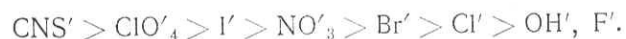


К вопросу о строении поверхностного слоя, ч. VII.

Адсорбция ионов на поверхности воды.

А. Фрумкин, С. Райхштейн и Р. Кульварская.

Как было указано в первой части этой работы¹⁾, из измерений разности потенциалов на границе воздух/растворы неорганических электролитов следует, что поверхность этих растворов во многих случаях заметно обогащена анионами, причем анионы тем сильнее адсорбируются, чем слабее они гидратизированы. Так, для одновалентных анионов наблюдается следующая последовательность по порядку падающей адсорбции:



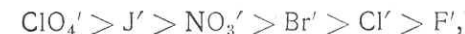
Напротив, заметной адсорбции катионов, даже тех, которые слабее гидратизированы, как Cs, не удалось установить. Нами было также указано, что имеющиеся в литературе измерения поверхностного натяжения водных растворов солей подтверждают это заключение: те соли, анионы которых, судя по результатам электрических измерений, не адсорбируются, сильнее всего повышают поверхностное натяжение воды, в то время, как такая соль, как KCNS, анион которой заметно адсорбируется, вызывает лишь очень незначительное повышение поверхностного натяжения. В последнем случае нужно предположить на основании измерений поверхностного натяжения наличие заметного внедрения соли в поверхностный слой. Разницы между поверхност-

ными натяжениями растворов различных солей, однако, малы и лежат во многих случаях на границе точности измерений.

Нам казалось поэтому желательным подтвердить и другим способом эти заключения, которые к тому же дали повод и для нескольких теоретических работ¹⁾. Мы исходили при этом из той мысли, что разница в адсорбируемости различных неорганических ионов может быть сделана более доступной для наблюдения, если скомбинировать их с сильно адсорбируемым органическим ионом противоположного знака; слабая активность неорганических ионов при этом, так сказать, помножится на большое число, и полученные соли будут иметь весьма различную степень активности и различно влиять на поверхностное натяжение воды.

Как пример активного катиона, мы выбрали тетрапропиламмоний ион. Из Кальбаумовского $\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{J}$ был приготовлен раствор $\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{OH}$, и из него посредством нейтрализации с соответствующими кислотами получены различные соли. Измерения поверхностного натяжения производились по методу капиллярного поднятия в термостате при 25°; отчеты делались с помощью катетометра. В нижеследующей таблице приведены разницы Δ между поверхностным натяжением чистой воды γ_0 и поверхностными натяжениями растворов солей γ в дин./см. При вычислении γ_0 было принято равным 71, 81 дин/см²).

Как видно из таблицы I и рис. 1, наблюдаемые для различных солей эффекты очень различны, причем адсорбируемость падает в последовательности:



абсолютно тождественной с последовательностью, установленной на основании электрических измерений. При больших разведениях соответствующие различным солям величины Δ совпадают.

¹⁾ Gyemant, Zeitschr. f. Phys. 30, 240 (1924); Wessel, Ann. d. Phys. 77, 21 (1925).

²⁾ П. А. Ребиндер любезно сообщил нам результаты своих измерений поверхностного натяжения растворов хлористой и иодистой соли; выполненных по методу максимального давления пузырьков. Его данные для хлорида хорошо совпадают с нашими, данные для иодида несколько хуже, но все же отклонения не очень велики.

¹⁾ А. Фрумкин. Труды химического института имени Л. Я. Карпова. Вып. 2.

ТАБЛИЦА I.

Понижение поверхностного натяжения солями $N(C_3H_7)_4$.

c	F'	Cl'	Br'	NO ₃ '	J'	ClO ₄ '
0,005 норм.	—	0,30	—	—	—	0,31
0,01 " . . .	—	0,68	—	—	0,80	1,32
0,02 " . . .	—	1,18	—	—	1,43	2,89
0,05 " . . .	1,94	2,17	2,28	2,34	4,36	—
0,1 " . . .	3,10	3,39	3,74	4,21	7,88	—
0,2 " . . .	4,62	5,25	5,80	6,43	11,86	—
0,5 " . . .	7,48	8,30	9,33	10,09	16,36	—

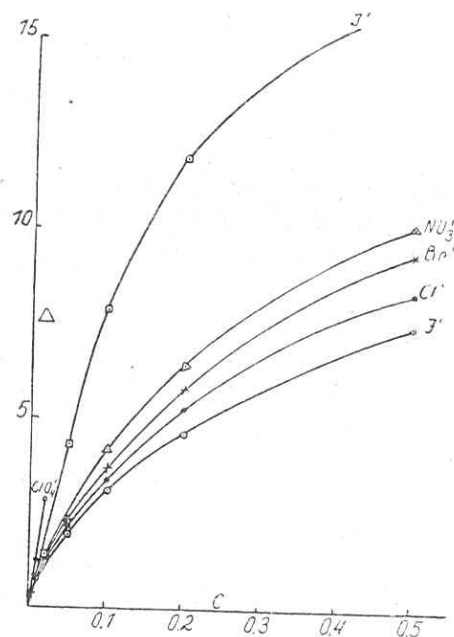


Рис. 1.

В одной из ближайших работ будет показано, что этот факт находится в согласии с современными представлениями о структуре двойного слоя.

Повышение адсорбируемости в ряду $F' < Cl' < Br' < J'$ несомненно находится в связи с увеличением объема ионов и с сопро-

вождающим это увеличение уменьшением энергии гидратации. С повышением объема ионов энергия гидратации падает по двум причинам: 1) чем больше объем иона, тем слабее электрическое поле у его поверхности, 2) чем больше объем иона, тем больше работа, которую нужно затратить при введении иона внутрь воды против межмолекулярных сил сцепления, так как тем больше число молекул воды, которых при этом процессе приходится раздвинуть. Нам кажется, что на последнее обстоятельство до сих пор не было обращено достаточного внимания. Значение его становится, однако, ясным из того, что возрастание адсорбируемости в упомянутом ряду наблюдается и в случае галоидных соединений, в которых галоиды связаны не ионно, как видно из таблицы II. В последней приведены результаты измерения поверхностного натяжения для растворов галоидозамещенных уксусных кислот.

ТАБЛИЦА II.

c	CH ₂ Cl. COOH	CH ₂ Br. COOH	CH ₂ J. COOH
0,1 норм. . .	1,41	—	1,64
0,2 " . . .	3,07	3,31	4,18
0,5 " . . .	7,26	7,43	10,59
1,0 " . . .	12,19	12,64	(0,8 норм.) 14,57

После того, как последовательность анионов была таким образом еще раз проверена, мы попробовали применить тот же метод для сравнения адсорбируемости различных катионов. С этой целью мы измерили поверхностное натяжение растворов щелочных солей $\alpha\beta$ -трихлормасляной кислоты. Мы остановились на трихлормасляной кислоте, взяв ее в качестве примера сильной и в то же время капиллярно-активной кислоты. Результаты измерений приведены в таблице III; нужно заметить, что они не претендуют на очень большую точность, так как эти растворы плохо смачивают стекло (спустя несколько минут после образования поверхности мениск в капилляре начинает постепенно понижаться; чтобы получить воспроизводимые резуль-

таты, не следует ждать с отчетом более двух минут после возобновления поверхности. Подобные явления наблюдались также и с растворами бром- и иодуксусной кислоты).

Как видно из таблицы III, разницы между Δ -значениями для различных металлов лежат в пределах ошибок наблюдения. Таким образом и по этому методу, в соответствии с результатами электрических измерений, нельзя установить в ряду Li^+ , K^+ , Na^+ , Cs^+ заметного повышения адсорбируемости на поверхности воды.

ТАБЛИЦА III.

Понижение поверхностного натяжения солями трихлормасляной кислоты.

c	Li^+	Na^+	K^+	Cs^+
0,125 норм.	1,98	1,78	1,91	1,97
0,25 "	4,59	4,61	4,67	4,70
0,50 "	8,99	9,37	9,63	9,62
1,00 "	—	17,84	—	17,51

Соли $\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_4^+$ заряжают поверхность раздела воздух/раствор, соответственно большой адсорбируемости $\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_4^+$ -ионов, положительно.

Можно было ожидать, что величина положительного заряжения в случае хлорида будет больше, чем в случае иодида, так как в последнем случае часть положительных зарядов должна компенсироваться отрицательными зарядами адсорбируемых J' -ионов.

Однако, как видно из таблицы IV, в которой приведены измеренные по методу Кенрика разницы потенциалов воздух/раствор ϵ в милливольты, соответствующие различным концентрациям хлорида и иодида, в действительности наблюдается обратное явление. В очень разведенных растворах обе ϵ , с кривые, как и Δ , с кривые совпадают, в концентрированных же растворах иодид дает гораздо больший эффект.

ТАБЛИЦА IV.

c	Cl'	J'
0,001 норм.	35	38
0,002 "	52	52
0,005 "	81	79
0,010 "	105	111
0,025 "	152	200
0,050 "	188	300
0,100 "	240	384
0,200 "	292	430
0,250 "	—	439
0,320 "	332	—

Последнее обстоятельство можно объяснить только следующим образом. Наружная обкладка двойного слоя в растворе $\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{Cl}$ состоит из $\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_4^+$ ионов, внутренняя из Cl' -ионов. Если перейти теперь к раствору $\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{J}$, то в наружной обкладке окажется также определенное количество J' -ионов, что должно привести к уменьшению положительного заряда. Однако, вследствие более легкой адсорбируемости J' -ионов при этом возрастает также число $\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_4^+$ ионов во внешней обкладке и повидимому настолько, что в общей сложности получается не уменьшение, а увеличение положительного эффекта. Мы убедились в том, что и с солями тетраэтиламмония наблюдаются аналогичные соотношения: иодид, сильнее понижающий поверхностное натяжение, чем хлорид, дает также больший положительный заряд.

Из факта преимущественного влияния природы аниона на величину адсорбируемости неорганических солей и независимости ее от природы катионов, можно было бы сделать вывод, что адсорбируются только кислоты, а не основания, другими словами, что адсорбция эта имеет гидролитический характер. В этом случае прибавление небольших количеств щелочи к ней-

тальному раствору должно было бы сильно понизить величину адсорбции и связанного с нею заряжения поверхности. Прибавление же небольших количеств какой-нибудь индифферентной кислоты должно было бы производить обратное действие. Измерения разности потенциалов воздух/раствор показали, однако, неправильность этого вывода, так как пограничный скачок потенциала, а следовательно, и величина адсорбции оказались совершенно независимыми от концентрации водородных ионов в растворе:

$1/1$	норм.	KCNS	+	0,01	норм.	NaOH	$\epsilon = -52$
$1/1$	»	KCNS	+	0,01	»	H ₂ SO ₄	$\epsilon = -52$
$2/1$	»	KCNS	+	0,01	»	NaOH	$\epsilon = -85$
$2/1$	»	KCNS	+	0,01	»	H ₂ SO ₄	$\epsilon = -85$

Поверхностные натяжения подщелоченных и подкисленных растворов KCNS также оказались тождественными. Таким образом измеримой гидролитической адсорбции на границе воздух/раствор не происходит.

Выводы.

Последовательность адсорбируемости неорганических анионов на границе воздух/раствор, установленная на основании измерений разности потенциалов, была подтверждена измерениями поверхностного натяжения растворов соответствующих тетрапропиламмониевых солей. Констатировать аналогичным способом какие-либо различия в адсорбируемости катионов различных щелочных металлов не удалось.

Химический Институт
имени Карпова
Москва.