

41, 42 41, 42 1937

**СБОРНИК
РАБОТ
ХИМИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА ИТУ ВСНХ**

имени Л. Я. КАРПОВА

ПОСВЯЩЕННЫЙ ДИРЕКТОРУ ИНСТИТУТА

А. Н. БАХУ

КО ДНЮ ЕГО СЕМИДЕСЯТИЛЕТИЯ

17-го марта 1927 г.

ПОД РЕДАКЦИЕЙ КОЛЛЕГИИ ИНСТИТУТА

ИЗДАНИЕ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОГО УПРАВЛЕНИЯ ВСНХ
МОСКВА—1927

**PAPERS
OF THE
KARPOV CHEMICAL INSTITUTE**

DEDICATED TO THE DIRECTOR OF THE INSTITUTE

A. N. BACH

THE DAY OF HIS SEVENTIETH ANNIVERSARY

March 17-th 1927

EDITOR: THE COUNCIL OF THE INSTITUTE

PUBLISHED BY THE SCIENTIFIC TECHNICAL DEPARTMENT
OF THE SUPREME COUNCIL OF NATIONAL ECONOMY
MOSCOW—1927

О влиянии электрического поля на адсорбцию нейтральных молекул.

Часть II.

Адсорбция на поверхности иодистого серебра.

А. Фрумкин и А. Обручева.

Введение.

В первой части этой работы ¹⁾ была дана теория, позволяющая установить зависимость между адсорбирующей способностью какой-нибудь поверхности по отношению к нейтральным молекулам и разностью потенциалов на границе между раствором и этой поверхностью. Выводы из этой теории при некоторых упрощающих расчет допущениях могут быть сформулированы следующим образом: для того, чтобы адсорбированное количество осталось неизменным при переходе от разности потенциалов между раствором и адсорбирующей поверхностью $\varphi_{\max}$, соответствующей максимуму адсорбционного действия, к некоторой другой разности потенциалов φ , необходимо увеличить концентрацию в отношении

$$k = e^{\frac{1/2 (C - C') (\varphi - \varphi_{\max})^2 S}{RT}} \dots \dots \dots (1)$$

где C — емкость двойного слоя в отсутствии органического вещества, C' — емкость после полного насыщения поверхности

¹⁾ Труды Химического Института им. Л. Я. Карпова вып. 5 стр. 3.

адсорбированными молекулами и S — площадь, покрываемая одним молекул адсорбированного вещества в условиях полного насыщения поверхности.

Величина $\varphi_{\max}$ равна $\frac{C'}{C-C'} \varphi_N$, где φ_N — разность потенциалов между раствором и незаряженной поверхностью ртути, целиком покрытой адсорбированными молекулами; при этом мы принимаем, что разность потенциалов между раствором и незаряженной поверхностью ртути в отсутствии адсорбированных молекул равна нулю. В первой части работы было показано на примере третичного амилового спирта, что упомянутая здесь

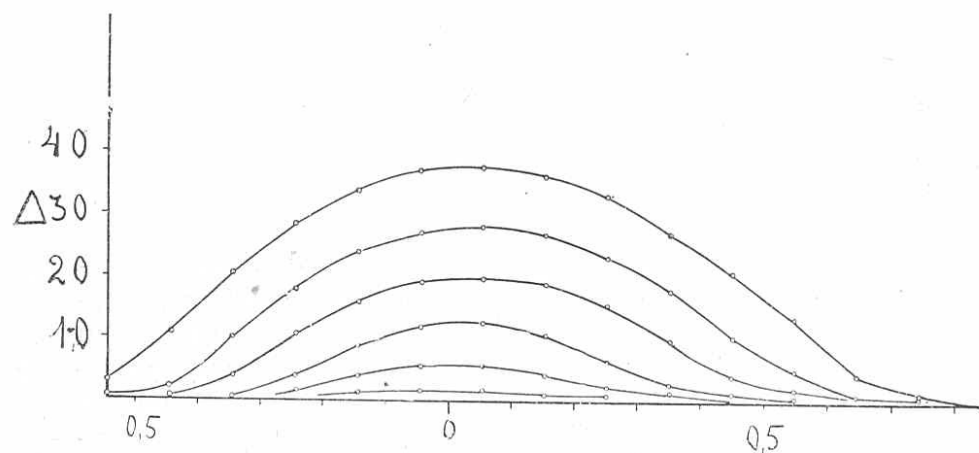


Рис. 1.

теория дает удовлетворительное истолкование наблюдаемым электрокапиллярным кривым, которое может быть еще улучшено при введении некоторых дополнительных допущений. Последними, однако мы в нижеследующем пользоваться не будем.

Связь между значением разности потенциалов на границе раствор/ртуть и величиной адсорбции может быть сделана особенно очевидной, если начертить зависимость понижения поверхностного натяжения Δ , вызванного адсорбцией органического вещества при некотором значении φ , от величины φ . Графическое изображение этой зависимости дано на рис. 1, для растворов капроновой кислоты в 0,3 норм. KNO_3 . (по измерениям Р. Кульварской).

Верхняя кривая соответствует 0,07 норм. капроновой кислоте, следующие 0,035 норм., 0,0175 норм. и т. д.

Точка $\varphi = 0$, как это уже было сказано выше, соответствует нулевому заряду поверхности ртути в отсутствии капроновой кислоты, т.-е. максимуму электрокапиллярной кривой 0,3 норм. KNO_3 . Мы видим, что величина Δ , а следовательно, и адсорбированное количество капроновой кислоты для каждой концентрации имеют максимальное значение при небольшом положительном значении φ ($\varphi = 0,045$ вольт). Таким образом адсорбирующая способность поверхности ртути по отношению к капроновой кислоте больше всего в том случае, когда она имеет слабый отрицательный заряд; при удалении от точки $\varphi_{\max}$ адсорбирующая способность падает сначала медленно, а затем быстро.

Естественно было попытаться найти подобную же зависимость адсорбированного количества от разности потенциалов также и для других систем. Подходящим объектом для исследования оказалось иодистое серебро¹⁾, так как концентрация серебряных ионов в растворе, находящемся в равновесии с AgI , в виду его незначительной растворимости может быть варьирована в очень широких пределах. Разность потенциалов между раствором и осадком иодистого серебра, конечно, не может быть определена непосредственно, но мы знаем, основываясь на классических работах Габера²⁾, что разность потенциалов такого рода зависит от концентрации ионов серебра так же, как разность потенциалов раствор/металлическое серебро. Далее, из работ Фаянса и Лоттермозера³⁾ известно, что в присутствии избытка азотнокислого серебра выпавшее иодистое серебро заряжается серебряными ионами положительно, в присутствии же избытка иодистого калия оно заряжается ионами иода отрица-

¹⁾ См. предварительное сообщение Nature 117, 790 (1926).

²⁾ Ann. der Physik (4) 26, 927 (1906).

³⁾ Lottermoser und Rothe. Zeitschr. f. phys. Ch. 62, 359 (1908). Lottermoser, Seifert und Forstmann, Kolloid. Zeitschr. 36, 230 (1925); Fajans und Beckerath, Zeitschr. f. phys. Chem. 97, 478 (1921); Fajans und Frankenburger, 105, 255 (1923); Fajans und Hassel, Zeitschr. f. Elektrochem. 29, 495 (1923); Fajans und Wolff, Zeitschr. f. anorg. Chem. 137, 221 (1924); Hassel, Kolloid-Zeitschr. 34, 305 (1924); см. также Beekley and Taylor, Journ. phys. Chem. 29, 941 (1925).

тельно. Точка, в которой плотность заряда равняется нулю должна совпадать с точкой эквивалентности (Äquivalenzpunkt) ¹⁾ или во всяком случае лежать не далеко от нее; вблизи от точки эквивалентности должна, следовательно, лежать и точка максимальной адсорбционной способности осадка по отношению к органическим неэлектролитам.

Кривые титрования.

Для экспериментального подтверждения вышеуказанных соображений мы остановились на следующей методике. Мы титровали 20 куб. см 0,5 норм. раствора AgNO_3 , который был 0,05 норм. относительно азотной кислоты и содержал еще капиллярно-активное органическое вещество, 0,5 норм. раствором иодистого калия, содержащим азотную кислоту и органическое вещество в той же концентрации, и определяли концентрацию органического вещества, которое не было адсорбировано осадком в различных стадиях процесса титрования. В качестве капиллярно-активного вещества нами были использованы октиловый алкоголь, нониловая, каприловая и гептиловая кислоты. Качественно эффекты со всеми этими объектами наблюдались те же самые, для точных же измерений алкоголь не представлял собой подходящего объекта, в виду его значительной летучести. Потери вследствие летучести наблюдались также и в опытах с кислотами, но эти потери не были так значительны и не могли оказывать существенного влияния на результаты опытов. При прибавлении к нейтральному раствору азотнокислого серебра раствора органической кислоты, выпадает серебряная соль соответственной кислоты; в виду этого раствор азотнокислого серебра подкислялся азотной кислотой вышеуказанным способом. Соответственные количества азотной кислоты прибавлялись также и к другим растворам, с которыми мы работали, для сохранения постоянства концентрации ионов водорода на протяжении всего процесса титрования. Концентрации активного вещества в растворах определялись путем измерения поверх-

¹⁾ Точкой эквивалентности мы будем называть точку, в которой концентрация ионов серебра равна концентрации ионов иода.

ностного натяжения. После применения в некоторых ориентировочных опытах методов Вильгельми и метода максимального давления пузырьков, мы перешли к измерению помощью стагмометра, дававшего для воды число капель $65\frac{1}{2}$. Вблизи точки эквивалентности раствор прибавлялся порциями в 0,01 куб. см из микробюретки; после каждого прибавления реакционная смесь взбалтывалась в течение 3 минут, в случае избытка иодистого калия, когда не могло быть достигнуто полное осажде-

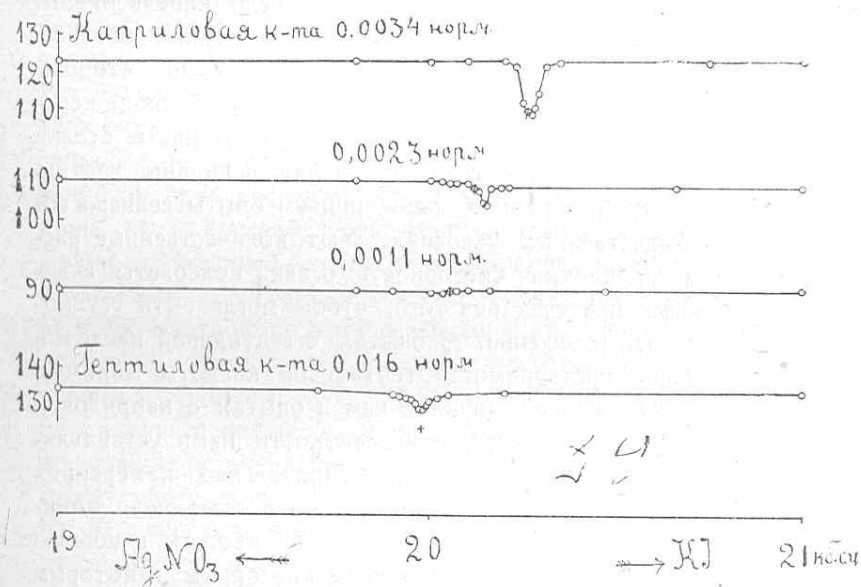


Рис. 2.

ние осадка, смесь центрифугировалась. Несколько характерных кривых, полученных нами в этих опытах, воспроизведены на рис. 2. Как видно, вблизи точки эквивалентности, обозначенной на кривых звездочками, число капель имеет резко выраженный минимум, который соответствует минимуму концентрации органической кислоты в растворе или максимуму адсорбированного количества ¹⁾.

¹⁾ По наблюдениям Фаянса и Франкенбургера loc. cit. стр. 265, осадки бромистого серебра вблизи точки эквивалентности при взбалтывании

При возрастающем разбавлении (третья кривая) эффект исчезает, что стоит в связи с своеобразным ходом адсорбционных кривых. В дальнейшем мы опять возвратимся к этому явлению. Кривые титрования могут быть пройдены также и в обратном направлении; если исходить из серебряной стороны и потом возвращаться опять к ней, то на обратном пути в минимуме наблюдается то же или несколько большее число капель, чем при первом прохождении минимума по кривой, на некотором же расстоянии от минимума число капель оказывается всегда на 1—2 капли меньше, кривая таким образом делается более плоской и сдвигается вниз. С одной стороны следовательно, часть органической кислоты теряется из-за испарения, а с другой стороны адсорбционная способность осадка несколько уменьшается, в силу изменения величины частиц. Кривые, полученные в разное время, причем опыты велись в совершенно тождественных условиях, дают количественные расхождения; адсорбционная способность осадка колеблется в довольно широких пределах без того, чтобы могла быть установлена причина этого явления. В опытах с гептиловой кислотой в виду большей растворимости гептиловой кислоты минимум выражен гораздо менее выпукло, чем в опытах с каприловой кислотой. Положение точки эквивалентности нами устанавливалось по Гей-Люссаку; в наших предварительных измерениях мы пришли к заключению, что точка, соответствующая минимуму числа капель, сдвинута на 0,01—0,02 куб. см в иодную сторону; более точные потенциометрические опыты, к которым мы перешли впоследствии, показали, однако, неправильность вышеуказанного утверждения и выяснили, что в действительности минимум смещен в серебряную сторону. Это несоответствие основано по всей вероятности на том, что титрование производилось слишком быстро, так что равновесие между осадком и раствором не успевало установиться.

водного раствора с эфиром имеют тенденцию обволакивать капли эфира, в то время как на достаточном расстоянии от точки эквивалентности осадок после взбалтывания быстро падает на дно сосуда. Весьма вероятно, что это явление тесно связано с явлениями, описанными нами.

Потенциометрическое титрование.

Потенциометрические опыты, которые были нами поставлены для выяснения этого вопроса, были выполнены с растворами вышеуказанного же состава с той разницей, что вблизи точки эквивалентности прибавлялись не 0,5, а 0,05 норм. растворы AgNO_3 и KJ (по 0,01 куб. см). В стаканчике, в котором производилось титрование, постоянно вращалась мешалка; после каждого прибавления раствор размешивался 20 минут, и потенциал отчитывался при неизменном размешивании; последнее условие существенно в виду крайней незначительности концентрации ионов, определяющих потенциал вблизи точки эквивалентности, — в этой области потенциал серебряного электрода сам по себе не устанавливался бы. При постоянном размешивании, осадок, поглощающий в довольно большом количестве ионы Ag и J , играет роль буфера, как это будет более подробно разъяснено ниже, и определение потенциала делается возможным. Серебряный электрод представлял собой протравленную азотной кислотой серебряную проволоку; титровальный стаканчик соединялся с помощью сифона, наполненного раствором 0,25 норм. $\text{KNO}_3 + 0,05$ норм. HNO_3 (то есть раствором, который почти тождествен по составу с жидкостью в титровальном стаканчике вблизи точки эквивалентности), и промежуточного сосуда, наполненного насыщенным раствором NH_4NO_3 с нормальным каломельным электродом. Отчет потенциала производился помощью бинантного электрометра с зеркалом и шкалой. Типичная кривая, полученная этим методом с 0,004 норм. раствором каприловой кислоты, нанесена на рис. 3. Абсциссы рис. 3 и 4 дают разность потенциалов раствор-осадок, причем нулевая точка соответствует точке эквивалентности (0,062 вольта против норм. каломельного электрода. Потенциал серебряного электрода, соответствующий точке эквивалентности, определялся обычным образом из кривой потенциометрического титрования 0,25 норм. раствора KNO_3 , который содержал азотно-кислое серебро в концентрации, равной 0,001 норм.). Ординаты рис. 3 дают число капель, ординаты рис. 4 адсорбированные количества каприловой кислоты в молях на моль иодистого серебра, вычисленные из числа капель. При этом вычислении

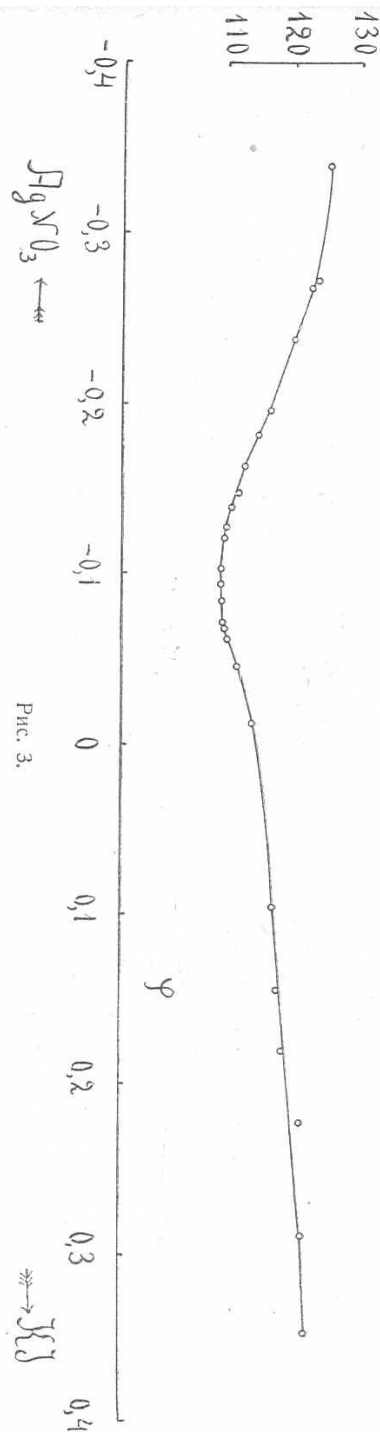


Рис. 3.

в результаты опыта вводилась еще поправка на испарение каприловой кислоты в течение опыта. Эта поправка определялась из числа капель, которое наблюдалось в начале и в конце опыта при большом избытке азотнокислого серебра (125,5 и 122,5 капли), несомненно, что эта поправка делает определение адсорбированного количества несколько неточным. При сравнении кривой рис. 4 с кривыми рис. 1 бросается в глаза их значительное отличие друг от друга: кривая рис. 4 ассиметрична относительно точки максимальной адсорбции, и, что особенно замечательно, эта точка сдвинута по отношению к точке эквивалентности в серебряную сторону, т.-е. в сторону положительных зарядов поверхности; $\varphi_{\text{max}} = -0,10$ (надо принять во внимание, что φ определяет собою разность потенциалов раствор/осадок); в трех других опыта нами были получены для φ_{max} значения, независимо от направления титрования — 0,09, —0,11 — 0,09, в среднем — 0,10 или 0,16 для потенциала серебряного электрода, промеренного против норм. каломельного электрода, при концентрации ионов серебра, соответствующей максимальной адсорбции. Указанный

сдвиг, как видно, прямо противоположен тому, который наблюдается в случае адсорбции на поверхности ртути. Это явление может быть истолковано двояким образом: или нулевая точка плотности заряда не совпадает с точкой эквивалентности и сдвинута значительно в серебряную сторону, или же органическая кислота заряжает осадок не положительно, как в случае

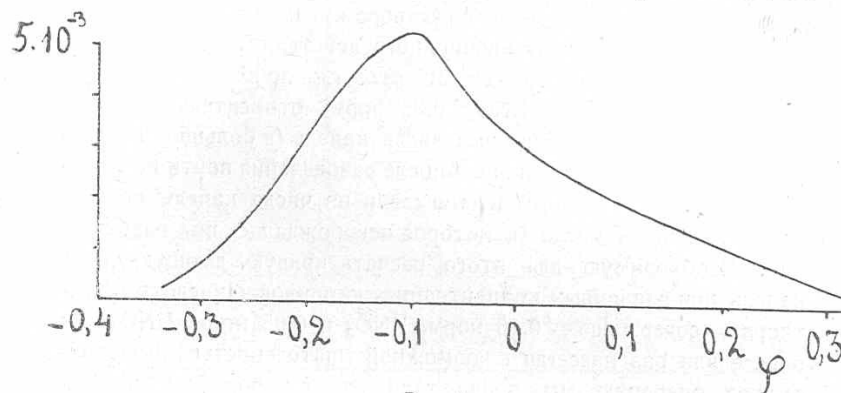


Рис. 4.

ртути, а наоборот, отрицательно, что указывало бы на различие ориентировки полярной части молекул в обоих случаях. Дальнейшие опыты должны осветить это явление.

Адсорбционные кривые.

Для более полного изучения системы азотнокислое серебро — органическая кислота, нами был снят еще ряд адсорбционных кривых в различных условиях. Для этой цели после многочисленных предварительных измерений нами был избран метод, позволяющий работать возможно быстро, так что опасность от изменения во время опыта поверхности осадка, а также от испарения кислоты сводилась к минимуму.

1. Определение кривой максимальной адсорбции.

Осадок, полученный из 20 куб. см подкисленного 0,5 норм. раствора AgNO_3 и 20 куб. см 0,5 норм. таким же образом подкисленного KJ , промывался подкисленным 0,25 норм. раствором KNO_3 , насыщенным каприловой кислотой, до тех пор, пока

число капель не достигало значения, близкого к числу 145, соответствующему насыщенному раствору каприловой кислоты. При процессе насыщения мы прибавляли время от времени к нашей системе небольшими количествами раствор KJ или $AgNO_3$, до достижения минимума числа капель, и после достижения полного насыщения мы опять убеждались в том, что концентрация ионов серебра в растворе имела значение, соответствующее максимуму адсорбционного действия. После этого мы доводили объем раствора до 30 куб. см, прибавляли к нему 10 куб. см 0,25 норм. KNO_3 , 0,05 норм. относительно HNO_3 , титровали опять до минимума числа капель (в большинстве случаев наблюденное число капель после разбавления почти не отличается от минимального) и вычисляли из числа капель количество каприловой кислоты, которое освобождалось при разбавлении. Необходимую для этого расчетную кривую, дающую число капель при различных концентрациях каприловой кислоты в растворах, содержащих 0,25 норм. KNO_3 и 0,05 норм. HNO_3 , мы определили раз навсегда с возможной тщательностью. Вышеописанную операцию мы продолжали до тех пор, пока осадок не переставал отдавать измеримых количеств каприловой кислоты; для этого приходилось спуститься до значения числа капель, равного 75; из более разведенных растворов иодистое серебро практически не поглощает каприловой кислоты.

Из тех количеств каприловой кислоты, которые осадок отдавал при каждом разведении, легко вычислить—каковы были количества, им поглощаемые в равновесии с растворами различной концентрации.

Данные, полученные с семью различными осадками, приведены в таблице I; c обозначает концентрацию каприловой кислоты, а Γ —адсорбированные количества каприловой кислоты в молях на моль иодистого серебра.

Как видно, различные осадки имеют различную адсорбционную способность; адсорбирующая поверхность, следовательно, имеет различную величину, форма же адсорбционной кривой остается во всех случаях в общем неизменной. Последнее обстоятельство может быть выявлено, если нанести на чертеж отношения количеств адсорбированных при разных концентрациях различными осадками, к количеству, адсорбированному

ТАБЛИЦА 1

Опыт 1		Опыт 2			
Максимальн. адсорбция		Максимальн. адсорбция		0,01 норм. $AgNO_3$	
$c \cdot 10^3$	$\Gamma \cdot 10^2$	$c \cdot 10^3$	$\Gamma \cdot 10^2$	$c \cdot 10^3$	$\Gamma \cdot 10^2$
1,7	0,195	0,9	0,02	0,8	0,01
2,05	0,465	1,55	0,08	1,57	0,02
2,67	0,75	2,19	0,245	3,05	0,03
3,6	1,10	3,39	0,44	3,77	0,12
4,55	1,67	4,77	0,84	4,65	0,23

Опыт 3				Опыт 4			
Макс. адсорбция		0,01 при $AgNO_3$		Макс. адсорбция		0,01 при $AgNO_3$	
$c \cdot 10^3$	$\Gamma \cdot 10^2$	$c \cdot 10^3$	$\Gamma \cdot 10^2$	$c \cdot 10^3$	$\Gamma \cdot 10^2$	$c \cdot 10^3$	$\Gamma \cdot 10^2$
1,2	0,01	1,5	0,005	0,82	0,01	1,44	0,003
1,75	0,13	2,45	0,02	1,42	0,055	2,66	0,035
2,2	0,39	3,3	0,095	1,9	0,245	4,56	0,185
3,27	0,59	4,55	0,175	2,42	0,52	—	—
4,63	0,99	—	—	3,52	0,785	—	—
—	—	—	—	4,77	1,24	—	—

Опыт 5				Опыт 6			
Макс. адсорбция		0,01 норм. KJ		Макс. адсорбция		0,01 норм. KJ	
$c \cdot 10^3$	$\Gamma \cdot 10^2$	$c \cdot 10^3$	$\Gamma \cdot 10^2$	$c \cdot 10^3$	$\Gamma \cdot 10^2$	$c \cdot 10^3$	$\Gamma \cdot 10^2$
0,99	0,03	1,78	0,015	0,82	0,06	1,92	0,035
1,57	0,10	2,9	0,145	1,39	0,11	3,15	0,175
2,04	0,325	4,5	0,405	1,97	0,27	4,75	0,465
2,7	0,60	—	—	2,62	0,535	—	—
3,85	0,91	—	—	3,90	0,805	—	—
4,72	1,51	—	—	4,77	1,41	—	—

О п ы т 7

Максимальная адсорбция		0,01 норм. КJ	
$c \cdot 10^3$	$\Gamma \cdot 10^2$	$c \cdot 10^3$	$\Gamma \cdot 10^2$
0,87	0,02	1,39	0,008
1,42	0,085	2,54	0,055
1,87	0,28	4,5	0,17
2,37	0,555	—	—
3,50	0,80	—	—
4,77	1,25	—	—

при одной определенной концентрации, напр., 0,0045 норм., в функции от концентрации, как это сделано на рис. 5; в этом случае все точки с сравнительно небольшими отклонениями, накладываются на одну кривую. В разведенных растворах адсорбция очень ничтожна, начиная с некоторой определенной концентрации она начинает возрастать сначала быстро, а потом медленнее; как это было указано одним из нас ¹⁾, адсорбционная кривая имеет такой ход в случае наличия значительных притягательных сил между адсорбированными молекулами и наблюдается также при адсорбции высших жирных кислот на границе воздух/раствор. Однако, толкование дальнейшего хода адсорбционных кривых затруднительно, ибо при более высоких концентрациях кривые обнаруживают вторичный перегиб (рис. 5). Можно было предположить, что мы имеем здесь дело с капиллярной конденсацией каприловой кислоты в порах осадка, которая происходит вблизи точки насыщения, как это наблюдалось в некоторых случаях при адсорбции водяного пара ²⁾.

В этом случае это явление было бы яснее выражено с осадками, имеющими большую поверхность, т.-е. более мелкопористыми; в действительности же такой зависимости не наблюдается. Возможно, что наблюдаемые кривые могли бы быть истолкованы, как результат наложения друг на друга двух

¹⁾ Фрумкин. Труды химического института им. Л. Я. Карпова. Вып. 4, стр. 68.

²⁾ Bray and Draper. Proc. Nat. Acad. of Sc. 12. 195, 1926.

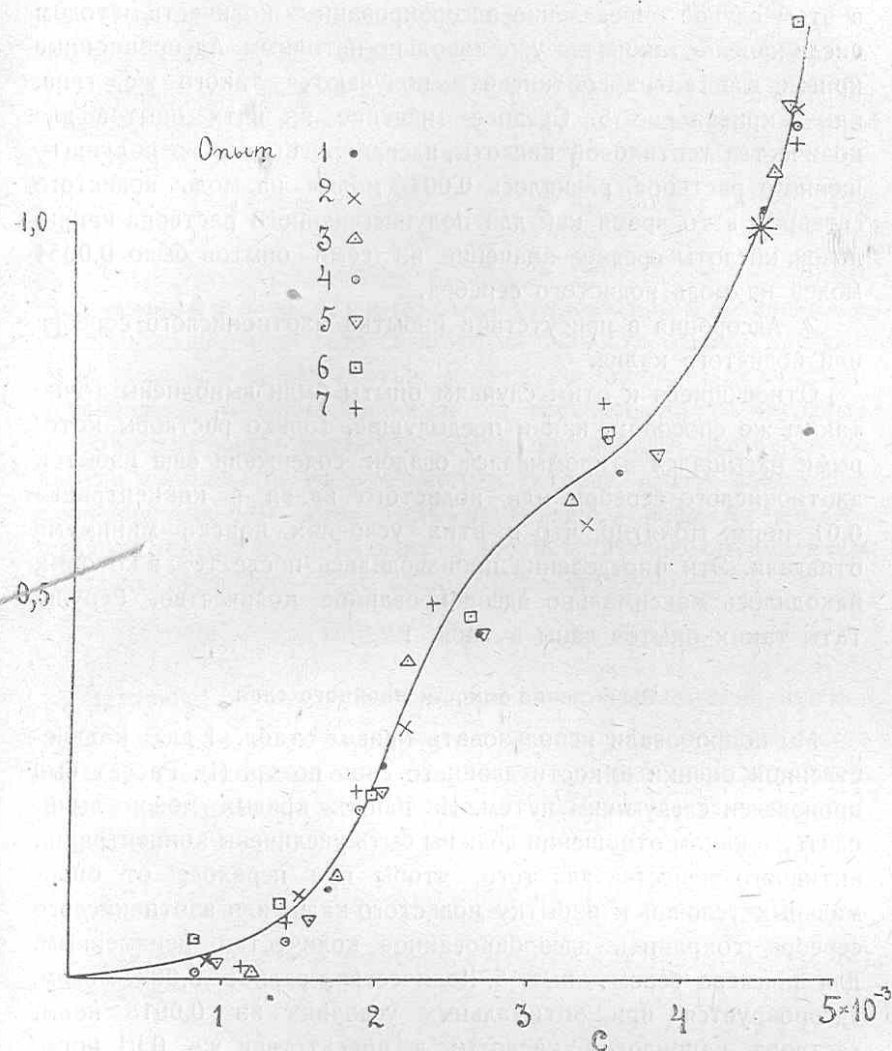


Рис. 5.

адсорбционных кривых, в соответствии с фактом существования на поверхности иодистого серебра адсорбционных центров двух родов. Однако, мы не решились бы настаивать на правильности этого предположения. Кроме адсорбционных кривых каприловой кислоты нами были промерены кривые и для гептиловой кислоты,

в этом случае определение адсорбированных количеств методом числа капель становится уже довольно неточным. Адсорбционные кривые для гептиловой кислоты получаются такого же типа, как и кривая рис. 5. Среднее значение из пяти опытов для количества гептиловой кислоты, адсорбированного из полунасыщенного раствора, равнялось 0,0046 молям на моль иодистого серебра, в то время как для полунасыщенного раствора каприловой кислоты среднее значение из семи опытов было 0,0054 молей на моль иодистого серебра.

2. Адсорбция в присутствии избытка азотнокислого серебра или иодистого калия.

Относящиеся к этим случаям опыты были выполнены точно таким же способом, как и предыдущие, только растворы, которыми насыщались и промывались осадок, содержали еще избыток азотнокислого серебра или иодистого калия в концентрации 0,01 норм. Понятно, что в этих условиях поиски минимума отпадали. Эти определения производились после тех, в которых находилось максимально адсорбированное количество. Результаты таких опытов даны в табл. 1.

Вычисление емкости двойного слоя.

Мы попробовали использовать кривые табл. I для количественной оценки емкости двойного слоя по ур. (1). Расчет был произведен следующим путем. Из наших кривых можно вычислить, в каком отношении должны быть увеличены концентрации активного вещества для того, чтобы при переходе от оптимальных условий к избытку иодистого калия или азотнокислого серебра сохранить адсорбированное количество неизменным. Для примера берем опыт 5. Количество, равное 0,002 молям, адсорбируется при оптимальных условиях из 0,0018 норм. раствора каприловой кислоты; в присутствии же 0,01 норм. KJ из 0,00316 норм. Отношение 0,00316 к 0,0018, которое мы обозначим через k , равно 1,76. Сделав тот же расчет для адсорбированных количеств, равных 0,0004, 0,001 и 0,004 молям, мы получим значения $k=1,91, 1,71, 2,05$, в среднем для опыта 5 k равно 1,85. Подобный расчет дает для опыта 2, 3 и 4 значения k равные 2,34, 2,20, 2,31, а для опытов 6 и 7 значения 2,30 и 2,38 (в опытах 2, 3, 4 и 7 расчет мог быть произведен только

для адсорбированных количеств, равных 0,0004, 0,001 и 0,002 моля); в среднем, для всех опытов с азотнокислым серебром $k_1=2,28$, а для опытов с иодистым калием $k_2=2,18$. Из ур. (1) следует, если обозначить через φ_1 и φ_2 значения φ , соответствующие k_1 и k_2 :

$$C - C' = \frac{2 RT}{0,434 (\varphi_1 - \varphi_{max})^2 S} \lg k_1 \dots \dots \dots (2)$$

$$C - C' = \frac{2 RT}{0,434 (\varphi_2 - \varphi_{max})^2 S} \lg k_2 \dots \dots \dots (3)$$

Значения φ в ур. (2) и (3) относятся к разности потенциалов раствор/осадок иодистого серебра; их разности, однако, как уже было указано в начале статьи, могут быть заменены разностями потенциалов, которые принимаются серебряными электродами в соответствующих растворах. Эти потенциалы, промеренные против нормального каломельного электрода, имеют следующие значения: для 0,01 норм. $AgNO_3$ 0,40, для 0,01 норм. KJ — 0,275, а для концентрации ионов серебра соответствующей оптимальным условиям адсорбции — 0,16 вольта. Следовательно,

$$\varphi_1 - \varphi_{max} = 0,24 \text{ в, а } \varphi_2 - \varphi_{max} = 0,43 \text{ в.}$$

Величина $\frac{RT}{S}$ может быть вычислена в предположении, что молекулы жирной кислоты занимают на границе раствор/иодистое серебро столько же места, как и на границе воздух/раствор. Для последнего случая из измерений поверхностного натяжения известно, что

$$\frac{RT}{0,434 S} = 30,0 \frac{\text{эрг}}{\text{см}^2} \text{ при } 18^\circ \text{ } ^1).$$

Если вставить эти значения в ур. (2) и (3), то из ур. (2) получаем

$$C - C' = 37 \frac{\text{микрофарад}}{\text{см}^2}$$

и из (3)

$$C - C' = 11 \frac{\text{мф}}{\text{см}^2}.$$

¹⁾ См., напр., Фрумкин, loc. cit. В случае адсорбции молекул капроновой кислоты на поверхности ртути было получено для $\frac{RT}{S}$ это же значение.

Мы знаем из хода электрокапиллярных кривых высших жирных кислот и спиртов, что величина C' мала по сравнению с величиной C ; так, в случае адсорбции третичного амилового алкоголя на границе ртуть/раствор C' равняется

$$4,4 \frac{\text{мф.}}{\text{см}^2}.$$

Если производить вычисление величины $C - C'$ для случая адсорбции капроновой кислоты на поверхности ртути по методу, описанному здесь, то получается для $C - C'$ значение 26, в то время, как по Крюгеру среднее значение C для ртути в норм. KNO_3 равно $27 \frac{\text{мф.}}{\text{см}^2}$. Мы можем, следовательно, принимая во внимание, что здесь идет речь лишь о грубой оценке, пренебречь значением C' относительно C и рассматривать приведенные значения, как меру емкости двойного слоя на границе иодистое серебро/0,25 норм. KNO_3 . Вычисленное значение для C не может быть конечно очень точно, в особенности в виду того, что вывод ур. (1) предлагает независимость величины C от φ , в нашем же случае C сильно изменяется с изменением φ , что видно уже из различия результатов, полученных из ур. (2) и (3). Тем не менее порядок величины значений C должен быть правильным и представляется весьма замечательным, что значения, нами найденные, в такой мере приближаются к значению $27 \frac{\text{мф.}}{\text{см}^2}$, вычисленному с большой точностью для поверхности ртути в норм. растворе KNO_3 ¹⁾.

Другие методы вычисления емкости двойного слоя.

Если провести потенциметрическое титрование разведенного раствора азотнокислого серебра иодистым калием один раз в присутствии большого количества осадка иодистого серебра (примерно 0,01 моля на 40 куб. см раствора), а другой раз в отсутствии избытка иодистого серебра, то наблюдаемые кривые титрования будут сильно разниться одна от другой ²⁾.

¹⁾ Krüger. Zeitschr.f. Elektrochem. 19, 620 (1913).

²⁾ Этот способ представляет собой видоизменение способа Фаянса и Франкенбургера (loc. cit.).

Осадок играет вблизи точки эквивалентности роль буфера, так как его перезарядка требует значительного количества ионов серебра или иода. Это количество, в виду трудной растворимости иодистого серебра, до тех пор, пока мы не удалимся от точки эквивалентности более, чем на 0,2 вольта, будет гораздо больше того, которое потребляется для осаждения иода и серебра из раствора. Буферное действие может быть понижено, если осадок адсорбирует капиллярно-активное вещество. В случае прибавления избыточных количеств органической кислоты и покрытия ею осадка, буферное действие осадка может быть доведено, как нами было констатировано, даже до исчезновения. Общий заряд твердого азотнокислого серебра может быть легко вычислен из величины буферного действия; если бы величина адсорбирующей поверхности была известна, то из него легко можно было бы вычислить и плотность заряда, и емкость двойного слоя. Определение поверхности осадка может быть произведено тремя способами:

1) путем счета частиц помощью ультрамикроскопа, если последние находятся в коллоидном растворе; этим путем шли Фаянс и Франкенбургер;

2) путем определения максимального адсорбированного количества капиллярно-активного вещества, если последнее дает ясно выраженный предел адсорбции ¹⁾;

3) путем определения уменьшения величины буферного действия при адсорбции некоторого количества органического вещества. Мы надеемся, что будем иметь вскоре возможность сообщить о результатах опытов, поставленных по последнему методу, и сопоставить тогда значения плотности заряда, вычисленные различными способами.

Выводы.

Была исследована зависимость между количеством каприловой кислоты, поглощенной осадком азотнокислого серебра, и разностью потенциалов раствор/иодистое серебро, и было доказано, что адсорбционная способность иодистого серебра по

¹⁾ Paneth und Radu. Ber. 57. 1221 (1924).

отношению к этому веществу достигает максимального значения при определенной концентрации ионов серебра. Потенциал серебряного электрода соответствующий этой концентрации ионов серебра, измеренный против нормального каломельного электрода, равен 0,16 в. Было дано теоретическое истолкование этих явлений, и из адсорбционных кривых, полученных при различных условиях, была вычислена емкость двойного слоя на поверхности иодистого серебра.
