на своей постоянно увеличивающейся поверхности эти случайные заряды, и если действие его будет слишком слабо, электрометр будет продолжать неправильно колебаться, так что отчет сделается невозможным. Кроме того, вследствие несовершенства изоляции должно происходить всегда некоторое разряжение изолированной части прибора электропроводностью и для поддержания полной разности потенциалов необходима достаточно энергичная работа струи. Все же, как видно по нижеприведенным данным, объем жидкости, вытекающей из трубки I в одну секунду, можно варьировать в довольно широких пределах, причем измеренные э.м.с. остаются практически постоянными:

нас. KCl / 0,01 н. H_2SO_4 // 1,33 н. Ba (CNS) $_2$ / нас. KCl.

Объем жидкости, вытекающей в 1 сек. в кб. см.: 1,8; 4; 4,5; 6,2.

Соответствующие э.м.с. — 72; — 76; — 76; — 74,5

нас. KCl / 0,01 н. H_2SO_4 // 2 н. HNO_3 / 2 н. KCl.

Объем жидкости, вытекающей в 1 сек. в кб. см.: 1,33; 2,8; 4; 5,3

Соответствующие э.м.с. — 117; — 117; — 119; — 120.

Очевидно, что если бы речь шла о каком-нибудь балло-электрическом эффекте, то должен был бы наблюдаться сильный ход измеренной э.м.с. в зависимости от интенсивности струи.

Наблюдаемая э.м.с. складывается из суммы скачков потенциала на границах между растворами и воздухом и потенциалов диффузии на границах между исследуемыми растворами и растворами в сосудах В и В $_1$. Чтобы понизить величину потенциалов диффузии, сосуды эти наполнялись, как это общепринято, насыщенными растворами KCl или NH_4NO_3 (а также KBr и KJ). В некоторых же случаях, а именно, там, где я предполагал, что влияние потенциалов диффузии может все же быть существенным

я вычислял величину их, пользуясь формулой Henderson'a ¹⁾ или сравнивая результаты, полученные с помощью промежуточных жидкостей, состоявших в одном случае из насыщенного, а в другом из полунасыщенного раствора KCl (метод Bjerrum'a ²⁾) и вносил соответствующие поправки.

В дальнейшем, наряду с исправленными данными будут всегда приводиться и неисправленные, причем данные, исправленные по Гендерсону обозначены знаком *, а данные, исправленные по Бьерруму знаком **. Нельзя не признать, конечно, что вычисление диффузионных потенциалов в случае столь концентрированных растворов крайне недостоверно, так что полученные результаты можно рассматривать только, как первое приближение.

Ниже приведены результаты всех моих измерений над неорганическими электролитами.

Так как одной из сравниваемых жидкостей всегда была 0,01 н. H₂SO₄, между которой и 0,1 н. KCl каломельного электрода всегда включался нас. KCl, то названия этих двух растворов для краткости я заменяю знаком ... Буква x обозначает переменную концентрацию, величина которой в каждом случае указывается рядом с соответствующей э.м.с. Концентрация 1 соответствует раствору, содержащему в литре одну грамм-молекулу аниона, напр., KCl, Na₂SO₄, но 1/2 Ba (CNS)₂.

Экспериментальные данные:

... // x KCNS / нас. KCl	... // x KCNSe / нас. KCl
0,47 — 32	0,55 — 37
1,01 — 57	1,10 — 55
2,06 — 88	... // x NaClO ₄ / нас. KCl
4,12 — 134	0,71 — 35,5
8,25 — 208,5	1,36 — 66,5
... // x NH ₄ CNS / нас. KCl	4,08 — 114
1,00 — 54	... // x $\frac{\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2}{2}$ / нас. KCl
2,58 — 100,5	0,51 — 36
... // x $\frac{\text{Ba}(\text{CNS})_2}{2}$ / нас. KJ	2,55 — 75
1,00 — 57	... // x HClO ₄ / нас. NH ₄ NO ₃
2,00 — 87	0,5 — 56,5; — 48,5 **
4,00 — 135	1,0 — 94,5; — 82,5 **
8,00 — 225	

¹⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. 63, 325 (1908).

²⁾ Ostwald-Luther. 3 Aufl. стр. 449.

... // x NaClO₃ / нас. KCl

0,3	— 21
1,0	— 41
2,0	— 67
4,0	— 97,5

... // x KClO₃ / нас. KCl

0,3	— 17
... // x KJ	
0,26	— 16
0,53	— 23
0,88	— 34
1,57	— 45,5
3,50	— 79
5,30	— 124,5

... // 0,3 н. KJ + xJ / нас. KCl

0,04	— 88
0,10	— 152
0,50	— 216
1,00	— 265,5

... // x NH₄J / нас. KCl

1,00	— 33,5
1,73	— 48,5

... // x NaJ / нас. KCl

1,00	— 39
2,00	— 55

... // x $\frac{\text{CdI}_2}{2}$ / нас. NH₄NO₃

0,50	— 67
2,00	— 142,5

... // x HJ / x KJ

0,50	— 60 ; — 32*
1,00	— 89 ; — 61,5*
1,68	— 120,5 ; — 93*

... // x NaMnO₄ / нас. KCl

1,00	— 22
2,00	— 47,5

нас. KCl / x NaNO₃ // ...

0,01	0
0,10	6,5
0,35	10
0,80	16,5
2,94	30

... // x NaNO₃ / нас. KCl

1,60	— 20,5
4,70	— 41,5

x NH₄NO₃ // ...

0,10	1,5
0,39	6,5
0,82	9,5
1,36	14
4,08	31,5

... // x NH₄NO₃

2,00	— 23
4,08	— 33,5
6,00	— 57

... // x LiNO₃ / нас. NH₄NO₃

0,84	— 18
2,50	— 39
5,00	— 76
6,70	— 95

... // x AgNO₃ / нас. NH₄NO₃

1,00	— 22
2,00	— 31,5
4,00	— 51

... // x AgNO₃ / 6 н. NH₄NO₃

2,00	— 28,5
6,00	— 50

... // x HNO₃ / x NH₄NO₃

1,00	— 76 ; — 48*
2,00	— 123,5 ; — 96*
6,00	— 298 ; — 275*

x KBr // ...

0,18 3,5

0,71 7,5

1,78 15

3,56 28

... // x KBr

4,50 — 38,5

... // x NH₄Br / нас. KCl

2,30 — 25,5

4,59 — 47,5

... // x $\frac{\text{Mg Br}_2}{2}$ / нас. KBr

2,00 — 17,5

3,00 — 28

4,00 — 44

5,28 — 68

... // x HBr / x KCl

0,50 — 44,5 ; — 16,5*

1,00 — 61,5 ; — 34*

2,00 — 105,5 ; — 78*

3,60 — 157 ; — 132*

... // x KBrO₃ / нас. KCl

0,30 — 8

... // x KJO₃ / нас. KCl

0,30 — 1,5

... // x KCNO / нас. KCl

1,00 — 13,5

3,00 — 24,5

... // x KCN / нас. KCl

1,50 — 10,5

3,00 — 17

x KCl // ...

0,01 0,5

0,10 0,5

1,00 2

1,50 2

3,50 7

... // x KCl

2,00 — 6

3,50 — 9,5

нас. KCl / x NaCl // ...

0,72 0,5

3,42 9 ; 12,5*

... // x RbCl

3,00 — 11,5

6,00 — 18

... // x CsCl

1,87 — 5,5

... // x NH₄Cl / нас. KCl

1,00 — 5,5

3,00 — 16,5

5,00 — 25

... // x LiCl / нас. KCl

2,00 — 5 ; — 9,5*

4,00 — 15 ; — 20,5*

нас. KCl / x NH₄Cl // ...

2,50 7,5

5,00 21

... // x $\frac{\text{Ca Cl}_2}{2}$ / нас. KBr

1,33 — 4

4,00 — 12,5

6,00 — 32

8,00 — 64

... // x $\frac{\text{Zn Cl}_2}{2}$ / нас. KCl

2,00 — 13

... // x HCl / x KCl

0,50 — 38 ; — 10*

1,00 — 51 ; — 23,5*

2,00 — 82,5 ; — 55*

3,60 — 138 ; — 113*

... // x KF / нас. KCl

2,00 2 ; 5*

4,00 6,5 ; 10,5*

... // x HF / нас. KCl¹⁾

0,46 — 43

0,83 — 67

1,66 — 92

3,32 — 157

5,00 — 173

... // x KOH / x KCl

1,00 15,5 ; 0*

2,00 20 ; 5*

... // x NH₃ / нас. KCl

0,90 72

2,00 128

4,00 197

5,40 234,5

10,80 316

... // x Na₂Fe(CN)₅(NO)/ нас. NH₄NO₃

0,04 — 15,5

0,12 — 27

0,50 — 45

1,00 — 58

... // x (NH₄)₂S₂O₈/ нас. NH₄NO₃

0,67 — 11

2,00 — 35

... // x K₂CrO₄ / нас. KBr

2,00 — 1

... // x (NH₄)₂SO₄ / нас. KCl

0,75 — 1

3,00 — 4

... // x Na₂SO₄ / нас. KCl

1,00 3

... // x CuSO₄ / нас. NH₄NO₃

1,00 2,5

... // x H₂SO₄ / нас. NH₄NO₃

0,50 — 2,5 ; 3**

1,00 — 25 ; — 11,5**

2,00 — 72 ; — 53,5**

... // x H₂SO₄ / нас. KCl

0,50 — 6,5 ; 1,5**

2,00 — 73,5 ; — 61**

... // x $\frac{Al_2(SO_4)_3}{3}$ / нас. NH₄NO₃

1,00 0

3,00 12

... // x H₂SO₄ / 2,85 н. HCl

/ 2,4 н. KCl

2,00 — 77 ; — 49*

... // x Na₂S₂O₃ / нас. NH₄NO₃

2,00 5,5

... // x Na₂SO₃ / нас. NH₄NO₃

1,00 2,5

... // x Na₂S / нас. KCl

2,00 5

... // x Na₂S₄ / нас. KCl

0,95 — 6,5

... // x Na₂CO₃ / нас. KCl

1,00 3

3,00 8

... // x K₂CO₃ / нас. KCl

2,00 0,5

3,00 5,5

6,00 4,5

... // x K₂CO₃ / нас. KJ

6,00 14

... // x H₃PO₄ / нас. KCl

1,00 — 8 ; — 0,5**

... // x K₃Fe(CN)₆ / нас. NH₄NO₃

0,50 — 9,5

1,00 — 15,5

... // x K₄Fe(CN)₆ / нас. NH₄NO₃

0,50 6,5

*) В этом случае колба А была заменена парафинированной бутылкой, соединенные с ней стеклянные трубки — каучуковыми, а капиллярное отверстие было изнутри покрыто парафином.

Результаты, относящиеся к некоторым солям и кислотам изображены графически на прилагаемых рисунках (рис. 2, 3, 4).

Для того, чтобы облегчить сравнение полученных данных, приведем еще таблицу разностей потенциала между воздухом и исследованными растворами, отнесенных к разности потенциала воздух / 0,01 н. H_2SO_4 , при концентрации x равной 2. Соответствующие числа получены частью путем интерполирования. В тех случаях, в которых измерения не были доведены до столь высоких концентраций, приведены числа для $x = 1$ (отмечены $+$).

KCNS	— 87	KBr	— 16	$^+$ $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})$	— 58
NH_4CNS	— 87	NH_4Br	— 22		
$^{1/2} \text{Ba}(\text{CNS})_2$	— 87	$^{1/2} \text{MgBr}_2$	— 17,5	$(\text{NH}_4)_2 \text{S}_2\text{O}_8$	— 35
		HBr	— 78		
NaClO_4	— 80			K_2CrO_4	— 1
$^{1/2} \text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$	— 69	KCNO	— 21		
$^+ \text{HClO}_4$	— 82			$^+ \text{Na}_2\text{SO}_4$	— 3
		KCN	— 13	$^+ (\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4$	— 1
NaClO_3	— 67			$^+ \text{CuSO}_4$	2,5
		KCl	— 6	$^+ ^{1/3} \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	0
KJ	— 52	NaCl	— 4	$^+ \text{H}_2\text{SO}_4$	— 13,5
NaJ	— 55	RbCl	— 7		
NH_4J	— 52	CsCl	— 6	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	5
$^{1/2} \text{CdJ}_2$	— 142	NH_4Cl	— 9		
HJ	— 112	LiCl	— 9,5	$^+ \text{Na}_2\text{SO}_3$	2,5
		$^{1/2} \text{CaCl}_2$	— 6	$^+ \text{Na}_2\text{S}$	5
NaMnO_4	— 47,5	$^{1/2} \text{ZnCl}_2$	— 13		
		HCl	— 55	Na_2CO_3	5
NaNO_3	— 23			K_2CO_3	3
NH_4NO_3	— 21	KF	— 5		
LiNO_3	— 34	HF	— 103	$^+ \text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$	— 15
AgNO_3	— 30			$^+ \text{H}_3\text{PO}_4$	— 0,5
HNO_3	— 96	KOH	5		
		NH_4OH	128	$\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 (1/2 \text{ м.})$	6,5

Рассмотрение этой таблицы приводит нас к следующим выводам: Исследованные вещества, за исключением аммиака, заряжают наружную часть поверхностного слоя отрицательно (об очень небольших положи-

тельных зарядах, которые наблюдаются в случае некоторых солей, напр., KF , K_2CO_3 , речь будет ниже). Величина этого заряда определяется природою аниона, наибольший эффект дает CNS' и убывание эффекта происходит в последовательности $\text{CNS}' > \text{ClO}_4' > \text{ClO}_3' > \text{MnO}_4' > \text{NO}_3'$, $\text{CNO}' > \text{Br}'$, $\text{BrO}_3' > \text{CN}' > \text{Cl}' > \text{OH}'$, F' для одновалентных анионов и $\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})'' > \text{S}_2\text{O}_8'' > \text{CrO}_4''$, $\text{SO}_4'' > \text{SO}_3''$, $\text{S}_2\text{O}_3''$, S'' , CO_3'' для двувалентных. При тождественных анионах соли K^+ , Na^+ , NH_4^+ , Rb^+ , Cs^+ , Mg^{++} , Ca^{++} и Ba^{++} дают в пределах ошибок опыта одинаковые эффекты, по крайней мере при неслишком больших концентрациях; несколько большие эффекты получались в случае исследованных солей Li^+ , Ag^+ , Zn^{++} , и совершенно аномальный эффект по сравнению с другими иодидами дает CdJ_2 . Кислоты все дают значительно большие эффекты, чем соответствующие соли; даже те кислоты, соли которых совершенно неактивны, (H_2SO_4 , HF) дают очень заметные разности потенциалов.

Поставим теперь вопрос о физической природе этих разностей потенциала и сравним для этого наблюдаемые значения с результатами измерения пов. нат. на границе между растворами неорганических электролитов и воздухом. Как известно, между величиной пов. нат. γ раствора и количеством растворенного вещества, адсорбированным на единицу поверхности Γ (в молях на см^2), существует связь, выражаемая известной формулой Гиббса. Выведем сначала эту формулу в несколько более строгом виде, чем это обычно делается, ограничиваясь для простоты случаем одно-одновалентного электролита.

По Гиббсу

$$d\gamma = -\Gamma_A d\mu_A - \Gamma_K d\mu_K,$$

где Γ_A и Γ_K адсорбированные количества, а μ_A и μ_K термодинамические потенциалы соответственно для аниона и катиона. Но вследствие закона электронейтральности

$$\Gamma_A = \Gamma_K,$$

и мы можем написать

$$d\gamma = -\Gamma d(\mu_A + \mu_K),$$

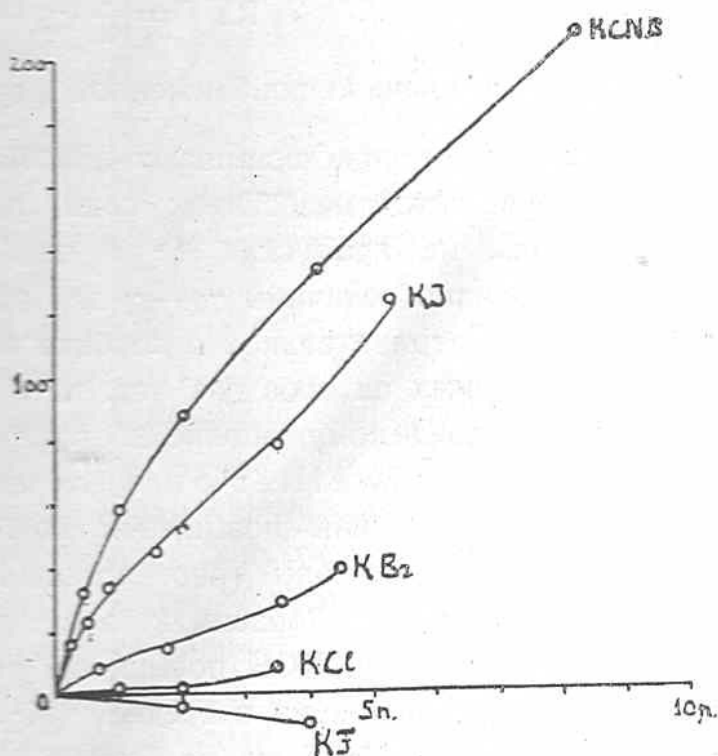


Рис. 2.

относя знак Γ ко всей соли. Введем теперь вместо термодинамических потенциалов, так называемые, «активности» аниона, катиона и соли, обозначая их через a_a , a_k и a . Тогда

$$\begin{aligned} d\gamma &= -RT\Gamma d(\ln a_a + \ln a_k) = -2RT\Gamma d\ln a = -2RT\Gamma d\ln F_a c_1 = \\ &= -2RT\Gamma \left(\frac{d\ln F_a}{dc_1} + \frac{1}{c_1} \right) dc_1, \end{aligned}$$

где c_1 есть концентрация соли в гр. молях на 1000 гр. воды, а F_a , так называемый, «коэффициент активности», который только для очень слабых растворов можно принять равным единице. Из последнего соотношения следует, что

$$RT\Gamma = - \frac{1}{2} \frac{d\gamma}{dc_1} \frac{1}{\frac{1}{c_1} + \frac{d\ln F_a}{dc_1}} \dots \dots \dots (1)$$

Пренебрегая величиной $\frac{d\ln F_a}{dc_1}$ и заменяя $\frac{d\gamma}{dc_1}$ величиной $\frac{\gamma - \gamma_0}{c_1}$, где γ_0 — натяжение чистой воды, мы получаем из этой точной формулы приближенную:

$$RT\Gamma = \frac{1}{2} (\gamma_0 - \gamma) \dots \dots \dots (2)$$

Воспользуемся сначала приближенной формулой (2).

Так как все соли повышают пов. нат. воды, то $\Gamma < 0$, иначе говоря, в пов. слое имеется недостаток соли, растворитель удерживает растворенную соль, не пропуская ее в пов. слой, адсорбция отрицательна. Сравнивая однако величины $\gamma_0 - \gamma$ для различных солей, мы видим, что размеры этой отрицательной адсорбции весьма неодинаковы. К сожалению, данные различных авторов для пов. нат. растворов между собою сильно расходятся; повидимому, вполне достоверными являются только данные, приведенные Heudweiller'ом в его известном сопоставлении ¹⁾. Заимствуем у него величины повышения пов. нат. в нормальных растворах некоторых калиевых солей (перечислено на абс. ед.): KF 1,83; KCl 1,46; KNO₃ 1,12; KBr 1,06. Добавим к этим данным, что по Röntgen'у и Schneider'у ²⁾ в н. KOH повышение равно 1,8, а повышение для иодидов при той же концентрации в среднем (K·, Na·, NH₄·, Li·) на 0,3 меньше, чем для нитратов. Наконец, по Freundlich'у и Seal'у ³⁾ для н. KCNS повышение равно всего 0,1. Таким образом, оказывается, что чем сильнее соль заряжает пов. слой, тем меньше ее отрицательная адсорбция, тем больше соли следовательно проникает в пов. слой. В случае роданидов,

¹⁾ Ann. d. Phys. (4) 33, 154 (1910).

²⁾ Wied. Ann. 29, 165 (1886).

³⁾ Kolloidzeitchr. 11, 257 (1912).

которые дают самый высокий отрицательный заряд, величина Γ практически равна нулю; мы увидим во 2-й части этой работы, что соли некоторых органических кислот, напр., трихлороуксусной, которые дают еще значительно большие эффекты, чем роданиды, заметно понижают пов. нат. воды, т. е. величина Γ в этом случае уже имеет положительное значение. Факт различного действия солей на пов. нат. воды был давно известен; занимавшиеся этим вопросом исследователи (Freundlich, Heydweiller) трактовали его, однако, так, как будто различные соли, находясь в равных количествах в пов. слое, могут различно влиять на пов. нат.¹⁾ Такое толкование находится в прямом противоречии с формулой Гиббса; мои же измерения совершенно однозначно показывают, что в случае, скажем, роданидов и иодидов действительно происходит некоторое проникновение соли в пов. слой, которого нет в случае флуоридов или карбонатов, при чем из знака наблюдаемой э. м. с. следует, что проникновение это идет за счет аниона. Иначе говоря, наблюдаемые разности потенциалов вызваны адсорбцией аниона соли. С этой точки зрения без труда объясняется большая величина эффектов в случае CdJ_2 (Zn Cl_2), так как весьма вероятно, что комплексные анионы, имеющиеся в растворах этих солей, обладают повышенной адсорбционной способностью. Некоторое затруднение возникает при сравнении действия солей различных щелочных металлов. Дело в том, что по лучшим данным соли Li повышают пов. нат. заметно сильнее солей Na, а последние сильнее солей K. Между тем, судя по электрометрическим эффектам, соли K и Na адсорбируются совершенно одинаково, а соли Li даже еще несколько больше. Противоречие устраняется, однако, если вместо приближенной формулы (2) взять точную формулу (1). Для вычисления величины $\frac{d \ln F_a}{dc_1}$ я воспользовался интерполяционными формулами, которые дает Harned²⁾; по данным Heydweiller'a была вычислена графически величина $\frac{d\gamma}{dc}$, где

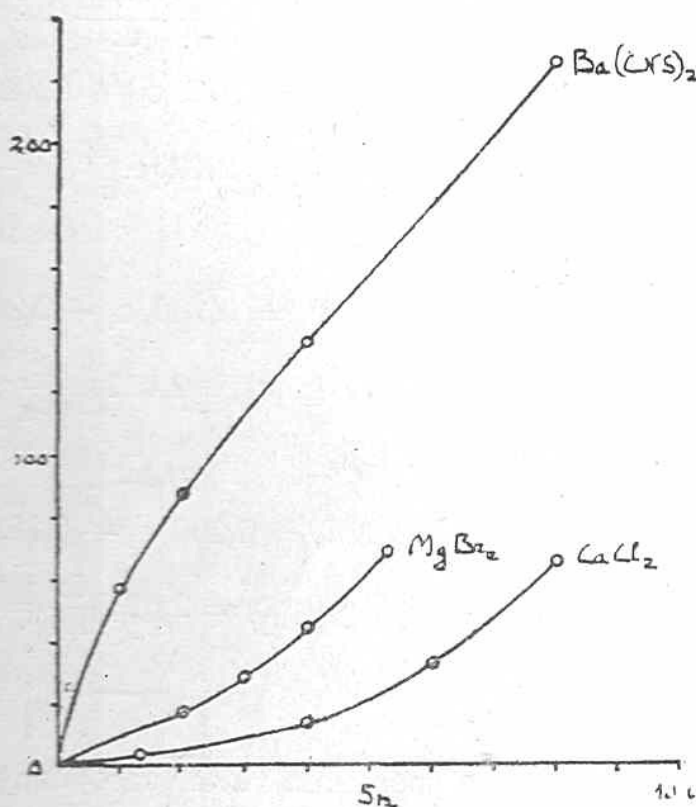


Рис. 3.

зрения без труда объясняется большая величина эффектов в случае CdJ_2 (Zn Cl_2), так как весьма вероятно, что комплексные анионы, имеющиеся в растворах этих солей, обладают повышенной адсорбционной способностью. Некоторое затруднение возникает при сравнении действия солей различных щелочных металлов. Дело в том, что по лучшим данным соли Li повышают пов. нат. заметно сильнее солей Na, а последние сильнее солей K. Между тем, судя по электрометрическим эффектам, соли K и Na адсорбируются совершенно одинаково, а соли Li даже еще несколько больше. Противоречие устраняется, однако, если вместо приближенной формулы (2) взять точную формулу (1). Для вычисления величины $\frac{d \ln F_a}{dc_1}$ я воспользовался интерполяционными формулами, которые дает Harned²⁾; по данным Heydweiller'a была вычислена графически величина $\frac{d\gamma}{dc}$, где

¹⁾ См., однако, Traube. Verh. d. deutsch. phys. Ges. 10, 889 (1908).

²⁾ Journ. Am. Chem. Soc. 44, 252 (1922).

с концентрация в гр. мол. в литре раствора, и по таблицам плотности — величина $\frac{dc_1}{dc}$. Все вычисление было проделано для двунормальных растворов, т. е. для $c=2$; величины c_1 в каждом случае получаются конечно несколько иные. Итак мы имеем:

$$RT\Gamma = -\frac{1}{2} \frac{d\gamma}{dc_1} \frac{1}{\frac{1}{c_1} + \frac{d \ln F_a}{dc_1}} = -\frac{1}{2} \frac{d\gamma}{dc} \frac{dc}{dc_1} \frac{1}{\frac{1}{c_1} + 2,30 \frac{d \lg F_a}{dc_1}}$$

$$\text{KCl.} \quad \lg F_a = 0,070 c_1 - 0,292 c_1^{0,396}$$

$$\frac{d\gamma}{dc} = 1,53; c_1 = 2,123; \frac{dc}{dc_1} = \frac{1}{1,13}; 2,30 \frac{d \lg F_a}{dc_1} = -0,008$$

$$\underline{RT\Gamma} = -1,44$$

$$\text{NaCl.} \quad \lg F_a = 0,100 c_1 - 0,286 c_1^{0,407}$$

$$\frac{d\gamma}{dc} = 1,64; c_1 = 2,077; \frac{dc}{dc_1} = \frac{1}{1,09}; 2,30 \frac{d \lg F_a}{dc_1} = 0,058$$

$$\underline{RT\Gamma} = -1,40$$

$$\text{LiCl.} \quad \lg F_a = 0,200 c_1 - 0,288 c_1^{0,434}$$

$$\frac{d\gamma}{dc} = 1,99; c_1 = 2,08; \frac{dc}{dc_1} = \frac{1}{1,08}; 2,30 \frac{d \lg F_a}{dc_1} = 0,228$$

$$\underline{RT\Gamma} = -1,30$$

Таким образом, LiCl адсорбируется не хуже, а несколько лучше KCl, что вполне согласуется с результатами моих опытов. Высокое значение величины $\gamma - \gamma_0$ в случае LiCl объясняется возрастанием с концентрацией коэффициента F_a , которое находится в связи с сильной гидратацией иона Li. Было бы небезинтересно произвести вычисление по точной формуле (1) и для различных анионов; к сожалению, соответствующих данных для активностей в литературе в готовом виде не имеется. Во всяком случае можно с уверенностью сказать, что такой пересчет не окажет никакого влияния на отношение между эффектами в ряду Cl', Br', J', так как судя по криоскопическим данным¹⁾ ход коэффициента F_a для KCl, KBr и KJ должен быть почти одинаковым.

Вычислим еще абсолютное значение величины Γ для KCl. Величина RT при комнатной температуре равна $24,2 \cdot 10^9$, отсюда

$$\Gamma = -\frac{1,44}{24,2} \cdot 10^{-9} = -6 \cdot 10^{-11} \frac{\text{гр. мол.}}{\text{см.}^2}$$

для двунормального раствора, или $-3 \cdot 10^{-11}$ для нормального.

¹⁾ Напр., Biltz. Zeitschr. f. physik. Chem. 40, 185 (1902).

Величина Γ для н. KCNS, принимая во внимание значение $\gamma - \gamma_0$ для этой соли, должна быть раз в пятнадцать меньше: $\Gamma = -2 \cdot 10^{-12}$, скачок же потенциала в первом случае равен -2 , а во втором -57 . Отсюда мы можем вычислить скачок потенциала E , соответствующий адсорбции одного моля KCNS:

$$E = - \frac{0,057 - 0,002}{(30 - 2) \cdot 10^{-12}} = -2 \cdot 10^9 \frac{\text{вольт} \cdot \text{см}^2}{\text{гр. мол.}}$$

Величина эта, однако, является лишь грубым приближением вследствие недостоверности значения $\gamma - \gamma_0$ для KCNS.

Соли сильнее всего повышающие пов. нат. воды дают небольшие эффекты обратного знака — наружная часть пов. слоя оказывается заряженной положительно. Эффекты эти, однако, нельзя приписать адсорбции катиона, так как они не обнаруживают зависимости от природы последнего. Как будет показано во второй части работы, молекулы воды в пов. слое сами по себе являются источником разности потенциалов; возможно, что присутствие растворенной соли в значительной концентрации несколько изменяет величину «природного» скачка потенциала воды и что наблюдаемые положительные эффекты нужно отнести именно за счет влияния такого рода.

Особняком среди исследованных веществ стоит аммиак, растворы которого обнаруживают чрезвычайно значительный положительный эффект и соответственно имеют пов. нат. значительно меньшее, чем пов. нат. чистой воды. Заряд, производимое аммиаком, нужно отнести за счет адсорбции недиссоциированной молекулы; мы вернемся к нему при рассмотрении органических аминов.

Перейдем теперь к кислотам. Как уже было отмечено, кислоты заряжают пов. слой при равной концентрации гораздо сильнее соответствующих солей. В полном согласии с этим наблюдением находится тот факт, что кислоты (кроме H_2SO_4) не повышают, а понижают пов. нат. воды: величина Γ для кислот положительна. Понижение растёт в последовательности HCl , HBr , HNO_3 , HJ (по Traube¹⁾), в норм. раств. понижения для этих кислот соответственно равны 0,5; 0,75; 1,1 и 1,45 абс. ед.), что

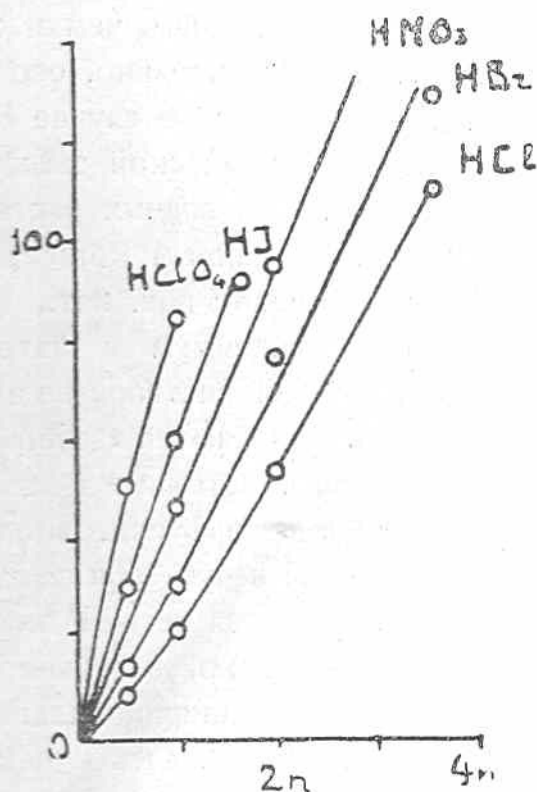


Рис. 4.

¹⁾ Loc. cit.

вполне соответствует результатам моих измерений (рис. 4). Если мы сравним, однако, эффекты кислот и солей не при равных концентрациях, а при равном содержании в пов. слое, то окажется, что первые значительно меньше; так для HCl E равно прибл.— $0,65 \cdot 10^9$, а для HJ — $1 \cdot 10^9$. Отсюда следует, что момент диполей образуемых HCl или HJ в пов. слое значительно меньше момента диполей образуемых KCNS (и другими солями), иначе говоря, заряд H^+ иона гораздо ближе подходит к заряду аниона, чем заряд K^+ иона. Явление это, которое быть может правильно формулировать, как адсорбцию недиссоциированных молекул в случае кислот, в противоположность адсорбции диссоциированных молекул в случае солей, находится несомненно в связи с точечной природой иона водорода. Очевидно также, что диполи с меньшим моментом должны слабее удерживаться растворителем, чем и объясняется увеличенная адсорбция в случае кислот. И действительно, особенно сильно сказывается различие между солями и кислотой в случае HF , момент молекулы которой, судя по величине электролитической диссоциации, должен быть особенно мал. К сожалению, пов. нат. водных растворов HF , насколько мне известно, не было измерено. По данным Röntgen'a и Schneider'a серная кислота в слабых растворах повышает пов. нат., в более крепких растворах последнее проходит через максимум и затем падает. Иначе говоря, молекулы H_2SO_4 в разбавленном растворе не адсорбируются и только при увеличении концентрации появляются адсорбируемые молекулы. Электрометрические измерения, правда, неточные в этом случае вследствие очень большой поправки на потенциал диффузии, вполне подтверждают этот вывод. Слабые растворы ($1/2$ м.) ведут себя так же, как сульфаты, между тем как в крепких (2 м.) получаются весьма значительные эффекты.

Как известно, в случае адсорбции неэлектролитов, величина Γ растет сначала пропорционально c , а затем, по мере заполнения пов. слоя, медленнее, приближаясь к некоторому пределу. Такой же характер имеют в этом случае, как будет показано во 2-ой части, кривые заряжения пов. слоя, — в случае электролитов два фактора изменяют форму этих кривых. Во первых, между зарядами адсорбированных ионов должны действовать отталкивающие силы, растущие вместе с увеличением содержания ионов в пов. слое, вследствие чего величина Γ должна увеличиваться медленнее с c и не может дойти до своего предельного значения. Этот фактор будет сказываться тем сильнее, чем лучше адсорбируется соль; типичной кривой для этого случая может служить кривая KCNS (рис. 2). Другим фактором является рост коэффициента активности в крепких растворах; под действием этого фактора величина Γ должна расти скорее с c . Такой рост коэффициента активности наблюдается в особенности в случае сильно гидратированных солей и кислот; можно сказать, что в этом случае в крепких растворах происходит сильная дегидратация аниона или

всей молекулы, вследствие чего и уменьшается работа по удалению их из раствора на поверхность.

Типичными примерами кривых с преобладанием влияния второго фактора являются кривые CaCl_2 (рис. 3) и HCl (рис. 4). Остальные кривые являются промежуточными между этими двумя крайними формами.

Последовательность анионов от CNS' к F' , которая наблюдается при адсорбции на границе между растворами и воздухом, совпадает, с так называемым, лиотропным рядом для анионов, который был установлен Фрейндлихом и который по Фрейндлиху дает порядок возрастания сродства анионов к воде, меру их гидрофилии. Строго доказанным возрастание гидрофилии можно считать в ряду J' , Br' , Cl' , F' , для которых Фаянсу ¹⁾ удалось вычислить тепловые эффекты, соответствующие растворению гр. мол. газообразных ионов в воде. Полагая эффект для Cl' произвольно равным нулю, он получил

F'	Cl'	Br'	J'
41	0	—9	—20,

т. е. теплота гидратации тем меньше, чем больше радиус иона. Таким образом, можно с несомненностью утверждать, что ион иода легче перевести на поверхность раствора из его середины, чем ион фтора, благодаря тому, что сродство воды к иону иода значительно меньше, чем к иону фтора. Для других ионов величины теплот гидратаций неизвестны, несомненно только, что величина эта сильно растет с зарядом иона. Соответственно, мои измерения показывают, что адсорбция двувалентных ионов гораздо меньше адсорбции сходно построенных одновалентных. Так, например, ионы ClO_3' , NO_3' , с одной стороны, ClO_4' , MnO_4' , с другой стороны, сильно адсорбируются, в то время как ионы SO_3'' , CO_3'' и SO_4'' , CrO_4'' совершенно не адсорбируются. Подобным же образом адсорбируемость падает в ряду $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}''$, $\text{Fe}(\text{CN})_6'''$, $\text{Fe}(\text{CN})_6'''$ ²⁾.

Ряды анионов, получаемые из наблюдений разного рода, вообще говоря несколько отличаются между собой. Иначе оно не могло бы быть, так как вообще говоря, кроме иона и растворителя, вводится еще какое

¹⁾ Naturwissenschaften 9, 729 (1921); Verhandl. d. deutsch. phys. Ges. 21, 549, 709, 714 (1919); Born, *ibid.* стр. 679.

²⁾ Возрастание адсорбируемости в ряду F' , Cl' , Br' , J' совершенно аналогично возрастанию адсорбируемости в гомологических рядах органических соединений (правило Траубе); еще больше растет она при переходе от J' к J_3' . Любопытно, однако, что в ряду ClO_3' , BrO_3' , JO_3' эффекты не растут, а падают. Так как подвижность иона JO_3' также гораздо меньше подвижности ClO_3' (33,9 и 55), то несомненно, что ион JO_3' действительно гораздо сильнее гидратирован, чем ион ClO_3' . Такое возрастание сродства к воде при увеличении атомного объема для ионов с сильно заряженным центральным атомом является повидимому общим явлением и выражается в ряде случаев в увеличении основности соответствующих кислот; примерами могут служить H_2SO_4 и H_2TeO_6 , HClO_4 и H_3JO_6 , HNO_3 и H_3PO_4 .

нибудь вещество, по отношению к которому различные ионы могут обладать различным сродством. Так, например, адсорбция ионов поверхностью ртути / раствор, которая приводит к смещению максимума электрокапиллярных кривых и потенциала ртутного капельного электрода (и в этом случае адсорбируется только анион) возрастает в такой последовательности ¹⁾



Адсорбируемость ионов CN' , J' и в особенности S'' является в этом случае увеличенной по сравнению с их адсорбируемостью на границе раствор / воздух, и как раз эти ионы дают самые прочные комплексы со ртутью. Таким образом, несомненно, что при адсорбции этих ионов, наряду с величиной их сродства к воде играет роль и величина их сродства к ртути. Более благоприятные условия для сравнения имеют место на границе между водными растворами и возможно индифферентным органическим растворителем. На такой границе, как показал Beutner ²⁾, возникают разности потенциалов, обусловленные неодинаковостью коэффициентов распределения различных ионов между неводным растворителем и водой. Очевидно, что те ионы, для которых этот коэффициент распределения больше, будут стремиться в большем размере перейти в неводный растворитель, сообщая ему соответствующий заряд. Представляется естественным предположить, что ионы, которые могут быть с меньшей затратой работы перенесены на поверхность воды, могут быть также легче переведены из водной фазы в неводную, так что для таких ионов указанный коэффициент распределения имеет более высокие значения. В подтверждение этого приведем величины разностей потенциалов по Beutner'у между о-толуидином и рядом водных растворов, выбирая разность потенциалов о-толуидин / 0,1 н. NaCl произвольно в качестве нулевой точки.

0,1 н. Na_2SO_4		—120
0,1 » NaCl		0
0,1 » NaBr		65
0,1 » NaNO_3		67
0,1 » NaJ		133
0,1 » NaCNS		140

Параллелизм между этими разностями потенциалов и измеренными мною нельзя не признать удивительным. Во всяком случае несомненно, что последовательность анионов, установленная по их адсорбции на поверхности воды, имеет перед всеми другими последовательностями преимущество отсутствия в изучаемой системе какого бы то ни было третьего вещества, которое всегда может быть источником осложнений.

¹⁾ Gouy, Ann. chim. et phys. (7) 29, 145 (1903).

²⁾ Zeitschr. f. physik. chem. 87, 385 (1914).

Электрометрические измерения показывают, что неорганические катионы, даже такие, как Rb^+ и Cs^+ на поверхности воды не адсорбируются ¹⁾. Отсюда можно заключить, что сродство катионов к воде вообще говоря больше сродства анионов. Достоверных способов сравнения теплот гидратации катионов и анионов мы не имеем, так как из опытных данных можно получить только сумму теплот гидратации для двух разноименных ионов или разность теплот для двух одноименных. Фаянс сделал, однако, попытку подойти к решению этого вопроса и по двум методам нашел, что теплота гидратации иона K равна приibl. 82 кал., откуда для хлора получается значение 88 кал. Такой результат находится в прямом противоречии с моими данными.

Первый метод Фаянса основан на найденном им совершенно эмпирическом правиле растворимости, и мы его не будем касаться. Второй метод исходит из абсолютного значения потенциала нормального каломельного электрода. Следуя Оствальду, Фаянс принимает его равным 0,56. В действительности, как я показал ²⁾, значение это вследствие существования скачка потенциала в пов. слое воды, не может быть правильным; если определять положение максимума пользуясь не водой, а спиртами, то получаются гораздо меньшие значения (около 0,2), и так как скачок потенциала в пов. слое в этом случае вероятно меньше, чем в случае воды, то полученные величины должны быть ближе к истинному значению абсолютного потенциала. Если вместо числа 0,56 взять 0,2, то для теплоты гидратации иона K^+ вместо 80 кал., как нашел Фаянс, получится 88 кал. Далее, для суммы теплот гидратации K^+ и Cl^- Фаянс принимает значение 170 кал., основываясь на данных Foote и Mohler'a о работе ионизации газообразного HCl ; однако, согласно новейшим исправленным данным Knipping'a ³⁾, число Foote и Mohler'a, а следовательно, и указанную сумму нужно понизить на 10 калорий. Таким образом, мы получаем для K^+ 88 кал. и для Cl^- 72 кал. Для Cs^+ теплота гидратации в этом случае будет равна 78 кал., т. е. больше, чем для Cl^- , что находится в полном согласии с моими данными. Окончательное решение этого вопроса может быть конечно только результатом дальнейшего исследования. Существует еще одно явление, которое изучалось с целью определения величины разностей потенциалов между растворами и воздухом, а именно, катафорез пузырьков воздуха в воде ⁴⁾. Хотя при катафоретических измерениях решающее значение имеет не весь скачок потенциала, а только часть его, все же можно

¹⁾ Однако, органические катионы, как, напр., $N(C_2H_5)_4^+$, адсорбируются прекрасно, давая очень значительные разности потенциалов соответствующего знака и понижая пов. нат. воды.

²⁾ Электростатические явления, стр. 258.

³⁾ *Encycl. d. Math. Wiss.* Bd. V, H. 4. (Born. Dynamik d. Kristallgitter) стр. 750.

⁴⁾ *Mc. Taggart. Phil. Mag.* (6) 27, 297; 28, 367 (1914).

было ожидать известного параллелизма между данными обоих методов. Опыт, однако, такого параллелизма не выявляет. Отрицательная разность потенциалов на границе между воздухом и водой, при прибавлении электролитов уже в малой концентрации исчезает или меняет свой знак на обратный; иначе говоря, наблюдаемое изменение скачка потенциала обратно тому, которое обнаруживается моими измерениями. В связи с явлениями катафореза я поставил несколько опытов, чтобы выяснить, существует ли действительно различие между скачком потенциала в пов. слое чистой воды и скачком потенциала в пов. слое очень слабых растворов электролитов, скажем 0,01 н. KCl или 0,01 н. H_2SO_4 . Первые опыты дали как будто положительные результаты; однако, вскоре оказалось, что наблюдаемые разности потенциалов лежат целиком в трубке I, т. е. возникают при движении плохо проводящей дистиллированной воды вдоль стеклянных стенок (Strömungsströme); действительно, величина измеренной э.м.с. совершенно не изменялась, когда струя, вместо того, чтобы течь в воздух, текла прямо в раствор KCl, в который погружалось капиллярное отверстие трубки I. Приведем результаты нескольких опытов такого рода:

- 1) 0,01 н. KCl // дистилл. вода / 0,01 н. KCl = 101,5
0,01 н. KCl / дистилл. вода / 0,01 н. KCl = 101,5
- 2) 0,01 н. KCl // дистилл. вода / 0,01 н. KCl = 29 (другая проба воды).
0,01 н. KCl / дистилл. вода / 0,01 н. KCl = 30
- 3) 0,01 н. KCl // $2 \cdot 10^{-5}$ м. Th (NO_3)₄ / 0,01 н. KCl = — 12
0,01 н. KCl / $2 \cdot 10^{-5}$ м. Th (NO_3)₄ / 0,01 н. KCl = — 10.

Особенно поучителен последний опыт, в котором прибавление ничтожных количеств Th (NO_3)₄ вызывает перезарядку стеклянных стенок и изменение знака Strömungsstrom'a; разность же потенциалов между воздухом и водой как до, так и после прибавления Th (NO_3)₄ была равна разности потенциалов между воздухом и 0,01 н. KCl. Результаты этих опытов не могут не заставить усомниться в правильности общепринятой теории катафореза. На совершенно аналогичные противоречия наталкиваемся мы и при сопоставлении полученных мною данных с наблюдениями над возникновением зарядов при разбрызгивании жидкостей и т. п. явлениях.

В заключение считаю своим долгом поблагодарить глубокоуважаемого Алексея Николаевича Баха за исключительное внимание, проявленное им по отношению к моей работе.

Москва

Химический Институт
имени Л. Я. Карпова.