

With the compliments  
of J. Th. G. OVERBEEK

COMITE INTERNATIONAL DE THERMODYNAMIQUE ET DE CINETIQUE ELECTROCHIMIQUES

Extrait des Comptes Rendus de la III<sup>e</sup> Réunion

BERNE

8-12 Août 1951

---

J. Th. G. OVERBEEK et E. L. MACKOR

**La double couche entre le iodure  
d'argent et les solutions aqueuses  
et acétoniques**

CARLO MANFREDI - EDITORE  
MILANO - VIALE PAPINIANO, 57 - TEL. 350.235

1952



J. Th. G. OVERBEEK et E. L. MACKOR

(Laboratoire van 't Hoff, Université d'Utrecht, Koninklijke-Shell Laboratorium, Amsterdam, Pays-Bas)

## La double couche entre le iodure d'argent et les solutions aqueuses et acétoniques

L'étude de la double couche électrochimique a été entreprise surtout par deux groupes très différents de chercheurs. Pour les *électrochimistes* la double couche représente un des aspects de la transition entre deux phases, aspect intéressant dans quelques cas spéciaux, mais dont en général l'étude semble dispensable.

Dans la chimie des *colloïdes* au contraire la double couche tient une place tout à fait centrale, expliquant la stabilité des colloïdes dits hydrophobes et l'électrophorèse de tous les colloïdes dispersés dans l'eau ou dans d'autres liquides polaires.

Les deux disciplines peuvent se compléter d'une façon très utile. Les considérations fondamentales sur la structure de la double couche sont évidemment indépendantes du point de vue spécial. Mais les épreuves de la théorie, le genre de données expérimentales, sont tout à fait différents.

Dans l'électrochimie ce sont surtout les expériences sur la courbe électro-capillaire, sur le courant de charge ou de décharge d'un électrode et sur les phénomènes de polarographie, qui conduisent à l'introduction de la notion de double couche. Ces données sont interprétées en termes de charge et potentiel de la double couche.

Dans la chimie des colloïdes d'autre part, il est souvent possible, grâce à la grande surface interne des objets étudiés, de déterminer directement l'identité et la quantité des ions, qui constituent la double couche. En outre la stabilité des colloïdes hydrophobes, qui s'explique par une répulsion entre les particules colloïdales, est une conséquence directe de l'interaction de deux doubles couches.

Finalement les phénomènes intéressants d'électrocinétique, comme électrophorèse, électro-osmose et potentiel d'écoulement, dont on peut se demander s'ils font partie de l'électro-chimie ou de la chimie des colloïdes, sont des manifestations quasi-directes de l'extension de la double couche dans l'espace.

Dans l'électrochimie on se restreint presque exclusivement à la double couche entre un métal et une solution aqueuse. Dans la discipline des colloïdes le choix est plus libre. L'objet que l'on a étudié le mieux dans ce domaine n'est pas un métal, mais un sel peu soluble, l'iodure d'argent, objet favorisé des études de Kruyt et de son école. Sans nous arrêter longtemps sur les motifs de ce choix, nous nous bornons à constater que, dans les recherches récentes de J. A. W. Van Laar (1) et de E. L. Mackor (2), nos connaissances sur la double couche du iodure d'argent ne se sont non seulement précisées, mais que surtout la relation entre

les doubles couches sur le mercure et l'iodure d'argent est devenue beaucoup plus claire, aboutissant dans une presque identité de ces deux doubles couches.

Après avoir montré comment les données sur la double couche de l'iodure d'argent s'obtiennent, nous allons indiquer leur interprétation théorique, qui permet d'établir les parallèles avec le domaine de l'électrocapillarité. Confirmant en gros traits les théories existantes sur la structure de la région de transition entre deux phases, les données nouvelles vont montrer la possibilité et la nécessité d'un raffinement dans les détails.

#### *Méthode expérimentale.*

Grâce à la surface énorme que l'on peut donner à l'iodure d'argent colloïdal ou précipité, il est relativement facile de déterminer la composition de la double couche en équilibre par des méthodes analytiques.

En principe l'on peut déterminer l'adsorption de chaque composante ionique du système; en pratique nous nous sommes bornés à la détermination de l'adsorption des ions  $I^-$  ou  $Ag^+$  parce que la concentration d'équilibre de ces ions est très facilement mesurable par voie électrométrique même à des concentrations très faibles.

Pour être exact, on devrait dire que seule la différence d'adsorption entre  $I^-$  et  $Ag^+$  est accessible à l'expérience, une adsorption égale des deux ions ne se distinguant pas de la formation d'une petite quantité de la phase solide.

Supposons que la composition du système examiné soit simple, consistant par exemple d'iodure d'argent solide dans une solution aqueuse de nitrate de potassium qui contiendrait en outre une petite quantité soit de nitrate d'argent soit de iodure de potassium. L'électroneutralité de la double couche exige alors qu'une adsorption, disons des ions  $Ag^+$ , soit compensée par une adsorption égale de ions nitrate, ou qu'un excès de  $I^-$  soit compensé par une adsorption de  $K^+$ .

#### *Charge de la double couche.*

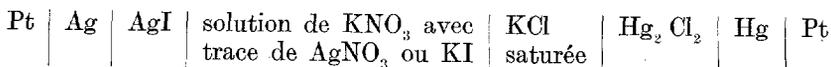
Or l'hypothèse est introduite que les ions adsorbés de  $I^-$  ou de  $Ag^+$  sont incorporés dans la phase solide, tandis que les ions compensants, qui n'ont aucune relation chimique avec la phase solide, ne quittent pas la solution. De cette façon l'adsorption d'un sel neutre peut-être envisagée comme la formation d'une couche double.

Examinons d'un peu plus près cette hypothèse. Les expériences d'électrophorèse nous apprennent que l'iodure d'argent après adsorption d'ions d'iode est chargé négativement, tandis que l'adsorption des ions  $Ag^+$  lui attribue une charge positive indépendante des ions compensants. D'autre part l'adsorption des ions  $K^+$  ou  $NO_3^-$  est très faible, quand ils sont combinés avec des ions autres que les ions constituants du réseau cristallin. L'incorporation facile des ions  $I^-$  ou  $Ag^+$  dans la phase solide se montre aussi dans la réversibilité presque parfaite de l'électrode à iodure d'argent.

#### *Différence de potentiel entre les deux phases.*

Après avoir discuté la notion de charge de la double couche, portons maintenant notre attention sur le côté potentiel. L'image la plus simple s'obtient en imaginant qu'une partie de l'iodure d'argent couvre une électrode en argent et que l'on mesure la différence de potentiel entre cette électrode d'argent et une élec-

trode de comparaison. Cette dernière peut être, ou bien une électrode réversible, ou bien une jonction liquide avec une solution de chlorure de potassium saturée conduisant à une électrode à calomel.



La force électromotrice de cette cellule se compose de plusieurs sauts de potentiels à la transition des phases différentes. Mais il n'y en a que deux qui soient variables, celle à la jonction liquide et celle entre l'iodure d'argent et la solution, donc celle de la double couche examinée. En supposant que les variations de composition de la solution se bornent à des variations dans les concentrations des ions  $\text{Ag}^+$  et  $\text{I}^-$  qui sont présentes en très petites quantités, le potentiel de diffusion peut-être considéré comme constant et la variation de la force électromotrice est une mesure exacte de la variation du potentiel à travers la double couche.

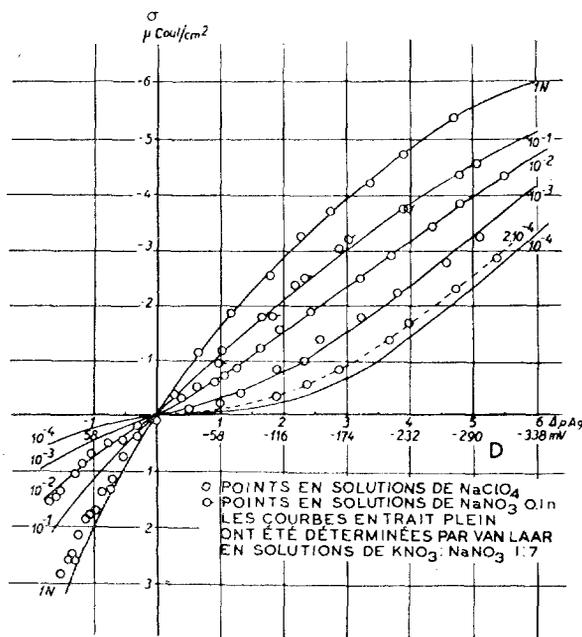


Fig. 1 - Adsorption  $\sigma$  d'iodure d'argent en solution de NaI et d' $\text{AgClO}_4$  ou  $\text{AgNO}_3$  et écart D entre le potentiel actuel et le zéro de charge en solutions aqueuses.

Si, à une composition quelconque, la différence de potentiel entre les deux phases était connue, notre problème serait résolu complètement. Malheureusement il n'en est pas ainsi. Nous ne disposons pas encore d'aucun moyen qui nous permette d'estimer cette différence de potentiel en valeur absolue. Pour faciliter l'expression il est donc nécessaire de poser un zéro de potentiel arbitraire.

Dans l'étude de la double couche il y a un zéro qui se présente naturellement, c'est le zéro de charge de la double couche, qui se laisse déterminer de plusieurs manières, dont je vais vous donner quelques exemples.

*Le zéro de charge.*

Quand une suspension d'iodure d'argent subit un vieillissement, par exemple en conséquence d'un échauffement prolongé, la surface diminue et une désorption se produit. Il faut que la composition de la solution corresponde au zéro de charge pour que la désorption des ions  $I^-$  ou  $Ag^+$  soit absente. Par cette méthode le zéro de charge a été déterminé par Kolthoff et Lingane (3) et avec plus de précision par Van Laar à un  $p_{Ag}$  de 5.6, c'est à dire à une concentration d'ions d'argent de  $10^{-5.6}$ . Ce zéro de charge ne dépend que très peu de la présence de sels comme  $KNO_3$  ou  $NaNO_3$  dans la solution jusqu'à des concentrations de 0.1 à 1 n.

La même valeur du zéro de charge a été confirmée par l'électrophorèse et par d'autres phénomènes électrocinétiques.

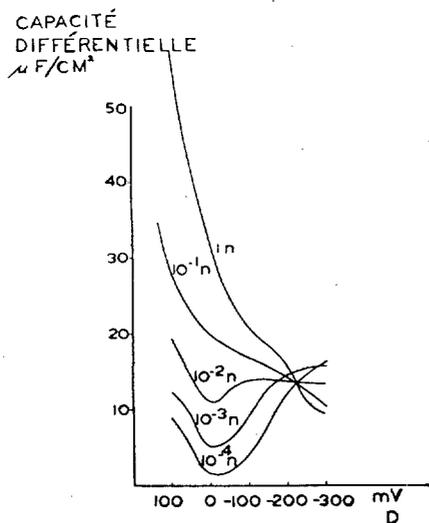


Fig. 2 - Capacité différentielle de la double couche calculée par différentiation des courbes de la fig. 1.

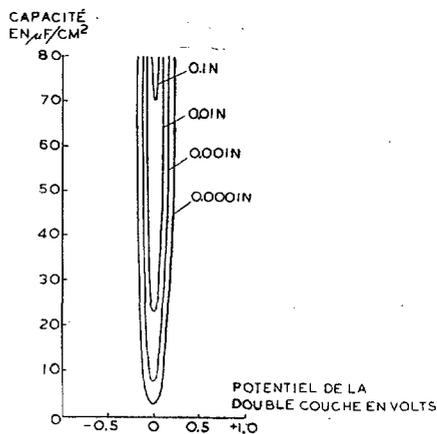


Fig. 3 - Capacité différentielle de la double couche diffuse d'après la théorie de Gouy et de Chapman pour des électrolytes monovalents.

*Capacité de la couche double.*

Le zéro de charge une fois choisi comme zéro de potentiel, donne à l'expression « différence de potentiel ( $D$ ) de la couche double » la signification de l'écart entre cette différence de ( $\Delta\phi$ ) potentiel actuel (mais pas mesurable) et celle du zéro de charge  $\chi$ .

$$D = \Delta\phi - \chi \tag{1}$$

Il est évident que dans ce sens restreint il existe une relation étroite entre la différence de potentiel ( $D$ ) et la charge ( $Q$ ) de la double couche.

Leur rapport peut-être nommé *capacité de la double couche*

$$K = \frac{Q}{D}$$

cette capacité n'étant pas constante, il est quelquefois avantageux d'introduire la capacité différentielle qui est même indépendante du choix du zéro.

$$C = \frac{\partial Q}{\partial D} = \frac{\partial Q}{\partial E}$$

où  $E$  est la force électromotrice de la cellule mentionnée plus haut. Ce sont ces relations entre charge et potentiel, ou la capacité qui en est déduite, qui doivent être expliquées par les théories sur la structure de la double couche.

### Résultats expérimentaux.

Donnons d'abord nos résultats expérimentaux sous forme de courbes liant charge et potentiel (fig. 1) et comme capacité en fonction du potentiel  $D$  (fig. 2). Pour pouvoir exprimer dans cette dernière figure la capacité comme capacité spécifique, c'est à dire capacité par  $\text{cm}^2$  de surface, il serait nécessaire d'évaluer la surface totale de nos précipités. La forte ressemblance entre la double couche AgI-eau et celle entre mercure et eau nous a amené à supposer que les capacités dans ces deux cas seraient égaux aux zéros de charge respectives et à une concentration d'électrolyte relativement faible ( $10^{-3}\text{N}$ ). La capacité de la double couche de mercure a été déterminée par Frumkin (4), Grahame (5) et par différents autres auteurs.

Les points les plus intéressants des figures 1 et 2 sont les suivantes.

1. La capacité varie beaucoup selon la concentration totale d'électrolyte.
2. A basse concentration d'électrolyte la capacité montre un minimum prononcé au zéro de charge.
3. Aux potentiels négatifs élevés, la capacité est plus ou moins constante à une valeur de  $14 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ .

### Discussion.

L'influence très prononcée de la concentration ionique, c'est à dire de l'épaisseur du nuage d'ions et de la double couche diffuse, est en accord qualitatif avec la théorie de Gouy (6) et Chapman (7). D'autre part la capacité plus ou moins constante, étant indépendante de la concentration suggère l'existence d'un condensateur moléculaire auquel très souvent le nom de Helmholtz s'attache. Pour expliquer l'ensemble des observations une combinaison de ces deux points de vue comme Stern (8) l'a introduite, semble indispensable. Rappelons en peu de mots le contenu de ces théories. Dans la théorie de la double couche diffuse on suppose qu'en moyenne le potentiel  $\psi$  et la densité de charge  $\rho$  dans la double couche sont liés par la relation de Poisson.

$$\Delta\psi = -4\pi\rho/\epsilon$$

La seule supposition introduite ici c'est que dans la double couche la constante diélectrique  $\epsilon$  garde son sens usuel. La seconde supposition sur laquelle la théorie de la double couche diffuse est basée, c'est que les concentrations des ions dans la double couche obéissent à l'équation de Boltzmann avec la charge ionique ( $z_i e$ ) multipliée par le potentiel moyen comme énergie active.

$$\eta_i = \eta_{i0} \exp. z_i e \psi/kT$$

Le lien entre les deux relations exprime que la densité de charge se compose par la somme des concentrations ioniques, chacune multipliée par la charge spécifique

$$\rho = \sum z_i e n_i$$

En combinant ces équations l'on trouve que la capacité de la double couche est proportionnelle à la racine carrée de la concentration, avec une valeur minimale au zéro de charge. Aux potentiels plus élevés la capacité devient rapidement plus grande comme le montre la figure 3. Ces capacités élevées s'expliquent par l'influence du terme exponentiel. Evidemment les potentiels élevés entraînent, d'après la même relation exponentielle, des concentrations d'ions tellement grandes qu'elles ne sont plus physiquement réalisables. Ceci explique pourquoi la théorie de la double couche diffuse peut-être en assez bon accord avec les expériences aux environs du zéro de charge, tandis qu'aux potentiels élevés le désaccord est évident. Il serait nécessaire de tenir compte de la non-idéalité de ces solutions concentrées pour adapter la théorie. C'est Stern qui a eu l'idée qu'il suffirait d'appliquer une correction assez simple pour le volume propre des ions qui sont

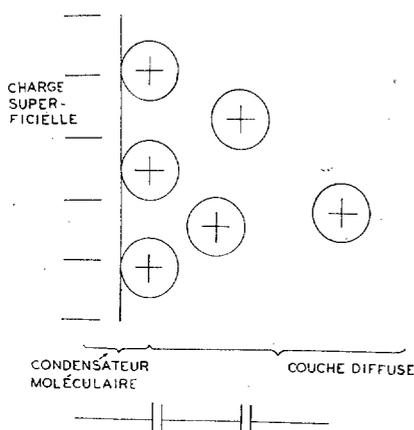


Fig. 4 - Double couche d'après Stern consistant d'un condensateur moléculaire et une couche diffuse en série.

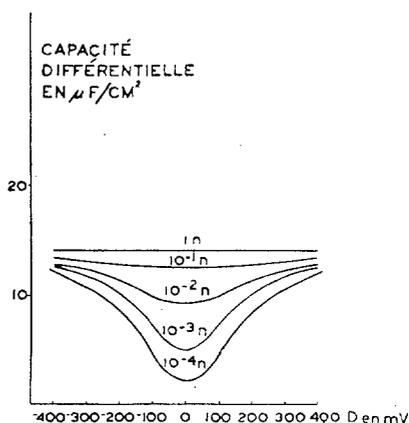


Fig. 5 - Capacité différentielle d'une double couche Gouy-Stern, calculée pour une capacité de  $15 \mu\text{F}/\text{cm}^2$  du condensateur moléculaire et pour différentes concentrations d'un électrolyte monovalent.

le plus près de la surface. Comme le montre la figure 4 la double couche dans la solution se compose alors de deux régions, savoir du condensateur moléculaire entre la charge de la surface et la première couche d'ions dans le liquide et de la couche diffuse. Elle peut-être traitée comme composée de deux condensateurs en série.

En supposant la capacité du condensateur moléculaire constante, la théorie de Stern conduit à des courbes de capacité comme représentées dans la figure 5, courbes qui ressemblent déjà plus aux courbes réelles. D'autre part on voit bien que, même en changeant la valeur de la capacité du condensateur moléculaire, on n'arrivera pas à un accord satisfaisant entre théorie et expérience.

On pourrait évidemment admettre, que la capacité du condensateur moléculaire soit variable en fonction des circonstances. Avec des valeurs élevées au côté positif et des valeurs plus faibles au côté négatif, il semble possible d'atteindre un meilleur accord.

Il est probable que la valeur de la capacité variable est déterminée par la valeur du champ électrique, ce qui revient à dire que la capacité ne dépend que de la charge superficielle (avec laquelle le champ est proportionnel).

En choisissant la capacité du condensateur moléculaire, variant entre 20

et  $35 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ , comme le représente la figure 6, on parvient très bien à expliquer les courbes expérimentales liant charge et potentiel (Fig. 7). Pour les concentrations d'électrolytes entre  $10^{-1}$  n et  $10^{-3}$  n et probablement aussi pour  $10^{-4}$  n l'écart entre les courbes expérimentales et les courbes calculées ne dépasse guère l'erreur d'expérience. La solution la plus concentrée, 1 n, montre une capacité

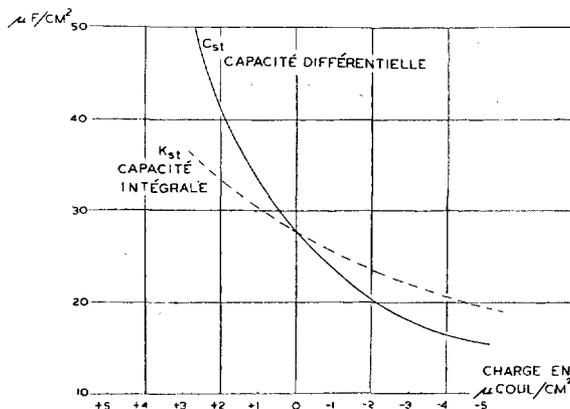


Fig. 6 - Capacité du condensateur moléculaire d'iodure d'argent utilisée pour calculer la figure 7.

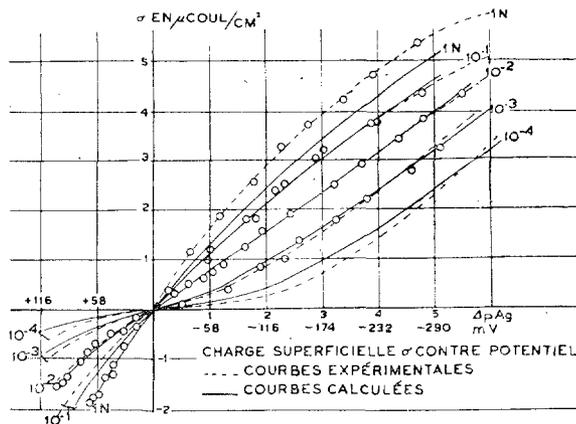


Fig. 7 - Comparaison des courbes charge-potentiel expérimentales et celles calculées avec une capacité du condensateur moléculaire comme représentée dans la figure 6.

expérimentale plus grande que celle qu'on a calculée. L'explication de ce fait nous manque encore, mais on ne doit pas oublier que l'application de la théorie de Gouy par exemple, développée pour les solutions idéales, représente une extrapolation mal justifiée dans ce cas de grande concentration.

Cet accord satisfaisant entre théorie et expérience montre d'abord que la théorie Gouy-Stern avec capacité moléculaire variable, présente un modèle assez près de l'actualité. Ensuite nous pouvons en tirer la conclusion que pour le cas qui nous occupe il n'est pas nécessaire de tenir compte d'une adsorption des ions  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$  et  $\text{ClO}_4^-$  par interaction spécifique. L'adsorption de ces ions compensateurs peut être expliquée par un simple effet électrostatique (9).

Pour se faire une image de la variation de la capacité du condensateur molé-

culaire, il serait possible de raisonner comme suit. Les ions positifs sont probablement moins faciles à désolvatiser (comme Grahame (10) l'a suggéré pour le cas de la courbe électrocapillaire), que les anions de sorte que les cations restent en moyenne à plus grande distance de la surface. Ceci explique la capacité plus petite dans le cas de la surface chargée négativement.

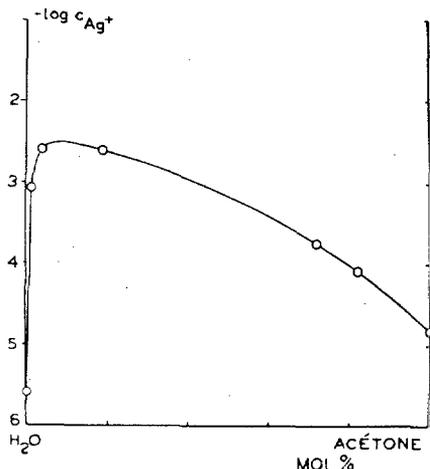


Fig. 8 - Variation du zéro de charge du iodure d'argent dans des mélanges d'acétone et d'eau.

charge après addition de petites quantités d'acétone à la solution. Nous avons trouvé que, dans ces circonstances, le zéro de charge se déplace fortement vers les concentrations plus élevées d'argent (voir fig. 8). Evidemment la surface devient

Il y a un autre fait qui donne probablement dans le même sens. A charge négative relativement élevée les molécules d'eau sont orientées avec leurs pôles positifs tournés vers l'AgI. Cette orientation pourrait atteindre une saturation, ce qui diminuerait la constante diélectrique et par conséquent la capacité du condensateur moléculaire. Le fait qu'on n'obtient pas de saturation pour les surfaces positives pourrait s'expliquer par une orientation de l'eau déjà présente dans le zéro de charge, orientation partielle avec les pôles positifs vers la phase solide.

Cette hypothèse peut être confirmée par le déplacement du zéro de

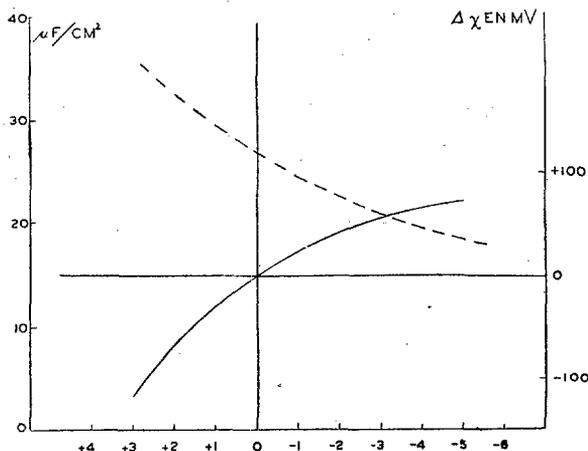


Fig. 9 - Valeur de  $\Delta\chi$  correspondant à une capacité de  $15\mu F/cm^2$  pour le condensateur moléculaire quand la capacité empirique est représentée par la figure pointillée.

plus négative par adsorption d'acétone. Tout en étant adsorbé l'acétone déplace l'eau qui, par son adsorption orientée, avait donné un potentiel plus positif à la surface. Bel exemple qui montre comment on peut trouver des informations sur une chose si évasive que le potentiel  $\chi$  et l'orientation des molécules dans une surface.

Etant donnée cette interprétation il semble possible de se passer complètement de l'introduction d'une variabilité de la capacité du condensateur moléculaire. Un résultat équivalent est atteint par l'introduction, à côté d'un condensateur de capacité constante, d'un changement du potentiel  $\chi$  avec la charge superficielle.

Un condensateur moléculaire de capacité variable  $K_{st}$  peut être remplacé sans changement du champ extérieur par un condensateur à capacité constante  $K'_{st}$  et une chute de potentiel  $\Delta\chi$ , pourvu que

$$\frac{\sigma}{K_{st}} = \frac{\sigma}{K'_{st}} + \Delta\chi(\sigma)$$

exprimant qu'à charge égale la différence de potentiel doit être la même pour les deux modes de représentation.  $\sigma$  est la densité superficielle de charge.

La figure 9 montre la valeur de  $\Delta\chi$  qui, avec une capacité constante de  $15 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ , expliquerait nos résultats expérimentaux aussi bien que la capacité représentée dans la figure 6.

Bien qu'en principe on ne puisse pas faire un choix entre les deux méthodes d'explication, il nous semble que celle où le potentiel  $\chi$  est pris comme variable montre plus clairement ce qui se passe dans la double couche du point de vue moléculaire.

#### Conclusion.

1. L'étude de la structure de la double couche sur des substances comme l'iodure d'argent confirme les connaissances obtenues avec le mercure.

2. Pour l'étude de la double couche diffuse qui doit se faire aux faibles concentrations d'électrolyte, la méthode décrite ici semble plus utile que l'étude de la courbe électrocapillaire.

3. Il sera très intéressant de continuer les recherches, d'abord en modifiant les ions compensateurs pour essayer de trouver des effets spécifiques, puis avec des phases solides différentes de l'iodure d'argent.

#### Bibliographie

- (1) J. A. W. VAN LAAR, thèse Utrecht 1952.
- (2) E. L. MACKOR, thèse Utrecht 1951, *The properties of the electrical double layer*. « *Rec. trav. chim.* », 70 (1951) 457, 663, 747, 763, 841.
- (3) I. M. KOLTHOFF et J. J. LINGANE, « *J. Am. Chem. Soc.* », 58 (1936) 2457. J. A. W. VAN LAAR, thèse Utrecht, 1952.
- (4) M. PROSKURNIN, A. FRUMKIN, « *Trans. Faraday Soc.* », 31 (1935), 110. A. FRUMKIN, « *Trans. Faraday Soc.* », 36 (1940), 117.
- (5) D. C. GRAHAME, « *Chem. Revs.* », 41 (1947), 441; « *J. Chem. Phys.* », 161 (1948), 1117.
- (6) G. GOUY, « *J. Phys. Radium* », (4) 9 (1910), 457; « *Ann. physique* », (9) 7 (1917), 161.
- (7) D. L. CHAPMAN, « *Phil. Mag.* », (6) 25 (1913), 475.
- (8) O. STERN, « *Z. Elektrochem.* », 30 (1924), 508.
- (9) D. C. GRAHAME, « *Chem. Revs.* », 41 (1947), 441.
- (10) Pour les ions  $\text{NO}_3^-$  il y a déjà une chemisorption notable (voir fig. 1, courbe 1 N, branche positive) qui devient encore plus prononcée dans les expériences de J. S. BECKLEY et H. S. TAYLOR, « *J. Phys. Chem.* », 29 (1925), 942, sur l'adsorption des sels d'argent de divers acides organiques et inorganiques.

## DISCUSSION

VAN RYSSELBERGHE: Souligne la remarquable concordance des résultats des études de Grahame sur la courbe électrocapillaire du mercure avec ceux du groupe d'Utrecht sur la double couche des particules colloïdales.

M. DEFAY: Exprime le grand intérêt qu'il a trouvé dans le très bel exposé de M. Overbeek. Le rôle joué, dans la capacité de la couche, par le retournement des molécules d'eau orientées à la surface est une explication très heureuse qui peut être rapprochée des observations faites sur les solutions superficielles à la surface libre des liquides. Il arrive que sur une même surface se trouvent à côté l'une de l'autre une phase superficielle gazeuse où les molécules ne sont pas régulièrement orientées et une phase superficielle condensée où les molécules sont orientées perpendiculairement à la surface. Dans ces cas, on observe que le saut de potentiel entre le liquide et l'atmosphère n'est pas le même au dessus du film gazeux qu'au dessus du film condensé.

M. PIONTELLI: M. Overbeek a ajouté à son très intéressant exposé une importante remarque, concernant les relations possibles de ses résultats avec l'étude de M. Koenig (que M. Van Rysselberghe nous a présentée) et donc avec la théorie générale des phénomènes électrochimiques de contact. Pour discuter ces relations, je crois d'abord nécessaire de faire une distinction assez nette entre les couches existant dans la région de contact et les couches des portions de surface, lesquelles restent encore libres après le contact. Je crois également nécessaire de distinguer entre les influences exercées sur la constitution (composition moyenne et structure) de ces dernières couches; d'un côté, par les modifications de composition des phases; et, de l'autre, par les distributions simples de charges électriques, formées sur ces portions libres de surface en conséquence du contact (Voir mon exposé d'introduction).

Les belles études des MM. Overbeek et Mackor, et en général les recherches d'électrochimie colloïdale, mettent en évidence des variations de la structure de la double couche dans la région de contact, à cause des variations de composition de la solution.

A ces variations de composition correspondent, en général, des variations aussi de la constitution des couches à la surface libre et aussi, par conséquent, de la tension électrique localisée dans ces couches. On doit remarquer, en plus, que, dans le cas de l'électrochimie des colloïdes, l'établissement de l'équilibre de contact met en jeu des masses importantes, et il peut donc altérer de façon assez sensible la composition de la solution et donc aussi indirectement, la constitution des couches à la surface libre.

Le problème agité par l'importante étude de M. Koenig envisage par contre essentiellement les phénomènes de contact entre des phases dont la composition est supposée invariable (et non altérée par le contact), et il concerne essentiellement l'influence que les distributions simples de charges électriques sur les surfaces qui ne sont pas en contact pourraient exercer sur la constitution locale des couches (et par conséquent sur la tension électrique localisée dans celles-ci).

En principe on ne pourrait pas nier cette influence.

D'autre part, en considération de la très petite densité de ces charges, dans les cas pratiques (en relation à la petitesse des tensions et des capacités électriques en jeu) cette influence à mon avis est négligeable, surtout lorsqu'il s'agit de conducteurs métalliques pour lesquels la tension électrique de surface n'est pas attribuable à l'orientation de dipôles moléculaires.

Une influence de ce genre, laquelle est implicitement écartée par les théories actuelles, devrait se manifester, p. ex., par une influence de tous les facteurs (aussi géométriques), dont dépend la densité de charge, sur la valeur du travail d'extraction.

M. DEFAY: Le saut de potentiel n'a pas seulement influencé à l'interface solide/liquide mais aussi aux surfaces libres, par la présence de substances tensio-actives. Monsieur Lange a pris d'ailleurs la précaution de mentionner l'absence de ces substances dans le système où le potentiel est constant.

M. OVERBEEK: Le phénomène cité par M. Defay est en effet très proche des changements du potentiel  $\chi$  étudiés par Mackor et moi-même. On pourrait même ajouter que, bien qu'il soit facile d'établir la relation entre la concentration superficielle locale et le saut de potentiel, il se présente encore des mécanismes différents pour expliquer cette relation. Le dipôle superficiel peut être, ou bien le dipôle de la molécule adsorbée, ou bien l'inverse du dipôle de la molécule d'eau déplacée, ou bien une combinaison de ces deux possibilités.

F. HAISSINSKY: Je voudrais d'abord demander si les auteurs n'ont pas utilisé la méthode radioactive de Paneth pour la détermination de la surface pour des raisons purement techniques ou autres? Il me semble ensuite que la considération des potentiels d'adsorption des ions positifs ou négatifs dans la formule de Stern pourrait contribuer à l'explication de la dissymétrie des courbes expérimentales.

Est-il, enfin, sûr que l'addition de l'acétone ne modifie pas le potentiel chimique d'un système contenant des ions  $I^-$ ? Les auteurs ont ils des arguments en faveur de cette assertion?

M. OVERBEEK: 1) La technique de Paneth n'était pas disponible.

2) L'influence des cations sur l'adsorbabilité de l'iode est tellement faible que le potentiel d'adsorption des cations est négligeable, en tout cas pour les cations alcalins et pour l'hydrogène. L'adsorption spécifique des anions est beaucoup plus forte, ce qui se déduit des différences prononcées entre les courbes d'adsorption des différents sels d'argent (Beeckley et Taylor).

3) La solubilité de l'iodure d'argent n'est modifiée que très faiblement par l'addition d'acétone (même à raison de 50 % en volume), ce qui n'est guère explicable que par la constance du potentiel chimique des ions  $I^-$  et  $Ag^+$ . Dans l'acétone pur, par contre, le produit de solubilité est  $10^6$  fois plus faible que dans l'eau.

M. LANGE: Die Konstanz von  $\chi$  an der Oberfläche einer Lösung bei Variation der Konzentration der potentialbestimmenden Ionen ist am Hand der Voltaspannungsmessungen am System  $Ag/AgNO_3$  in einem grossen Intervall nachgewiesen worden. Abweichungen sind zu erwarten, bei Zusatz von sogen. Kapillaraktiven Stoffen. Davon zu unterscheiden sind die Verhältnisse hinsichtlich der etwaigen Abhängigkeit des Dipol-Anteiles ( $g$  Dipol) der Galvanispannung an der Zweiphasengrenze einer Elektrode. Auch hier gibt es manche Fälle wo  $g$  Dipol sich nicht ändert, wenn die Konzentration der pot. best. Ionen variiert. Aber Zusatz von kap. aktiven Stoffen kann auch  $g$  Dipol ändern. Inwiefern die pot. best. Ionenadsorption  $g$  Dipol beeinflusst, muss wohl von Fall zu Fall experimentell geprüft werden.

M. OVERBEEK: Die sehr schöne und klassische Arbeit von Herrn Lange über die Voltaspannung am System  $Ag/AgNO_3$  Lösung, die für diesen Fall die Unabhängigkeit des  $\chi$  von der Ionenkonzentration nachweist, ist wohl oft benutzt worden als Argument dass  $\chi$  überhaupt konstant ist, wenn keine kapillaraktiven Substanzen im System vorkommen.

Ich bin aber mit Herrn Lange davon überzeugt, dass man die Konstanz des Dipolpotentials an der Zweiphasengrenze in jedem einzelnen Fall prüfen soll und ich meine, dass in den Fällen des Silberiodids und des Quecksilbers die einfachste Interpretierung der Messungen eine Abhängigkeit des  $\chi$  von der Oberflächenladungsdichte verlangt.