

Über einige Adsorptionserscheinungen an Silberjodid.

Von

A. Frumkin und A. Obrutschewa.

(Aus dem Karpow-Institut für Chemie, Moskau.)

(Eingegangen am 21. Januar 1927.)

Mit 5 Abbildungen im Text.

Einleitung.

Vor kurzer Zeit hat der eine von uns¹⁾ eine Theorie entwickelt, die die Deutung der Beeinflussung der Adsorbierbarkeit von Neutralmolekülen durch das elektrische Feld an der adsorbierenden Oberfläche erlaubt. Diese Beeinflussung tritt besonders deutlich zutage bei der Adsorption von organischen Stoffen an einer Hg-Oberfläche, wie dies durch Abb. 1 illustriert wird²⁾. Δ ist hier die durch die Ad-

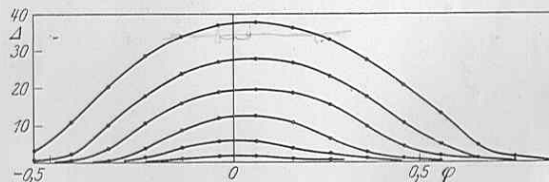


Abb. 1.

sorption von Capronsäure bewirkte Erniedrigung der Grenzflächen-spannung an der Trennungsfläche Hg/0,3 n KNO₃ in absoluten Einheiten, ϕ die Potentialdifferenz Lösung/Hg in Volt, wobei der Nullwert von ϕ dem Maximum der Elektrokapillarkurve von 0,3 n KNO₃ entspricht; in diesem Punkte ist also in Abwesenheit von organischen Molekülen die Ladungsdichte der Hg-Oberfläche gleich Null. Die obere Kurve bezieht sich auf 0,07 n Capronsäure, die nächsten auf 0,035 n, 0,0175 n usw. Wie ersichtlich, hat jede von den Kurven bei einem ϕ -Wert, welcher unweit von Null liegt, aber in der Richtung

negativer Ladungen der Hg-Oberfläche, also positiver ϕ -Werte, um etwa 0,045 verschoben ist, ein Maximum; die Adsorbierbarkeit ist also dann am größten, wenn die ursprüngliche Ladung der Hg-Oberfläche nahezu Null ist, oder richtiger, einen kleinen negativen Wert hat. Entfernt man sich von diesem Werte, so fällt die Adsorbierbarkeit erst langsam und dann rasch ab. Nach der anfangs erwähnten Theorie sind diese Verhältnisse durch die Verschiedenheit der Dielektrizitätskonstanten der Moleküle des Wassers und der gelösten organischen Substanz zu erklären: Die organischen Moleküle mit der kleineren D.K. werden vom Felde aus der Oberflächenschicht ausgestoßen, die Wassermoleküle mit der größeren D.K. aber hineingezogen.

Dieser Effekt ist dem Quadrat der P.-D. Lösung/Quecksilber proportional; dazu kommt noch ein Effekt, der linear mit der P.-D. variiert und der durch die Dipolwirkung der adsorbierten Moleküle bedingt ist: Laden diese die Hg-Oberfläche bei der Adsorption positiv auf, so wird eine schon vorhandene negative Ladung die Adsorption begünstigen und umgekehrt. Bei großen Feldstärken überwiegt aber der dem Quadrat der P.-D. proportionale Effekt und es tritt immer Adsorptionshemmung ein. Mathematisch läßt sich die Theorie unter gewissen vereinfachenden Voraussetzungen im folgenden Satze zusammenfassen. Geht man von dem Potential $\phi_{\max.}$ aus, welches der maximalen Adsorbierbarkeit entspricht, so ist nach Einführung einer P.-D. gleich ϕ die Konzentration der Lösung im Verhältnis

$$k = e \frac{(C - C') (\phi - \phi_{\max.})^2 S}{2 R T} \quad (1)$$

zu vergrößern, damit die adsorbierte Menge konstant bleibt, wobei den Buchstaben C , C' und S folgende Bedeutung zukommt: C ist die Kapazität der Doppelschicht pro Flächeneinheit in Abwesenheit von organischen Molekülen, C' dieselbe Größe nach der Sättigung der Oberfläche mit dem adsorbierten Stoff, und S ist die Fläche, welche von einem Mol der adsorbierten Substanz bedeckt wird, vollständige Sättigung der Oberflächenschicht vorausgesetzt¹⁾. Die Größe $\phi_{\max.}$

ist gleich $-\frac{C'}{C - C'} \phi_N$, wo mit ϕ_N die P.-D. bezeichnet werden soll,

welche sich zwischen Lösung und Hg einstellt, wenn die Hg-Oberfläche ungeladen, die Oberflächenschicht aber mit den adsorbierten Molekülen bedeckt ist. Ist diese durch die Differenz zwischen den Dipolwirkungen der adsorbierten Moleküle und denen des Wassers bedingte P.-D. gleich Null, so ist auch $\phi_{\max.} = 0$, und maximale Adsorption tritt an einer

¹⁾ Frumkin, Zeitschr. f. Phys. **35**, 792, 1926.

²⁾ Nach Messungen von Fr. Kulwarskaja.

¹⁾ Gleichung (1) kann durch eine einfache Umformung aus der Gleichung (5) der zitierten Abhandlung gewonnen werden.

ursprünglich ungeladenen Oberfläche ein; anderenfalls wird $\varphi_{\max}$ von Null verschieden sein, bleibt aber immer klein, da C' klein gegen C ist.

In der zitierten Abhandlung wurde gezeigt, daß diese Theorie die beobachteten Elektrokapillarkurven mit genügender Genauigkeit wiedergibt, die Übereinstimmung kann durch Einführung einiger weiterer Voraussetzungen in die Theorie noch verbessert werden, Gleichung (1) muß aber dann durch eine wesentlich kompliziertere ersetzt werden. In dieser Abhandlung werden wir nur von der vereinfachten Theorie Gebrauch machen.

Es lag nun nahe, zu untersuchen, ob eine ähnliche Abhängigkeit der adsorbierten Menge von der P.-D. Lösung/adsorbierende Oberfläche auch an anderen Systemen beobachtet werden kann.

Als geeignetes Untersuchungsobjekt erwies sich Jodsilber¹⁾, da die P.-D. Lösung/Jodsilber wegen dessen geringer Löslichkeit durch Variation der Silberionenkonzentration in sehr weiten Grenzen variiert werden kann. Allerdings läßt sich die P.-D. zwischen Lösung und einem AgJ-Niederschlag nicht direkt bestimmen; seit der grundlegenden Arbeit von F. Haber²⁾ wissen wir aber, daß eine P.-D. dieser Art von der Ag-Ionenkonzentration genau so abhängt, wie die P.-D. Lösung/Silbermetall. Weiterhin wissen wir aus den Arbeiten von Lottermoser und Fajans³⁾, daß in Gegenwart von überschüssigem AgNO₃ gefälltes AgJ durch Ag⁺-Ionen positiv, in Gegenwart von überschüssigem KJ gefälltes aber durch J⁻-Ionen negativ aufgeladen wird⁴⁾. Der Punkt, der einem Nullwert der Ladungsdichte entspricht, muß also mit dem Äquivalenzpunkt zusammenfallen oder wenigstens unweit von diesem liegen, in der Nähe des Äquivalenzpunktes muß dementsprechend auch das Adsorptionsvermögen eines AgJ-Niederschlags für organische Nichteletrolyte einen Maximumwert erreichen.

¹⁾ Vorläufige Mitteilung siehe Nature 117, 790, 1926.

²⁾ Ann. d. Phys. (4) 26, 927, 1908.

³⁾ Lottermoser und Rothe, Zeitschr. f. phys. Chem. 62, 359, 1908; Lottermoser, Seifert und Forstmann, Kolloid-Zeitschr. 36, 230, 1925; Fajans und Beckerath, Zeitschr. f. phys. Chem. 97, 478, 1921; Fajans und Frankenburg, 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; siehe auch Beekley und Taylor, Journ. phys. Chem. 29, 941, 1925.

⁴⁾ Soviel uns bekannt ist, hat keiner von den Forschern, die sich mit diesen Problemen befaßt haben, auf den Zusammenhang zwischen der Adsorption von Ag⁺ und J⁻ durch AgJ und der Ausbildung der thermodynamisch definierten P.-D. Lösung/AgJ hingewiesen; dieser Zusammenhang, der unmittelbar auf die Analogie mit den kapillarelektrischen Erscheinungen an der Hg-Oberfläche hinweist, war der Ausgangspunkt aller unserer Betrachtungen. Siehe auch Frumkin und Obrutschewa, Zeitschr. f. anorg. Chem. 158, 84, 1926.

Titrationen.

Um diesen Schluß nachzuprüfen, wählten wir zuerst folgende Versuchsanordnung. Wir titrierten 20 ccm einer 0,5 n AgNO₃-Lösung, die außerdem 0,05 n in bezug auf HNO₃ war und eine kapillaraktive organische Substanz enthielt mit einer — dieselben Zusätze in denselben Konzentrationen enthaltenden — etwa 0,5 n KJ-Lösung und bestimmten die Konzentration der organischen Substanz, die in den verschiedenen Stadien des Titrationsvorgangs in Lösung blieb, vom Niederschlag also nicht adsorbiert wurde. Als kapillaraktive Substanzen kamen zur Verwendung: sekundärer Octylalkohol, Nonyl-, Capryl- und Heptylsäure. Qualitativ beobachtete man in allen Fällen dieselben Erscheinungen; für genauere Messungen erwies sich aber der Alkohol wegen seiner großen Flüchtigkeit als ungeeignet. Auch mit Säuren beobachtet man bei längerem Arbeiten Verluste infolge ihrer Verflüchtigung, diese waren aber nicht so groß, als daß sie einen wesentlichen Einfluß auf die Resultate der Versuche haben könnten. Setzt man die organischen Säuren zu einer neutralen AgNO₃-Lösung hinzu, so fällt das entsprechende Silbersalz aus; die AgNO₃-Lösung mußte deshalb in der angegebenen Weise mit HNO₃ angesäuert werden; um die H⁺-Ionenkonzentration während des ganzen Versuchs konstant zu halten, wurden entsprechende HNO₃-Mengen auch zu den anderen Lösungen, die zur Verwendung kamen, hinzugefügt. Die Konzentration der kapillaraktiven Substanz in der Lösung bestimmten wir durch Oberflächenspannungsmessungen; nach einigen orientierenden Versuchen nach den Methoden von Wilhelmy und der des maximalen Blasendrucks gingen wir zu einem Stalagmometer mit einem 65,5-Tropfen gleichen Wasserwert über. In der Nähe des Äquivalenzpunktes wurde die KJ-Lösung in Portionen zu 0,01 ccm aus einer Mikrobürette zugesetzt; nach jeder Zugabe wurde 3 Minuten geschüttelt und wenn KJ im Überschuß vorhanden war, so daß der Niederschlag sich schlecht absetzte, zentrifugiert.

Einige typische Kurven, die wir bei diesen Versuchen erhalten haben, sind in Abb. 2 wiedergegeben. Wie ersichtlich, zeigt die Tropfen-

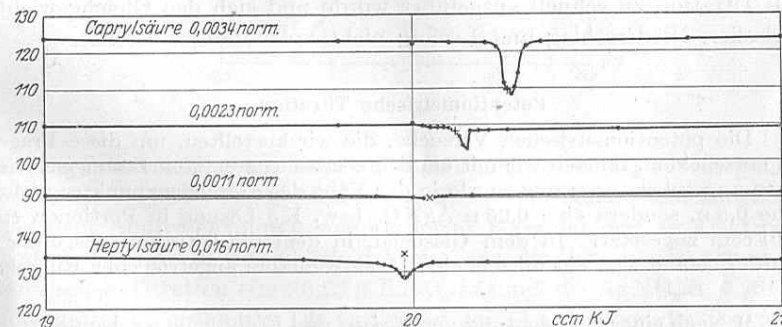


Abb. 2.

zahl in der Nähe des mit einem Sternchen auf jeder Kurve bezeichneten Äquivalenzpunktes ein scharf ausgeprägtes Minimum, welches einem Minimum der Konzentration der organischen Säure, d. h. einem

Maximum der adsorbierten Menge entspricht¹⁾. Bei steigender Verdünnung (dritte Kurve) verschwindet der Effekt, was mit dem eigentümlichen Gange der Adsorptionskurven zusammenhängt; weiter unten werden wir auf diesen Umstand noch zurückkommen. Die Titrationskurven kann man auch in umgekehrter Richtung durchlaufen; wenn man von der Silberseite ausgeht und dann auf diese zurückkehrt, so beobachtet man auf dem Rückwege die gleiche oder eine etwas höhere Tropfenzahl wie auf dem Hinwege, in einiger Entfernung vom Minimum aber stets eine um 1 bis 2 Tropfen niedrigere; die Kurve wird also etwas flacher und verschiebt sich nach unten. Einerseits geht also ein Teil der organischen Säure durch Verflüchtigung verloren, andererseits aber vermindert sich, wohl infolge einer Teilchenvergrößerung, die Adsorptionskraft des Niederschlags. Zu verschiedenen Zeiten mit gleichartig zusammengesetzten Lösungen aufgenommene Kurven zeigen keine quantitative Übereinstimmung; das Adsorptionsvermögen der Niederschläge variiert in ziemlich weiten Grenzen, ohne daß man die dafür verantwortlichen Faktoren feststellen könnte. Auf den Heptylsäurekurven ist das Minimum wegen der größeren Löslichkeit der Heptylsäure viel weniger ausgeprägt als auf den Caprylsäurekurven. Die Lage des Äquivalenzpunktes bestimmten wir nach *Gay-Lussac*; wir kamen zunächst zu dem Schluß, daß das Minimum der Tropfenzahl um etwa 0,01 bis 0,02 ccm gegen den Äquivalenzpunkt nach der Jodseite verschoben ist (siehe z. B. die zweite Kurve der Abb. 2); genauere potentiometrische Versuche, zu denen wir später übergingen, zeigten aber, daß dieser Schluß falsch war und daß der Minimumpunkt in Wirklichkeit nach der Silberseite verschoben ist. Die Diskrepanz rührt wohl daher, daß in den beschriebenen Versuchen die Titration zu schnell ausgeführt wurde und sich das Gleichgewicht zwischen Niederschlag und Lösung nicht vollständig einstellte.

Potentiometrische Titration.

Die potentiometrischen Versuche, die wir anstellten, um diese Frage zu entscheiden, führten wir mit ähnlich zusammengesetzten Lösungen, wie oben angegeben, aus; nur wurde in der Nähe des Äquivalenzpunktes nicht eine 0,5 n, sondern eine 0,05 n AgNO_3 bzw. KJ-Lösung in Portionen zu 0,01 ccm zugesetzt. In dem Gläschen, in dem die Titration ausgeführt wurde, befand sich ein mittels eines Elektromotors angetriebener Rührer;

¹⁾ Nach einer Beobachtung von *Fajans* und *Frankenburger*, l. c., S. 265, haben AgBr -Niederschläge die Eigenschaft, in der Nähe des Äquivalenzpunktes beim Durchschütteln der wässrigen Lösung mit Äther die Äthertröpfchen zu umhüllen, während in genügender Entfernung vom Äquivalenzpunkte der Niederschlag nach dem Durchschütteln rasch zu Boden sinkt. Es ist sehr wahrscheinlich, daß es sich in diesem Falle um eine der von uns beschriebenen wesensverwandte Erscheinung handelt.

nach jedem Zusatz wurde 20 Minuten gerührt und unter stetiger Rührung das Potential abgelesen; letzterer Umstand ist wesentlich, da anderenfalls in der Nähe des Äquivalenzpunktes wegen der viel zu geringen Konzentration der potentialbestimmenden Ionen die Silberelektrode sich nicht einstellt; bei ständigem Rühren spielt der Niederschlag, der verhältnismäßig große Mengen Ag^+ - oder J^- -Ionen adsorbiert, die Rolle eines Puffers, wie das noch weiter unten auseinandergesetzt wird, und die Potentialbestimmung wird möglich. Die Silberelektrode war ein mit HNO_3 angeätzter Silberdraht; die Flüssigkeit im Titriergefäß war mittels eines Hebers, der mit 0,25 n $\text{KNO}_3 + 0,05$ n HNO_3 (d. h. mit einer Lösung, die im wesentlichen dieselbe Zusammensetzung wie die Lösung im Titriergefäß in der Nähe des Äquivalenzpunktes hatte), mit einem Zwischengefäß mit gesättigter NH_4NO_3 -Lösung und einer Normalkalomelektrode verbunden. Die Potentialablesung erfolgte mittels eines Binantenelektrometers mit Spiegel und Skala.

Eine typische Kurve, die nach dieser Methode mit Lösungen, die Caprylsäure in 0,004 n Konzentration enthielten, erhalten wurde, ist in Abb. 3 angeführt. Die Abszissen der Abb. 3 und 4 geben die P.-D.

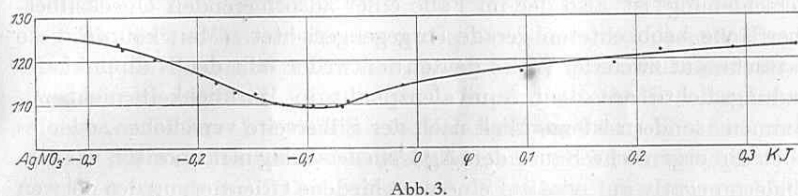


Abb. 3.

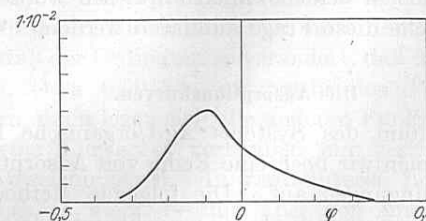


Abb. 4.

Lösung/Niederschlag an, wobei der Nullpunkt dem Äquivalenzpunkt entspricht (0,062 Volt, gemessen gegen eine Normalkalomelektrode; das dem Äquivalenzpunkt entsprechende Potential der Ag -Elektrode bestimmten wir in der üblichen Weise aus der Kurve der potentiometrischen Titration einer 0,25 n KNO_3 -Lösung, die AgNO_3 in 0,001 n Konzentration enthielt). Die Ordinaten der Abb. 3 geben die Tropfenzahlen, die der Abb. 4 die aus den beobachteten Tropfenzahlen berechneten adsorbierten Mengen in Molen Caprylsäure pro Mol AgJ an. Bei dieser Berechnung wurde an den Beobachtungsergebnissen noch eine Korrektur angebracht, die der Verflüchtigung der Caprylsäure während der sehr beträchtlichen Versuchsdauer Rechnung tragen

sollte; dieselbe wurde aus den am Anfang und am Ende des Versuchs bei dem größten AgNO_3 -Überschuß, der zur Verwendung kam, beobachteten Tropfenzahlen ($125\frac{1}{2}$ und $122\frac{1}{2}$ Tropfen) ermittelt; allerdings macht diese Korrektur die Berechnung der adsorbierten Menge etwas unsicher. Beim Vergleich der Kurve der Abb. 4 mit denen der Abb. 1, stößt man auf bemerkenswerte Unterschiede: Die Kurve der Abb. 4 ist nämlich in bezug auf den Punkt, der der maximalen Adsorption entspricht, ausgesprochen asymmetrisch und, was besonders bemerkenswert ist, dieser Punkt ist gegen den Äquivalenzpunkt nach der Silberseite, d. h. in der Richtung positiver Ladungen der Oberfläche, verschoben, $\varphi_{\text{max.}} = -0,10$ (man bedenke, daß φ die P.-D. Lösung/Niederschlag angibt; in drei anderen Versuchen fanden wir unabhängig von der Titrationsrichtung: $\varphi_{\text{max.}} = -0,09, -0,11, -0,09$, im Durchschnitt $-0,10$, oder $0,16$ für das Potential der in die Lösung tauchenden Silberelektrode gegen eine Normalkalomelektrode gemessen). Diese Verschiebung ist also der im Falle einer adsorbierenden Quecksilberoberfläche beobachteten gerade entgegengerichtet. Man könnte diese Tatsache auf zweierlei Weise deuten: entweder fällt der Nullpunkt der Ladungsdichte mit dem Äquivalenzpunkt in Wirklichkeit nicht zusammen, sondern ist merklich nach der Silberseite verschoben, oder es ladet die organische Säure den AgJ-Niederschlag nicht positiv, wie Hg, sondern negativ auf, was auf eine verschiedene Orientierung des polaren Anteils des Moleküls in beiden Fällen hinweisen würde. Wir hoffen, daß weitere Versuche diese Frage aufklären werden.

Die Adsorptionskurven.

Um das Studium des Systems AgJ/organische Säure zu vervollständigen, nahmen wir noch eine Reihe von Adsorptionskurven bei verschiedenen Bedingungen auf. Die folgende Methode erwies sich nach zahlreichen Vorversuchen als die brauchbarste, da sie ein schnelles Arbeiten ermöglicht, so daß die Gefahr der Veränderung der Größe der Niederschlagsoberfläche und der Verflüchtigung der Säure auf ein Minimum reduziert wird.

1. Bestimmung der Kurve der maximalen Adsorption.

Ein aus 20 ccm einer angesäuerten $0,5 \text{ n AgNO}_3$ -Lösung und 20 ccm einer ebenfalls angesäuerten $0,5 \text{ n KJ}$ -Lösung hergestellter AgJ-Niederschlag wurde so lange mit einer mit Caprylsäure nahezu gesättigten $0,25 \text{ n KNO}_3 + 0,05 \text{ n HNO}_3$ -Lösung ausgewaschen, bis die Tropfenzahl der Lösung nach Einstellung des Adsorptionsgleichgewichts sich dem Werte 145, welcher der Sättigung mit Caprylsäure entspricht, genügend näherte. Während der Sättigung setzten wir zu unserem System von Zeit zu Zeit kleine Mengen AgNO_3 - oder KJ -Lösung so lange hinzu, bis ein Minimum der Tropfenzahl erreicht wurde, und nach vollendeter Sättigung ver-

gewisserten wir uns noch einmal, daß die Ag^+ -Ionenkonzentration in der Lösung den dem Maximum der adsorbierenden Wirkung entsprechenden Wert hatte. Jetzt brachten wir das Volumen der Lösung auf 30 ccm, fügten zum System 10 ccm einer $0,25 \text{ n KNO}_3 + 0,05 \text{ n HNO}_3$ -Lösung hinzu, titrierten wieder bis zum Minimum der Tropfenzahl (meistens ist übrigens die gleich nach dem Verdünnen beobachtete Tropfenzahl von der dem Minimum entsprechenden nicht merklich verschieden) und berechneten aus der Tropfenzahl die Menge Caprylsäure, die vom Niederschlag bei der Verdünnung frei gemacht wurde. Die für diese Berechnung notwendige Kurve, die die Tropfenzahl der wechselnde Mengen Caprylsäure enthaltenden $0,25 \text{ n KNO}_3 + 0,05 \text{ n HNO}_3$ -Lösungen in Abhängigkeit von ihrem Caprylsäuregehalt angibt, bestimmten wir einmal für alle mit größter Sorgfalt. Die beschriebene Operation wurde so lange fortgesetzt, bis der Niederschlag keine meßbaren Mengen Caprylsäure mehr abgab; zu diesem Zwecke mußte man bis zu einer etwa 75 betragenden Tropfenzahl heruntergehen; aus verdünnteren Lösungen adsorbiert AgJ praktisch keine Caprylsäure. Aus den Mengen Caprylsäure, die der Niederschlag bei jeder Verdünnung abgab, konnte man leicht die von ihm im Gleichgewicht mit verschieden konzentrierten Lösungen zurückgehaltenen Mengen berechnen.

Die mit sechs verschiedenen Niederschlägen erhaltenen Kurven sind auf der linken Seite der Abb. 5 angeführt, wobei die Abszissen die Konzentrationen der Caprylsäure, die Ordinaten die adsorbierten Mengen in Mol Caprylsäure pro Mol AgJ angeben. Wie man sieht, haben die verschiedenen Niederschläge ein recht verschiedenes Adsorptionsvermögen; die adsorbierende Oberfläche ist also verschieden groß, die Form der Adsorptionskurve bleibt aber in allen Fällen im wesentlichen dieselbe. Dieses kann man noch deutlicher machen, wenn man den Maßstab der Ordinaten so verändert, daß die einer bestimmten Konzentration, etwa $0,0045 \text{ n}$, entsprechenden Punkte der Kurven zusammenfallen, dann legen sich alle anderen Punkte mit wenigen Ausnahmen auf eine Kurve; es verbleiben nur verhältnismäßig geringe individuelle Abweichungen¹⁾. In verdünnteren Lösungen ist die Adsorption unmerklich klein, beginnt aber von einer bestimmten Konzentration an zuerst schnell und dann langsamer zu wachsen; wie der eine von uns gezeigt hat²⁾, ist ein solcher Gang der Adsorptionskurve im Falle starker, zwischen den adsorbierten Molekülen wirkender Attraktionskräfte zu erwarten und wird auch bei der Adsorption der höheren Fettsäuren an der Trennungsfläche Luft/Lösung beobachtet. Der weitere Verlauf der Adsorptionskurven der Abb. 5 ist aber schwerer zu deuten, denn bei höheren Konzentrationen zeigen die Kurven einen zweiten Inflexionspunkt. Man könnte zuerst denken, daß es sich um

¹⁾ Das zur Berechnung der Kurven der Abb. 5 benutzte Zahlenmaterial wird in der demnächst erscheinenden russischen Abhandlung (Mitteilungen des Karpow-Instituts für Chemie Nr. 6), zusammen mit der graphischen Darstellung einer solchen Umrechnung, angeführt werden.

²⁾ Frumkin, Zeitschr. f. phys. Chem. 116, 479, 1925.

eine kapillare Kondensation der Caprylsäure in den Poren des Niederschlags handelt, die bei der Näherung an den Sättigungspunkt einsetzt,

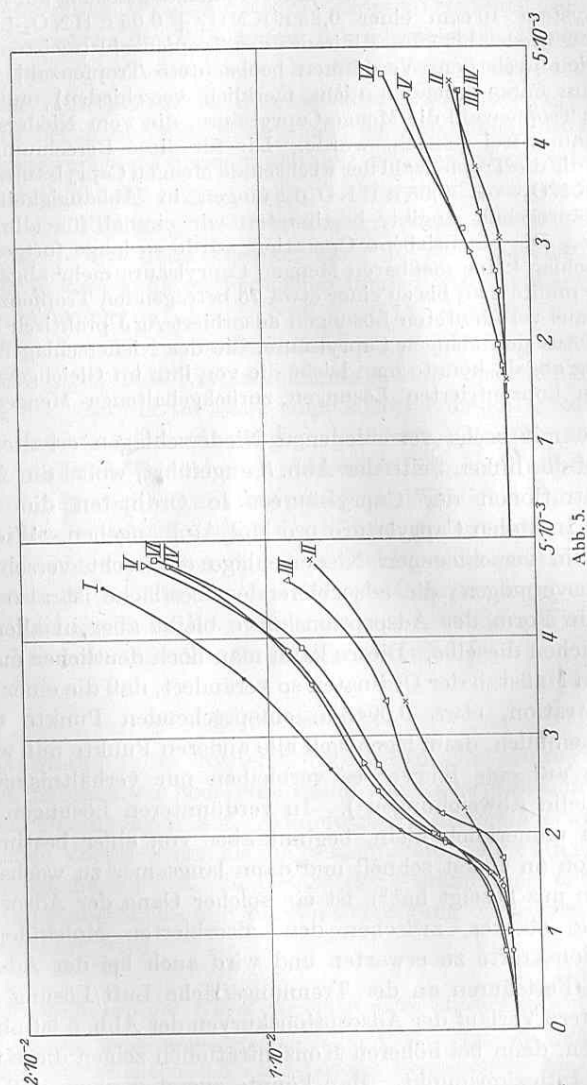


Abb. 5.

wie dieses z. B. bei der Adsorption von Wasserdampf in manchen Fällen beobachtet wurde¹⁾. In diesem Falle sollte aber die Er-

¹⁾ Bray und Draper, Proc. Nat. Acad. of Sc. 12, 195, 1926.

scheinung bei den Niederschlägen mit der größeren Oberfläche, die also feinporiger sind, stärker ausgesprochen sein; in Wirklichkeit besteht ein solcher Zusammenhang nicht. Vielleicht könnte man die beobachteten Kurven als das Resultat der Superposition zweier Adsorptionskurven deuten, dem Umstand entsprechend, daß die AgJ-Oberfläche Adsorptionszentren zweierlei Art besitzt; jedoch möchten wir auf der Richtigkeit dieser Erklärung nicht bestehen. Außer den Caprylsäurekurven haben wir noch einige Adsorptionskurven für Heptylsäure durchgemessen, die Bestimmung der adsorbierten Mengen nach der Tropfenzahl wird aber in diesem Falle schon recht ungenau. Die Adsorptionskurven sind auch in diesem Falle vom Typus der Kurven der Abb. 5. Im Mittel aus fünf Versuchen fanden wir die Heptylsäuremenge, die aus einer halbgesättigten Lösung adsorbiert wurde, zu 0,0047 Molen pro Mol AgJ, während sich für die Menge, die aus einer halbgesättigten Caprylsäurelösung adsorbiert wurde, aus sieben Versuchen ein Durchschnittswert gleich 0,0054 Molen pro Mol AgJ ergab.

2. Bestimmung der Adsorption in Gegenwart eines AgNO_3 - oder KJ -Überschusses.

Diese erfolgte genau wie oben angegeben, nur enthielten die Lösungen, mit denen der Niederschlag gesättigt und ausgewaschen wurde, noch AgNO_3 bzw. KJ , und zwar in einer $n/100$ Konzentration; das Aufsuchen des Minimums fiel dabei selbstverständlich weg. Diese Bestimmungen schlossen sich denen der maximalen adsorbierten Menge an; die Resultate fünf solcher Versuche sind auf der rechten Seite der Abb. 5 aufgezeichnet. In den Versuchen 2, 3 und 4 enthielt die Lösung einen AgNO_3 -Überschuß, in den Versuchen 5 und 6 einen KJ -Überschuß.

Berechnung der Kapazität der Doppelschicht.

Wir haben weiterhin versucht, die Kurven der Abb. 5 zu einer quantitativen Auswertung der Kapazität der Doppelschicht der AgJ-Oberfläche nach Gleichung (1) auszunutzen. Die Rechnung wurde wie folgt ausgeführt. Aus unseren Kurven kann man berechnen, in welchem Verhältnis man die Konzentration der aktiven Substanz vergrößern muß um beim Übergang von den optimalen Bedingungen zu einem AgNO_3 - oder KJ -Überschuß die adsorbierte Menge konstant zu erhalten. Nehmen wir beispielsweise Versuch 5. Eine 0,002 Mol betragende adsorbierte Menge wird bei optimalen Adsorptionsbedingungen aus einer 0,00180 n Caprylsäurelösung adsorbiert, in Gegenwart von $n/100$ KJ aber aus einer 0,00316 n. Das Verhältnis 0,00316 : 0,00180, das wir mit k bezeichnen wollen, ist gleich 1,76. Würden wir die Berechnung für 0,0004, 0,001 und 0,004 Mol betragende

adsorbierte Mengen durchführen, so würden sich für k folgende Werte ergeben: 1,85, 1,71, 2,05 und im Durchschnitt für Versuch 5 $k = 1,85$. Eine ähnliche Rechnung ergibt für die Versuche 2, 3 und 4 $k = 2,34$, 2,20, 2,31 und für die Versuche 6 und 7 [letzterer ist in Abb. 5 nicht angeführt¹⁾] $k = 2,30$ und 2,38, im Durchschnitt für alle AgNO_3 -Versuche $k = 2,28$, und für alle KJ-Versuche $k = 2,18$. Aus Gleichung (1) folgt nun

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

und

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

wenn man mit φ_1 und φ_2 die zu k_1 und k_2 zugehörigen k -Werte bezeichnet. Die φ -Werte in den Gleichungen (2) und (3) beziehen sich auf die P.-D. Lösung/AgJ, ihre Differenzen können aber nach dem, was wir oben gesagt haben, durch die Differenzen der Potentiale, die eine Silberelektrode in den entsprechenden Lösungen annimmt, ersetzt werden. Diese Potentiale haben, gegen eine Normalkalomelektrode gemessen, folgende Werte: für n/100 AgNO_3 0,40, für n/100 KJ - 0,275 und für die den optimalen Adsorptionsbedingungen entsprechende Ag-Ionenkonzentration 0,16 Volt; also $\varphi_1 - \varphi_{\max.} = -0,24$ Volt und $\varphi_2 - \varphi_{\max.} = 0,435$ Volt. Die Größe $\frac{RT}{S}$ kann

man unter der Annahme berechnen, daß die Moleküle der Fettsäure in der Trennungsfläche Lösung/AgJ ebensoviel Platz einnehmen, wie in der Trennungsfläche Luft/Lösung. Für diesen Fall folgt aus Oberflächenspannungsmessungen $\frac{RT}{0,434 S} = 30,0$ erg/qcm bei 18⁰²). Setzt man diese Werte in Gleichung (2) und (3), so bekommt man aus Gleichung (2)

$$C - C' = 37 \text{ mF/qcm}$$

und aus Gleichung (3)

$$C - C' = 11 \text{ mF/qcm.}$$

Wir wissen aus dem Gange der Elektrokapillarkurven der höheren Alkohole und Fettsäuren, daß die Größe C' klein gegen C ist; so berechnet sich für den Fall der Adsorption von tertiärem Amylalkohol an der Trennungsfläche Hg/Lösung $C' = 4,4 \text{ mF/qcm}^3$). Führt man

¹⁾ In den Versuchen 2, 3, 4 und 7 konnte die Rechnung nur für 0,0004, 0,001 und 0,002 Mole betragende adsorbierte Mengen durchgeführt werden.

²⁾ Siehe z. B. *Frumkin*, l. c., auch für die Adsorption von Capronsäuremolekülen an einer Hg-Oberfläche, wie aus den anfangs erwähnten Messungen von *Frl. Kulwarskaja* folgt, gilt der hier angegebene RT/S -Wert.

³⁾ *Frumkin*, Zeitschr. f. Phys. 35, 798, 1926.

die Berechnung der Größe $C - C'$ für den Fall der Adsorption von Capronsäure an einer Hg-Oberfläche nach der hier beschriebenen Methode durch, so bekommt man $C - C' = 26 \text{ mF/qcm}$, während nach *Krüger*¹⁾ der Mittelwert von C für Hg in einer normalen KNO_3 -Lösung gleich 27 mF/qcm ist. Wir können also in erster Annäherung, da es sich doch um eine ganz rohe Schätzung handelt, C' gegen C vernachlässigen und die angegebenen Werte als ein Maß der Kapazität der Doppelschicht an der AgJ-Oberfläche in 0,25 n KNO_3 betrachten. Die berechneten C -Werte können allerdings keine hohen Ansprüche auf Genauigkeit erheben, insbesondere da die Ableitung der Gleichung (1) die Unabhängigkeit der Größe C von φ voraussetzt, während in unserem Falle sich C mit φ stark ändert, wie dieses schon aus der Verschiedenheit der Resultate der Berechnung nach Gleichung (2) und (3) ersichtlich ist. Immerhin muß die Größenordnung der C -Werte doch richtig sein, und es ist bemerkenswert, wie nahe die von uns gefundenen Zahlen dem für die Kapazität der Hg-Oberfläche in einer normalen KNO_3 -Lösung aus der Elektrokapillarkurve mit großer Genauigkeit berechneten Werte 27 mF/qcm kommen.

Andere Methoden zur Berechnung der Kapazität der Doppelschicht.

Führt man die potentiometrische Titration einer verdünnten AgNO_3 -Lösung mit KJ einmal in Gegenwart einer größeren Menge (etwa 0,01 Mol pro 40 ccm Lösung) AgJ aus, ein anderes Mal aber, ohne überschüssiges AgJ in die Lösung einzuführen, so beobachtet man einen sehr verschiedenen Gang der Kurven der potentiometrischen Titration²⁾.

Der Niederschlag übt in der Nähe des Äquivalenzpunktes eine Pufferwirkung aus, da zu dessen Umladung merkliche Mengen AgNO_3 bzw. KJ verbraucht werden. Diese sind wegen der Schwerlöslichkeit des Jodsilbers, solange wir uns von dem Äquivalenzpunkt um nicht mehr als 0,2 Volt entfernen, viel größer als die Mengen, die zur Fällung der J' - bzw. Ag-Ionen der Lösung verbraucht werden. Die Pufferwirkung wird abgeschwächt, wenn der Niederschlag eine kapillaraktive Substanz adsorbiert; sorgt man durch Zugabe von überschüssiger organischer Säure dafür, daß der Niederschlag von ihr umhüllt wird, so verschwindet die Pufferwirkung, wie wir feststellen konnten, vollkommen. Aus der Größe der Pufferwirkung läßt sich die Gesamtladung

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

²⁾ Dieses Verfahren ist eine Modifikation des von *Fajans* und *Frankenburger*, l. c., verwendeten. Auf den Einfluß des Niederschlags auf den Gang der potentiometrischen Titration hat auch *Kolthoff* (Maßanalyse 1, 158, 1927) hingewiesen.

des festen AgJ leicht berechnen; wäre die Größe der adsorbierenden Oberfläche bekannt, so könnte man mit Leichtigkeit daraus auch die Ladungsdichte und die Kapazität der Doppelschicht finden. Die Abschätzung der Größe der Oberfläche der festen Phase kann nach drei Methoden ausgeführt werden.

1. Durch Abzählung der Teilchen unter dem Ultramikroskop, wenn sie sich noch in kolloider Lösung befinden; das ist der Weg, den *Fajans* und *Frankenburger* eingeschlagen haben.

2. Durch Bestimmung der maximal adsorbierten Menge eines kapillaraktiven Stoffes, welches einen gut ausgeprägten Grenzwert der Adsorption zeigt¹⁾.

3. Durch Bestimmung des bei der Adsorption einer gewissen Menge einer organischen Substanz bedeckten Bruchteils der Oberfläche aus der Verminderung der Größe der Pufferwirkung.

Wir hoffen bald über die Resultate von Versuchen, die nach 3. angestellt sind, berichten zu können, und werden dann auf den Vergleich der nach den verschiedenen Methoden berechneten Ladungsdichten näher eingehen.

Zusammenfassung.

Es wurde die Abhängigkeit der von einem AgJ-Niederschlag adsorbierten Menge Caprylsäure von der durch den Ag-Ionengehalt der Lösung bestimmten Potentialdifferenz Lösung/Jodsilber untersucht und gezeigt, daß das Adsorptionsvermögen des Jodsilbers für Caprylsäure bei einer bestimmten Ag⁺-Ionenkonzentration einen Maximumwert erreicht. Das dieser Ag⁺-Ionenkonzentration entsprechende Potential einer Silberelektrode, gegen eine Normalkalomelektrode gemessen, ist gleich 0,16 Volt. Eine theoretische Deutung dieser Erscheinungen wurde gegeben und aus den bei verschiedenen Bedingungen aufgenommenen Adsorptionskurven die Kapazität der Doppelschicht an der AgJ-Oberfläche bestimmt.

¹⁾ *Paneth und Radu*, Ber. 57, 1221, 1924.