

В. С. Н. Х. С. С. С. Р.

№ 177. НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЕ УПРАВЛЕНИЕ № 177

Труды Химического Института имени Л. Я. Карпова
Выпуск 5

1-го ноября 1926 г.

СБОРНИК РАБОТ
ПО ЧИСТОЙ И ПРИКЛАДНОЙ ХИМИИ

ПОД РЕДАКЦИЕЙ ДИРЕКТОРА ИНСТИТУТА

А. Н. БАХА

ИЗДАНИЕ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОГО УПРАВЛЕНИЯ В. С. Н. Х.

МОСКВА — 1926

I. Общая и физическая химия.

О влиянии электрического поля на адсорбцию нейтральных молекул.

Часть I. Адсорбция на поверхности ртути.

А. Фрумкин.

Взаимоотношения между зарядом адсорбирующей поверхности и способностью ее адсорбировать ионы были неоднократно предметом физико-химических исследований, между тем как вопрос о влиянии электрического поля в случае адсорбции нейтральных молекул до сих пор остался совершенно неразработанным ¹⁾.

Вопрос этот представляет, однако, несомненный интерес как в теоретическом отношении, так и в связи с теми случаями практического применения адсорбентов, когда на поверхности, адсорбирующей органические вещества, могут возникать значительные электрические поля (флотация сернистых руд, каталитическое гидрирование в водных растворах и т. д.).

Целью настоящего исследования является заполнение указанного пробела, причем в первой части работы на примере адсорбирующей поверхности ртути, который во многих отношениях можно считать простейшим, даются математические основания теории. Последняя в этом случае может быть проработана до конца, вплоть до количественного истолкования наблюдаемых электрокапиллярных кривых, и полученные формулы могут быть применены, как будет показано в последующих частях, в случаях твердых адсорбентов, представляющих значительно большие трудности.

Гуи ²⁾ первый обратил внимание на характерные особенности электрокапиллярных кривых, наблюдаемых в присутствии поверхностно актив-

¹⁾ Единственную попытку, сделанную в этом направлении Шиката (Trans. Far. Soc. 21,42, 1925), нужно признать теоретически совершенно необоснованной.

²⁾ Ann. chim phys. (8) 8, 294 (1908).

ных органических веществ. В качестве типичного примера мы можем привести кривые третичного амилового спирта, детально изученного Гуи и впоследствии мною ¹⁾. На рис. 1 нанесены результаты моих измерений. Высшая кривая относится к основному раствору, норм. NaCl; последующие кривые были получены с растворами, которые кроме норм. NaCl содержали еще и третичный амиловый спирт в следующих концентрациях: $c = 1/100, 1/20, 1/10, 2/10, 4/10$ молей в литре. Ординаты дают поверхностные натяжения γ на границе между ртутью и раствором, измеренные с помощью капиллярного электрометра системы Гуи (в абс. ед.), аб-

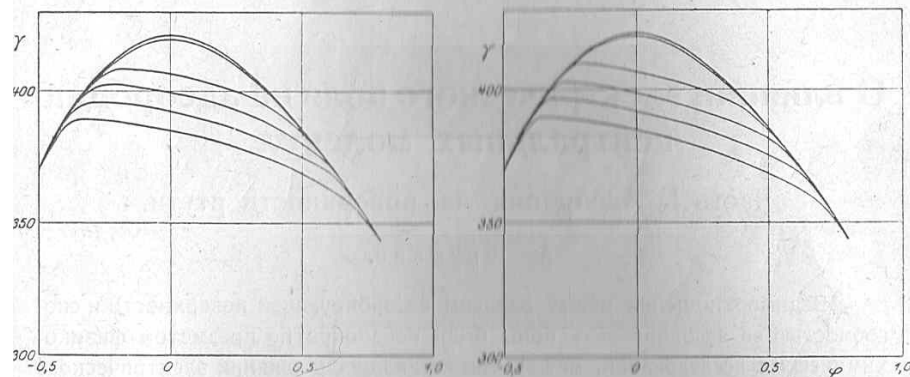


Рис. 1.

Рис. 2.

сциссы-же—разности потенциалов между раствором и ртутью ϕ (в вольтах), причем значение разности потенциалов в максимуме кривой основного раствора было принято за нулевое. Из рис. 1 видно, что первоначальная, напоминающая параболу, кривая претерпевает в присутствии спирта сильную деформацию, причем пограничное натяжение понижается. При этом форма измененных кривых определяется следующими обстоятельствами: 1) Понижение γ делается равным нулю при достаточно больших абсолютных значениях ϕ , так что деформированные кривые, в конце концов, сливаются с основной кривой. 2) Изменение направления деформированных кривых происходит в очень узком интервале, так что на этих кривых получаются настоящие углы. Углы эти тем резче выражены, чем выше концентрация электролита и капиллярно-активного вещества; в гомологических рядах углы делаются тем определеннее, чем больше число углеродных атомов в молекуле. Особенности кривых амилового спирта распространяются за немногими исключениями также на другие вещества, изученные в большом количестве Гуи. Положение максимума и наклон средней части кривой могут быть, конечно, различны, также и изменение направления кривой может

¹⁾ Электрокапиллярные явления и электродные потенциалы, стр. 152. Одесса, 1919.

происходить в гораздо большем интервале, но во всех случаях понижение поверхностного натяжения ограничено средней частью кривой, и деформированные кривые сливаются с кривой основного раствора при достаточно больших абсолютных значениях ϕ . Гуи указал на то, что это явление может быть объяснено антагонизмом между существованием электрического поля и адсорбцией нейтральных молекул. До сих пор не было попыток подойти к этим явлениям количественно и дать математическую теорию появления столь резких углов. Для того, чтобы предсказать ход деформированной электрокапиллярной кривой, нужно очевидно знать, как влияет на процесс адсорбции электрокапиллярного вещества электрическое поле. Сначала мы установим зависимость от ϕ работы адсорбции W , т. е. той работы, которая выигрывается при переходе одного моля активного вещества из середины раствора на поверхность. Пусть в отсутствии электрического поля $W = W_0$. Если ϕ отлично от нуля, то сюда прибавляется два члена, зависящие от ϕ . Действительно, при адсорбции молекул органических веществ должна быть выполнена некоторая дополнительная работа против электрических сил, ибо эти молекулы имеют меньшую диэлектрическую постоянную и большую длину, чем молекулы воды. Вследствие этого, для того, чтобы вогнать в электрическое поле заряженной ртутной поверхности органические молекулы, должна быть выполнена некоторая работа ¹⁾. Если емкость двойного слоя на единицу площади в отсутствии адсорбированных молекул равна C ²⁾, и та же емкость для поверхности, насыщенной этими молекулами, равняется C' , то работа, выполненная при процессе адсорбции против электрического поля, на единицу поверхности равна

$$\frac{1}{2} (C - C') \phi^2.$$

Сюда нужно добавить еще один член, который зависит от дипольного момента адсорбируемой молекулы. Чтобы учесть его влияние, мы вводим величину ϕ_N , т. е. ту разность потенциалов, которая возникает между раствором и незаряженной поверхностью ртути, если эта последняя целиком покрыта адсорбированными молекулами; эта разность потенциалов, следовательно, определяется исключительно ориентировкой молекулярных диполей.

Как показывает простой расчет, существование дипольных моментов обуславливает наличие добавочной работы, равной $C' \phi_N \phi$. В сумме

¹⁾ Если мы прибавляем воду к алкольному раствору электролита, то, наоборот, молекулы воды будут втягиваться электрическим полем, так что адсорбция воды наблюдается, как это было мною показано, только при больших значениях ϕ («Электрокапиллярные явления и электродные потенциалы», стр. 187) — в этом случае W_0 имеет отрицательное значение. Выдавливание электрическим полем молекул с меньшей диэлектрической постоянной с поверхности в значительной степени аналогично высаливающему влиянию концентрированных растворов электролитов в том смысле, как оно было истолковано Дебаем (Phys. Zeitschr. 26, 22, 1925).

²⁾ Мы принимаем в этом случае, что C не зависит от ϕ ; в каких пределах это допустимо, см. Штерн. Zeitschr. f. Elektrochem. 30, 508, (1924).

мы имеем, если обозначить через S величину Ns (N —число Авогадро, s —площадь, действительно занимаемая одной адсорбированной молекулой):

$$W = W_0 - 1/2(C - C')\varphi^2 S - C'\varphi_N \varphi S = W_0 - \Delta_e S + 1/2 C' \varphi (\varphi - 2\varphi_N) S \quad (1)$$

ибо Δ_e — понижение пограничного натяжения в основном растворе, вызванное одним электрическим полем, при условии постоянной емкости, — равно $1/2 C \varphi^2$. Если мы примем, что число мест, занятых адсорбированными молекулами, и силы, действующие между ними, не зависят от электрического поля, то из Больцмановского принципа распределения следует, что изменение в работе адсорбции, равное

$$-\Delta_e S + 1/2 C' \varphi (\varphi - 2\varphi_N) S = \Phi S^1,$$

соответствует изменению концентрации в отношении $\frac{\Phi S}{RT}$. До тех пор, следовательно, пока уравнение состояния адсорбированного слоя может быть рассматриваемо, как независимое от электрического поля, возникновение разности потенциалов φ между металлом и раствором равнозначно разбавлению первоначального раствора в отношении $e^{\frac{\Phi S}{RT}}$. Доказательство этого может быть выведено и более термодинамическим путем. Из общих уравнений, данных Гиббсом, следует, как это легко может быть доказано ²⁾ для границы ртуть/раствор при постоянной концентрации электролита,

$$d\gamma = \varepsilon d\varphi - RT\Gamma d\ln c,$$

где ε есть заряд поверхности ртути на единицу поверхности, а Γ —адсорбированное количество активного вещества в молях на см^2 , в то время как обозначения c и φ имеют прежний смысл. Отсюда следует:

$$\frac{1}{RT} \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \ln c} \right) = - \left(\frac{\partial \Gamma}{\partial \varphi} \right)_c \quad (2)$$

Уравнение это впервые было выведено Гуи ³⁾

Из (2) следует

$$\frac{1}{RT} \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \Gamma} \right)_\varphi = - \left(\frac{\partial \Gamma}{\partial \varphi} \right)_c : \left(\frac{\partial \ln c}{\partial \Gamma} \right)_\varphi = \left(\frac{\partial \ln c}{\partial \varphi} \right)_\Gamma \quad (3)$$

¹⁾ Выражению, полученному для Φ , можно дать еще другую форму, которая нам пригодится впоследствии, если ввести величину $\varphi' = \varphi - \varphi_{\max}$, где $\varphi_{\max}$ есть значение, соответствующее максимуму W (или Φ) и равное, как легко показать, $\frac{C'}{C - C'} \varphi_N$. В этом случае мы получим:

$$\Phi = 1/2 \frac{C' \varphi_N^2 - (C - C') \varphi'^2}{C - C'} = \Phi_{\max} - 1/2 (C - C') \varphi'^2.$$

²⁾ Фрумкин, loc. cit., стр. 159.

³⁾ Ann. de phys. (9), 7, 134, (1917).

При допущениях, которые мы сделали выше, мы имеем:

$$\varepsilon = -C(1 - \Gamma S)\varphi - C'\Gamma S(\varphi - \varphi_N) \\ \frac{\partial \varepsilon}{\partial \Gamma} = (C - C')\varphi S + C'\varphi_N S. \quad (4)$$

Вводя это выражение в (3), мы получаем после интегрирования для логарифма отношений двух значений C , соответствующих одинаковым значениям Γ :

$$\left| \ln c \right|_0^\varphi = - \frac{\Phi S}{RT} \quad (5)$$

Если c изменяется с φ , то вместо (4) мы напишем

$$\varepsilon = (1 - \Gamma S)\varepsilon_{\Gamma=0} - C'\Gamma S(\varphi - \varphi_N) = -(1 - \Gamma S) \frac{\partial \Delta_e}{\partial \varphi} - C'\Gamma S(\varphi - \varphi_N); \\ \frac{\partial \varepsilon}{\partial \Gamma} = \frac{\partial \Delta_e}{\partial \varphi} S + C'(\varphi_N - \varphi) S;$$

после интегрирования этого выражения мы получим опять уравнение (5). Таким образом, если мы знаем зависимость поверхностного натяжения от концентрации при $\varphi = 0$, то, при подходящем выборе констант C' и φ_N , мы можем вычислить понижение поверхностного натяжения активным веществом Δ для всех значений φ , ибо одинаковым значениям Γ соответствуют при сделанных предположениях также равные значения Δ . Δ, c кривая, из которой в этом случае мы должны исходить, может быть дана как графически, так и уравнением. Мы пойдем вторым путем, ибо он дает нам лучший обзор всех возможных форм электрокапиллярных кривых. Как это мною было доказано ¹⁾, Δ, c кривые могут быть выражены следующей системой уравнений:

$$\frac{\Delta}{A} = -\ln(1 - x) - ax^2 \quad (6)$$

$$Bc = \frac{x}{1 - x} e^{-2ax}; \quad (6a)$$

при этом x означает отношение адсорбированного количества Γ к Γ_∞ , тому адсорбированному количеству, которое соответствует насыщению поверхности ($\Gamma_\infty = \frac{1}{S}$); A, B —константы, имеющие следующее физическое значение:

$$A = RT\Gamma_\infty = \frac{RT}{S} \quad (7)$$

$$B = \frac{\delta}{1000\Gamma_\infty} e^{\frac{W}{RT}} \quad (8)$$

где δ есть толщина поверхностного слоя; наконец, a есть константа, которая определяет величину взаимного притяжения адсорбированных

¹⁾ Сборник работ по чистой и прикладной химии Института им. Л. Я. Карпова № 4, стр. 64.

молекул. Если величины A , B и a даны, то из уравнения (6а) для каждого значения c может быть вычислено соответствующее значение x и затем по (6) соответствующее значение Δ ; при целесообразном выборе постоянной можно, как это было мною указано, действительно выразить c достаточной точностью все Δ, c кривые. Если a равно нулю, то система уравнений (6) переходит в известное уравнение Шишковского:

$$\Delta = A \ln (Bc + 1),$$

которое дает достаточное приближение для веществ с не слишком большим молекулярным весом, частицы которых не оказывают друг на друга заметного притяжения в поверхностном слое. Если $a > 2$, то кривая Δ, c состоит из двух ветвей, в точке пересечения которых, т.-е. при определенном значении c , наступает внезапное изменение плотности адсорбированного слоя; при меньших значениях существуют только совершенно разбавленные адсорбированные слои, при более высоких значениях только почти насыщенные. При значениях a меньших, чем 2, такие явления конденсации не наступают, и кривая Δ, c не имеет угла; но если значение a не слишком мало, то существует концентрационный интервал, в котором плотность адсорбированного слоя быстро нарастает и соответственно этому Δ, c кривая более или

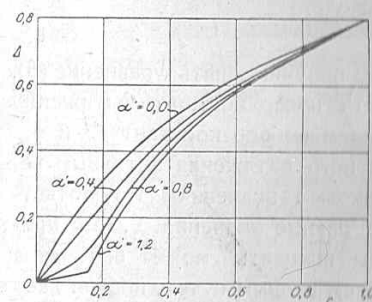


Рис. 3.

менее резко загибается (см. рис. 3, где изображено семейство Δ, c кривых, при чем $A = \lg_{10} e$; постоянные B были выбраны с тем расчетом, чтобы значение $\Delta = 0,8$ для всех значений a соответствовало $c = 1,0$; a'' обозначает $a \lg_{10} e$). Чем больше число углеродных атомов в соединении, тем более высоким значениям a соответствуют *ceteris paribus* наблюдаемые Δ, c кривые. При сделанных нами допущениях постоянные A и a не зависят от φ , для B же мы имеем по (8), (1) и (7)

$$B = B_0 e^{\frac{\phi_0}{RT}} = B_0 e^{\frac{\phi}{A}} \dots \dots \dots (9)$$

если обозначить через B_0 значение для B , соответствующее $\varphi = 0$. Теперь по (6) и (6а) мы можем вычислить для каждой пары значений φ и c соответствующее значение для Δ и также пограничное натяжение, ибо

$$\gamma = \gamma_0 - \Delta_e - \Delta \dots \dots \dots (10)$$

где γ_0 — пограничное натяжение в максимуме кривой основного раствора.

В случае третичного амилового спирта можно достаточно точно выразить Δ, c кривую, соответствующую $\varphi = 0$, если приравнять

$A = 24,0 \lg_{10} e$; $B = 12,7$ и $a'' = 0,8$. При вычислении функции Φ , я пользовался следующими значениями: $C' = 44$; $\varphi_N = -0,5$ ¹⁾.

Результаты вычислений собраны в таблице (см. стр. 10).

Кривые рис. 2 были нанесены по вычисленным значениям; мы видим, что теория воспроизводит не только общий характер наблюдаемых кривых, но что экспериментальные данные и вычисленные значения между собою достаточно согласованы; среднее квадратичное отклонение равно 0,6, что лишь немного превосходит среднюю ошибку наблюдения.

Тем не менее теория нуждается в некотором дополнении для того, чтобы выразить результаты наблюдений с полной точностью. Действительно, если мы сравним полученные экспериментально Δ, c кривые для $\varphi = -0,3$ и $\varphi = 0,0$, то мы видим, что они не могут быть переведены одна в другую изменением масштаба, как этого требует теория, и что кривая для $\varphi = -0,3$ спадает при малых значениях c слишком быстро, чтобы ее можно было представить системой уравнений (6) с приведенным значением a'' . В этом случае нужно было бы взять еще более высокое значение для a'' для того, чтобы избежать расхождения с наблюдаемыми значениями (см. рис. 4, где нанесены Δ, c кривые, полученные экспериментально для $\varphi = -0,3$ и $\varphi = 0,0$). Другими словами, существование электрического поля обуславливает видимое увеличение аттракционной постоянной в уравнении (6). Более быстрое спадание кривых ведет к тому, что углы на наблюдаемых кривых выражены гораздо острее, чем на кривых, полученных теоретически, которые имеют довольно плавный загиб. Это особенно ясно видно на рис. 5, где нанесена в большем масштабе вычисленная кривая для $c = 0,4$ (II; I — кривая основного раствора) рядом с результатами очень точных наблюдений Гуи (III; абсолютные значения не могут быть непосредственно сравниваемы,

¹⁾ Постоянные C' и φ_N могут быть найдены следующим образом. Уравнение электрокапиллярных кривых сводится в случае полного насыщения пограничного слоя адсорбированными молекулами, как в этом легко убедиться, к

$$\gamma = \text{const} - \frac{1}{2} C' (\varphi - \varphi_N)^2 - A \ln c,$$

ибо для $1 - x \approx 0$ системы уравнений (6) сводится к

$$\Delta = A \ln Bc + Aa,$$

откуда, принимая во внимание (9), (1) и (10), непосредственно получается приведенное уравнение. Таким образом C' и φ_N могут быть найдены из наклона и кривизны средней части кривой концентрированных растворов, где практически можно считать поверхностный слой насыщенным (кривые для различных значений C в этой области, пока c не слишком мало, практически параллельны). Если $C' \approx 0$, а a имеет большое значение, то получаются горизонтальные, на всем своем протяжении прямые срезы, каковые действительно наблюдаются в случае высших членов гомологических рядов (см., напр., кривую гептилового спирта у Гуи и Ann. chim. phys. (8), 8, 309, 1906). В общем углы будут выражены тем резче, чем больше C и a и чем меньше C' , что объясняет упомянутое в начале работы влияние концентрации электролита и длины цепи, ибо разбавление электролита соответствует уменьшению C , а удлинение цепи увеличению a и уменьшению C' .

	$\varphi = -0,5$		$\varphi = -0,3$		$\varphi = -0,2$	
	Набл.	Выч.	Набл.	Выч.	Набл.	Выч.
n. NaCl	369,7	—	402,4	—	412,7	—
+ 0,01 мол. $C_5H_{12}O$	—	—	—	—	412,2	412,4
+ 0,05 " "	369,7	369,7	402,4	401,8	409,9	408,6
+ 0,1 " "	—	—	401,5	400,4	402,4	402,2
+ 0,2 " "	—	—	396,5	395,7	395,7	395,4
+ 0,4 " "	368,3	369,5	389,5	389,1	388,5	382,2

ибо опыты Гуи относятся к другому основному раствору и к несколько более высокой концентрации). Эти соотношения могут получить следующее толкование. До сих пор мы предполагали, что каждая адсорбированная молекула занимает в поверхностном слое одинаковую площадь, независимо от того, адсорбированы ли в этом слое другие молекулы, или нет, другими словами, мы предполагали, что величина S в уравнении (4) не зависит от Γ . В действительности мы знаем, что это не всегда имеет место. Если на границе вода/воздух адсорбируются молекулы с длинной углеродной цепью, то цепи располагаются сначала плоско по поверхности, и только тогда, когда на поверхности нет достаточно свободных мест, цепи становятся к ней перпендикулярно ¹⁾. Поверхность, покрытая одним моном, будет, следовательно, убывающей функцией от Γ . Для такого соединения, как третичный амиловый спирт, также можно принять, что значение S , соответствующее $\Gamma = 0$, несколько больше, чем значение, соответствующее $\Gamma = \Gamma_{\infty}$. В дальнейшем, для простоты мы будем считать S линейной функцией Γ :

$$S = \alpha + \beta \Gamma$$

и обозначать отношение

$$(S)_{\Gamma=0} : (S)_{\Gamma=\Gamma_{\infty}}$$

через k . Тогда мы имеем:

$$\alpha = (1 + \beta \Gamma_{\infty}) k,$$

и так как

$$\alpha \Gamma_{\infty} + \beta \Gamma_{\infty}^2 = 1,$$

то

$$\alpha = \frac{k}{\Gamma_{\infty}}, \quad \beta = \frac{1-k}{\Gamma_{\infty}^2};$$

из этого, согласно (4); следует:

$$\varepsilon = -C\varphi \left(1 - \frac{k}{\Gamma_{\infty}} \Gamma - \frac{1-k}{\Gamma_{\infty}^2} \Gamma^2\right) - C' \left(\frac{k}{\Gamma_{\infty}} \Gamma + \frac{1-k}{\Gamma_{\infty}^2} \Gamma^2\right) (\varphi - \varphi_N),$$

¹⁾ Фрумкин. Сборник № 4, стр. 92.

$\varphi = 0,0$		$\varphi = 0,2$		$\varphi = 0,4$		$\varphi = 0,6$		$\varphi = 0,8$	
Набл.	Выч.	Набл.	Выч.	Набл.	Выч.	Набл.	Выч.	Набл.	Выч.
421,2	—	414,3	—	397,2	—	373,6	—	343,4	—
420,2	419,4	412,7	413,0	396,4	396,8	373,3	373,5	—	—
406,8	406,2	401,5	401,9	393,2	392,7	372,7	373,2	343,2	343,4
398,8	399,1	393,5	394,8	386,1	386,4	371,7	372,4	—	—
392,0	392,0	386,8	387,3	379,8	379,5	369,7	369,5	—	—
384,8	384,8	380,0	380,5	372,7	372,9	363,4	363,3	343,0	342,8

$$\frac{1}{RT} \frac{\partial \varepsilon}{\partial \Gamma} = -\frac{1}{RT\Gamma_{\infty}} [k + 2(1-k)x] [(C-C')\varphi + C'\varphi_N]$$

и по (3)

$$\left| \ln c_0^{\varphi} \right| = -\frac{\Phi}{A} [k + 2(1-k)x] \quad \dots \dots \dots (11)$$

вместо уравнения (5); одинаковым значениям для Γ , однако, теперь уже не соответствуют больше одинаковые значения Δ . Комбинируя уравнение

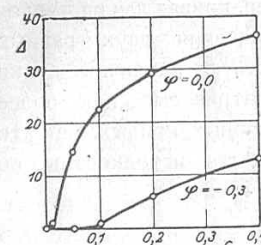


Рис. 4.

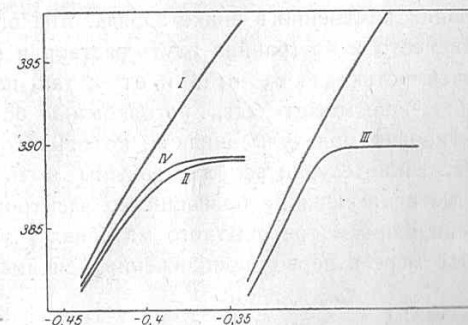


Рис. 5.

(11) с уравнениями (8) и (6a), мы получаем следующее адсорбционное уравнение:

$$B_0 e^{\frac{\Phi}{A} k} c = \frac{x}{1-x} e^{-2 \left[a - (k-1) \frac{\Phi}{A} \right] x} \quad \dots \dots \dots (12)$$

и, привлекая термодинамическое уравнение Гиббса:

$$\frac{\partial \Delta}{\partial \ln c} = RT\Gamma$$

$$\frac{\Delta}{A} = -\ln(1-x) - \left[a - (k-1) \frac{\Phi}{A} \right] x^2 \quad \dots \dots \dots (12a)$$

Влияние электрического поля, следовательно, выражается теперь не только в уменьшении константы B в отношении $e^{-\frac{\Phi}{A} k}$

чении константы a на $-(\kappa-1)\frac{\Phi}{A}$. Этот вывод во всяком случае не совсем строг, так как при сделанных предположениях C' должно зависеть от Γ , а S от φ , а не только от Γ , чем мы пренебрегли. Если мы вычислим теперь ход электрокапиллярной кривой вблизи угловой точки по уравнению (12) и (12а), причем мы дадим κ для пробы значение 1,09, то мы получим кривую IV (рис. 5). Следовательно, для того, чтобы привести в соответствие результаты теории и наблюдения, достаточно допустить, что S немного изменяется с Γ . К сожалению, точность наблюдений недостаточна для того, чтобы вычислить значение величины κ , а следовательно, и площадь, занимаемую молекулами в поверхностном слое в различных стадиях процесса адсорбции; однако, принципиально это вполне возможно.

Величина φ_N нами рассматривалась, как постоянная. Многочисленные же опыты ¹⁾ над зависимостью заряда от адсорбированного количества на границе раствор/воздух, мною выполненные, показывают, что такое предположение может быть рассматриваемо лишь, как первое приближение; отношение изменения разности потенциалов на границе двух фаз, вызванного адсорбцией, к адсорбированному количеству не постоянно, а обнаруживает в большинстве случаев заметный ход. В некоторых случаях ($\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{OH}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{COONa}$) можно даже наблюдать при определенной концентрации изменение в знаке заряда. Аналогичные условия, несомненно, имеют место и на границе ртуть/раствор, и в общем приходится считаться с зависимостью для φ_N от Γ и от φ ; так, например, кривая для растворов анилина ²⁾ не может быть истолкована без допущения двух разных ориентировок молекулы анилина, которым соответствуют различные знаки заряда. Такие случаи все же должны быть рассматриваемы, как более сложные исключения, и большинство электрокапиллярных кривых, как это видно при просмотре опытного материала, могут быть истолкованы, по крайней мере в первом приближении, принимая $\varphi_N = \text{const.}$

Zusammenfassung.

Es wurde eine elektrostatische Theorie der Beeinflussung der Adsorption von Neutalmolekülen durch das elektrische Feld an der Trennungsfläche Lösung/Quecksilber entwickelt. Es wurde gezeigt, dass diese Theorie das Auftreten von schroffen Richtungsänderungen der Elektrokapillarkurven, wie sie zuerst von Gouy beobachtet wurden, rechnerisch zu deuten vermag.

Москва.

Химический Институт
имени Л. Я. Карпова.

¹⁾ Сборник Института им. Л. Я. Карпова № 3, стр. 17; № 4, стр. 83.

²⁾ Гу и. Ann. chim. phys. (8) 9, 112, (1907).