

ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНАЯ ЕМКОСТЬ И СТРОЕНИЕ ДВОЙНОГО
ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СЛОЯ НА ГРАНИЦЕ РТУТЬ/ЭЛЕКТРОЛИТ

Б. Б. Дамаскин

ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Введение	220
2. Методы измерения дифференциальной емкости	222
3. Развитие представлений о строении двойного электрического слоя	224

1. ВВЕДЕНИЕ

Известно, что на границе двух фаз, одна из которых содержит ионы или полярные молекулы, образуется двойной электрический слой. Причиной образования двойного слоя является неравенство электрохимических потенциалов исследуемых фаз, например, металла и раствора. В общем случае при образовании двойного электрического слоя необходимо учитывать неравенство химических потенциалов ионов в металле и растворе, действие внешнего электрического поля, а также специфическую адсорбцию на поверхности металла ионов или полярных молекул.

Если какой-либо из компонентов системы, состоящей из электрода, погруженного в раствор электролита, находится в конечных концентрациях в обеих фазах, то в этих условиях при наложении внешней разности потенциалов на электроде возможно протекание той или иной электрохимической реакции. Обычно предполагается, что в этом случае равновесие в двойном электрическом слое не нарушается, и прохождение тока через границу электрод/раствор сказывается на строении двойного слоя лишь через изменение поверхностной концентрации ионов. Левичем^{1,2} были рассмотрены случаи неравновесного двойного слоя. Равновесие в двойном электрическом слое сохраняется также при прохождении через электрод переменного тока малой амплитуды, если частота тока не слишком велика. Однако в случае протекания на поверхности металла электрохимической реакции измеряемый при помощи переменного тока импеданс электрода оказывается сложной величиной³⁻⁸ и использование его для установления строения двойного электрического слоя затруднительно. Поэтому при изучении строения двойного слоя в присутствии различных неорганических и органических веществ обычно используют идеально поляризуемый электрод, на котором переход ионов через межфазную границу или термодинамически невозможен, или же чрезвычайно замедлен вследствие высокой энергии активации. Система, состоящая из ртути в освобожденном от кислорода растворе индифферентного электролита (например, KCl), в определенном интервале потенциалов приближается к такому типу электродов. В дальнейшем мы будем рассматривать данные, относящиеся, в основном, к электродам, близким по своим свойствам к идеально поляризуемому электроду.

Состояние идеально поляризуемого электрода соответствует электростатическому равновесию между фазами, и электрически такая система эквивалентна конденсатору без утечки. К идеально поляризуемому

электроду применимы термодинамические закономерности, которые позволяют связать пограничное натяжение между металлом и раствором (σ) с зарядом электрода (ϵ), его потенциалом (φ), а также адсорбцией и активностью ионов и молекул, входящих в состав раствора (соответственно Γ_i и a_i). Термодинамическое рассмотрение идеально поляризуемого электрода приводит к следующему основному уравнению электрокапиллярности, которое при постоянных давлении и температуре может быть записано в виде:

$$d\sigma = -\epsilon d\varphi - \sum_i RT \cdot \Gamma_i \cdot d \ln a_i \quad (1)$$

где R — газовая постоянная и T — абсолютная температура. Впервые это уравнение было выведено Фрумкиным⁹, который исходил из предположения о наличии в растворе потенциал-определяющих ионов. Этот вывод является термодинамически строгим и применим также в случае электродов, не являющихся идеально поляризуемыми (например, для электродов из амальгамы таллия^{10, 11}). В то же время в случае идеально поляризуемых электродов вывод Фрумкина вызвал возражения как не соответствующий реальным условиям проведения опыта. Поэтому в ряде работ^{12–14} были предложены иные методы вывода основного уравнения электрокапиллярности, приводящие, однако, к тем же результатам. В последнее время подробное исследование термодинамики адсорбции на границе электрод/раствор было выполнено Парсонсом¹⁵.

Основное уравнение электрокапиллярности позволяет сделать важные заключения об адсорбируемости ионов и нейтральных молекул на поверхности электрода. В частности, при постоянном составе раствора из уравнения (1) непосредственно вытекает уравнение Липпмана, связывающее дифференциальную емкость двойного электрического слоя (C) с величиной пограничного натяжения:

$$C = \frac{d\epsilon}{d\varphi} = - \frac{d^2\sigma}{d\varphi^2} \quad (2)$$

Основными методами изучения двойного электрического слоя на идеально поляризуемом электроде являются метод снятия электрокапиллярных кривых, развитый Гуи^{16–18} и Фрумкиным¹⁹, а также метод измерения дифференциальной емкости. Хотя первые прямые измерения емкости двойного слоя были выполнены Варлеем²⁰ еще в 1870 г., однако до 1935 г. все такие измерения неизменно приводили к значениям емкости в несколько раз меньшим, чем те, которые были рассчитаны путем двукратного дифференцирования из электрокапиллярных кривых по уравнению (2)^{21–26}. Противоречие это было устранено в 1935 г. Проскурниным и Фрумкиным²⁷, которые показали, что емкость двойного слоя чрезвычайно чувствительна к следам органических загрязнений, и правильные значения дифференциальной емкости могут быть получены лишь при соблюдении исключительной чистоты при проведении опыта (тщательное удаление органических загрязнений из всех применяемых реактивов, отсутствие резиновых трубок и пробок, а также смазки между шлифами).

Сравнивая методы электрокапиллярных кривых и кривых дифференциальной емкости, следует сказать, что емкость является более чувствительной функцией изменения строения двойного слоя, чем пограничное натяжение. Так, например, кривые дифференциальной емкости позволяют определить ничтожные следы поверхностно-активных веществ в растворе, а при добавке к 3 *N* KCl *n*-бутилового спирта в концентрации $6 \cdot 10^{-3}$ *M* снижение емкости при $\varphi = -0,7$ В (н. к. э.) составляет ~ 4 $\mu F/cm^2$ ²⁸, тогда как изменение пограничного натяжения в этих же условиях не превышает 0,7 *дин/см*²⁹ (соответственно с точностью измерения $\sim 1\%$ и $\sim 10\%$ от указанных величин при измерении емкости и

пограничного натяжения). С другой стороны, данные о двойном электрическом слое, вытекающие из кривых дифференциальной емкости, являются менее полными, чем данные, полученные на основе электрокапиллярных измерений. В самом деле, при вычислении зарядов поверхности и адсорбции ионов из данных дифференциальной емкости требуется знание констант интегрирования, которые, как будет показано ниже, приходится определять иными независимыми методами, в частности, электрокапиллярными измерениями. Поэтому в общем случае оба метода: дифференциальной емкости и электрокапиллярных кривых, — должны дополнять друг друга при исследовании двойного электрического слоя. В случае твердых электродов, на которых прямые электрокапиллярные измерения невозможны, метод измерения емкости наиболее приемлем. В настоящее время имеется ряд работ, посвященных измерениям емкости на твердых электродах³⁰⁻⁴⁶, однако большие экспериментальные трудности, связанные с получением чистой, гладкой и воспроизводимой поверхности в случае твердого металла, обуславливают недостаточную точность этих измерений. Этим определяется выбор ртутного электрода при изучении строения двойного электрического слоя. Поэтому в дальнейшем мы будем рассматривать результаты, относящиеся, в основном, к ртутному электроду. Следует отметить, что немногочисленные данные по пограничному натяжению⁴⁷ и дифференциальной емкости⁴⁸ жидкого галлиевого электрода полностью аналогичны соответствующим электрокапиллярным кривым и кривым емкости, полученным для ртутного электрода.

Поскольку современные представления о двойном электрическом слое базируются главным образом на данных по дифференциальной емкости, то остановимся кратко на методике измерения емкости.

2. МЕТОДЫ ИЗМЕРЕНИЯ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЙ ЕМКОСТИ

В настоящее время в литературе описано значительное количество методов измерения дифференциальной емкости, которые условно можно разделить на две группы: импульсные методы и методы переменноточные, основанные на применении синусоидального переменного тока.

К первой группе относится метод быстрого заряжения поверхности, предложенный Боуденом и Райдилом²⁴, при котором емкость двойного слоя может быть определена по кривым заряжения, регистрируемым при помощи катодного осциллографа (см. также²¹). В последнее время этот метод был усовершенствован Броддом, Хаккерманом и Мак-Мулленом^{46, 49}, применившим для заряжения поверхности квадратно-волновые импульсы. К этой же группе следует отнести метод измерения дифференциальной емкости, разработанный Ловелендом и Эльвингом⁵⁰. В методе Ловеленда и Эльвинга на исследуемый (идеально поляризуемый) электрод накладываются треугольные импульсы, а протекающий при этом емкостной ток фиксируется на экране осциллографа. При малом сопротивлении раствора этот ток пропорционален емкости двойного слоя, и на экране осциллографа, таким образом, сразу получаются две симметричные кривые дифференциальной емкости, соответствующие восходящей и нисходящей ветвям треугольного импульса (ток заряжения и ток разряда). Наконец, к группе импульсных методов относится коммутаторный метод измерения емкости, разработанный Борисовой и Проскуриным⁵¹. Этот метод заключается в том, что исследуемый электрод и эталонная емкость по очереди подключаются к заряженному конденсатору, а возникающая на них разность потенциалов после усиления фиксируется при помощи баллистического гальванометра. Измеряемое при этом отношение амплитуд на электроде и эталоне обратно пропорционально их емкостям. Преимущество коммутаторного

метода заключается в том, что в момент измерения в цепи отсутствует ток. Это позволяет исключить влияние омического сопротивления, которое в разбавленных растворах значительно превосходит емкостное сопротивление и, таким образом, резко снижает точность измерений емкости. Применение коммутаторного метода позволило производить измерения в разбавленных растворах до концентрации $10^{-5} N$.

Переменноточные методы измерения дифференциальной емкости в принципе сводятся к наложению на исследуемый электрод, поляризованный до желаемого потенциала от источника постоянного тока, переменного потенциала малой амплитуды. В случае идеально поляризуемого электрода величина переменного тока (i) может быть выражена следующим образом:

$$i = \frac{\Delta\varphi}{V \sqrt{R^2 + \frac{1}{C^2\omega^2}}}, \quad (3)$$

где $\Delta\varphi$ — амплитуда переменного тока, $\omega = 2\pi\nu$ — его круговая частота, C — емкость двойного слоя и R — сопротивление раствора. Как видно из уравнения (3), при уменьшении сопротивления раствора измеряемый ток становится пропорциональным емкости двойного слоя. На этом основан так называемый «тензометрический» метод определения дифференциальной емкости, предложенный Брайером и Акобианом^{52, 53}. Этот метод заключается в измерении переменного тока, который протекает через полярографическую ячейку, содержащую индифферентный электролит достаточно высокой концентрации. Если величина сопротивления раствора мала по сравнению с емкостным сопротивлением переменному току, т. е. $R \ll \frac{1}{C\omega}$, то величину емкости двойного слоя можно найти также по методу сравнения, включая в цепь переменного тока вместо ячейки эталонную емкость. Для этого случая из уравнения (3) получим:

$$C_x \approx C_{\text{эт}} \cdot \frac{\Delta\varphi_{\text{эт}}}{\Delta\varphi_x}, \quad (3a)$$

причем отношение $\frac{\Delta\varphi_{\text{эт}}}{\Delta\varphi_x}$ можно определить при помощи катодного

осциллографа или лампового вольтметра переменного тока. Метод сравнения был подробно описан в работах Борисовой, Проскурнина и Ворсиной^{54, 55}. При помощи этого метода Проскурнин и Фрумкин были впервые получены правильные значения емкости двойного электрического слоя²⁷. Использование однопериодного тока позволило произвести методом сравнения измерения емкости в разбавленных растворах до концентрации $10^{-4} N$ ⁵⁵. Резонансный метод определения дифференциальной емкости, предложенный Ватанабэ и сотрудниками⁵⁶, основан на явлении резонанса в контуре, где конденсатором является двойной электрический слой на идеально поляризуемом электроде. Этот метод может быть использован лишь при измерении емкости в достаточно крепких растворах, так как при малой концентрации из-за большого омического сопротивления в электрической цепи не происходит явления резонанса. Наконец, к группе переменноточных методов определения емкости двойного слоя относится метод импедансного моста. При помощи этого метода можно получить наиболее точные данные по дифференциальной емкости идеально поляризуемого электрода, если общая концентрация электролита не ниже миллионормальной. В принципе метод заключается в том, что при двух постоянных плечах моста (безиндуктивные сопротивления или емкости) емкость двойного слоя и сопротивление раствора сравниваются с последовательно соединенными

магазинами емкости и сопротивления. Баланс моста регистрируется по отсутствию напряжения в измерительной диагонали. Мостовая схема дает возможность отдельно компенсировать емкостное и омическое сопротивление, что особенно важно, когда сдвиг фаз между током и напряжением заметно отличается от 90° . Разработке методики измерения дифференциальной емкости при помощи импедансного моста посвящены работы Грэма⁵⁷⁻⁶⁰, Мелик-Гайказяна и Долина^{61, 62}, Геришера⁶³ и Дамаскина⁶⁴.

Следует отметить, что измеряемая емкость идеально поляризуемого электрода не должна зависеть от частоты переменного тока, если время образования двойного слоя меньше полупериода переменного тока. Как показали расчеты Ферри⁶⁵ и Грэма⁵⁸, время образования двойного слоя в 1 *N* растворе меньше 10^{-6} сек., а изменения двойнослойной емкости в результате колебаний концентрации ионов, вызванных переменным током, гораздо меньше экспериментальной точности измерения емкости. Тем не менее, в ряде работ^{4, 22, 23, 66-68} наблюдалась непонятная зависимость емкости от частоты, получившая название дисперсии емкости. Причины дисперсии емкости, заключающиеся в конструктивных особенностях измерительных ячеек и мостовых схем, были выяснены и устранены в работах Грэма⁵⁸, Мелик-Гайказяна и Долина^{61, 62} и Дамаскина⁶⁴. Таким образом, экспериментально было подтверждено, что в 1 *N* растворе KCl величины дифференциальной емкости на ртутном электроде остаются неизменными во всем интервале частот от 20 до 500 000 гц^{61, 62} и в 0,01 *N* растворе KCl до частоты 10 000 гц⁶⁴.

3. РАЗВИТИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЙ О СТРОЕНИИ ДВОЙНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СЛОЯ

В основе современных представлений о строении двойного электрического слоя лежит теория Штерна⁶⁹, которая была предложена автором в 1924 г. Сочетая основные положения предшествующих теорий Гельмгольца⁷⁰ и Гуи-Чапмена^{71, 72}, теория Штерна учитывала собственные размеры ионов, их тепловое движение, а также специфическую адсорбцию ионов. Согласно Штерну, ионная обкладка двойного электрического слоя состоит из двух частей: плотной, или гельмгольцевской части и диффузного слоя. Толщина плотной части определяется ионным радиусом, а число входящих в эту часть ионов вычисляется по адсорбционному уравнению Лангмюра с учетом как электростатических сил притяжения, так и сил специфической адсорбции. Заряд диффузной части двойного слоя может быть рассчитан по теории Гуи-Чапмена. Таким образом, для величины заряда поверхности в случае 1-1-валентного электролита теория Штерна дает следующее выражение:

$$\varepsilon = -\varepsilon_1 - \varepsilon_2 \quad (4)$$

$$\varepsilon = K_{\Gamma}(\varphi_a - \psi_1) = d \cdot F \left[\frac{1}{2 + \frac{1}{c} \cdot \exp\left(\frac{\Phi_- - \psi_1 F}{RT}\right)} - \frac{1}{2 + \frac{1}{c} \cdot \exp\left(\frac{\Phi_+ + \psi_1 F}{RT}\right)} \right] + 2 \cdot \sqrt{\frac{DRT}{2\pi}} c \cdot \operatorname{sh} \left(\frac{\psi_1 F}{2RT} \right), \quad (5)$$

где ε_1 — заряд плотного слоя; ε_2 — заряд диффузного слоя; K_{Γ} — интегральная емкость плотного слоя; φ_a — потенциал электрода, отсчитываемый от точки нулевого заряда; ψ_1 — потенциал на расстоянии среднего ионного радиуса $r = \frac{d}{2}$ от поверхности электрода; Φ_+ и Φ_- — так называемые потенциалы специфической адсорбции, которые предполагались независимыми от потенциала электрода; D — диэлектрическая постоянная; c — концентрация электролита; и F — число Фарадея.

Анализ уравнения (5)^{69, 73-75} показывает, что теория Штерна согласуется с рядом экспериментальных данных. Так, теория может объяснить, почему измеряемая емкость двойного слоя приблизительно равна емкости молекулярного конденсатора, хотя преобладающая часть заряда распределена в диффузном слое. Теория объясняет перезарядку поверхности, поскольку ψ_1 -потенциал не равен электродному потенциалу и при сильной специфической адсорбции ионов противоположного знака может изменять знак на обратный. Так как в не очень крепких растворах в первом приближении электрокинетический ζ -потенциал равен ψ_1 -потенциалу⁷⁵, то теория Штерна может быть использована для истолкования электрокинетических явлений. Теория предсказывает сжатие диффузного слоя при увеличении концентрации электролита, а также дает зависимость ψ_1 -потенциала от концентрации электролита и потенциала электрода. Все это указывает на то, что несмотря на дальнейшие изменения и уточнения, теория Штерна продолжает оставаться основой современных представлений о строении двойного электрического слоя.

1. *Двойной слой при отсутствии специфической адсорбции.* Количественная проверка теории Штерна при отсутствии специфической адсорбции была проведена Ворсиной и Фрумкин⁷⁶. В этом случае по теории $\Phi_+ = \Phi_- = 0$. Если учесть, что степень заполнения поверхности адсорбирующимися ионами практически невелика, то из уравнения (5) при этих условиях нетрудно получить

$$\varepsilon = K_{\Gamma}(\varphi_a - \psi_1) = 2c \cdot d \cdot F \cdot \operatorname{sh} \left(\frac{\psi_1 F}{RT} \right) + 4c\lambda \cdot F \cdot \operatorname{sh} \left(\frac{\psi_1 F}{2RT} \right), \quad (6)$$

где $\lambda = \sqrt{\frac{DRT}{8\pi cF^2}}$ — толщиной ионной атмосферы для 1-1-валентного электролита. Уравнение (6) дает возможность найти зависимость электродного потенциала φ_a от ψ_1 потенциала:

$$\varphi_a = \psi_1 + \frac{2cd \cdot F}{K_{\Gamma}} \cdot \operatorname{sh} \left(\frac{\psi_1 F}{RT} \right) + \frac{4c\lambda F}{K_{\Gamma}} \cdot \operatorname{sh} \left(\frac{\psi_1 F}{2RT} \right). \quad (7)$$

Однако емкость плотного слоя K_{Γ} не останется постоянной, как это первоначально предполагалось в теории Штерна, и зависит от потенциала. Если предположить, что емкость плотного слоя различна в зависимости от того, заполнен ли он катионами или анионами, и зависит от заполнения так, как будто они образуют обкладки двух параллельно соединенных конденсаторов, а концентрация катионов и анионов в плотном слое подчиняется закону Больцмана, то для величины K можно получить следующее выражение:

$$K_{\Gamma} = \frac{K_{\Gamma}^- \cdot \exp \left(\frac{\psi_1 F}{RT} \right) + K_{\Gamma}^+ \cdot \exp \left(-\frac{\psi_1 F}{RT} \right)}{\exp \left(\frac{\psi_1 F}{RT} \right) + \exp \left(-\frac{\psi_1 F}{RT} \right)}, \quad (8)$$

где K_{Γ}^+ и K_{Γ}^- — интегральные емкости плотного слоя соответственно в присутствии катионов и анионов (было принято $K_{\Gamma}^+ = 20 \mu F/cm^2$ и $K_{\Gamma}^- = 38 \mu F/cm^2$). Используя уравнение (6), (7) и (8), можно получить следующее выражение для дифференциальной емкости двойного слоя

$$C = \frac{d\varepsilon}{d\varphi} = \frac{d\varepsilon}{d\psi_1} \cdot \frac{1}{\left(\frac{d\varphi}{d\psi_1} \right)} = \frac{K_{\Gamma} \cdot A}{A + K_{\Gamma} - \frac{1}{2} (K_{\Gamma}^- - K_{\Gamma}^+) \cdot \frac{(\varphi_a - \psi_1) F}{RT} \cdot \operatorname{ch}^{-2} \left(\frac{\psi_1 F}{RT} \right)}, \quad (9)$$

$$\text{где } A = \frac{2c \cdot F^2}{RT} \cdot \left[d \cdot \operatorname{ch} \left(\frac{\psi_1 F}{RT} \right) + \lambda \cdot \operatorname{ch} \left(\frac{\psi_1 F}{2RT} \right) \right]$$

Ворсиной и Фрумкин⁷⁶ по уравнениям (9) и (7) были рассчитаны С—Ф кривые, которые сопоставлялись с кривыми дифференциальной емкости, измеренными в разбавленных растворах хлористого калия и соляной кислоты. Сравнение показало, что имеется определенное согласие расчета с опытными данными, однако рассчитанные кривые лежат заметно ниже экспериментальных (см. рис. 1). Это означает, что двой-

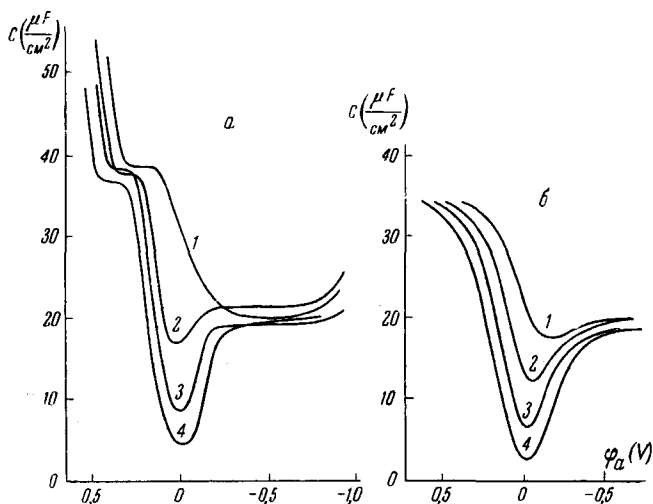


Рис. 1. Зависимость дифференциальной емкости от потенциала электрода: а — Опытные кривые, измеренные в растворах: 1 — 0,1 N KCl; 2 — 0,01 N KCl; 3 — 0,001 N KCl; 4 — 0,0001 N HCl; б — Кривые, рассчитанные по уравнениям (9) и (7) для соответствующих концентраций 1-1-валентного электролита

ной слой в растворах KCl и HCl более плотный, чем предсказывает теория. Полученный результат частично может быть объяснен некоторой специфической адсорбцией анионов хлора. С другой стороны, в самом уравнении Штерна при отсутствии специфической адсорбции, когда $\Phi_+ = \Phi_- = 0$, имеется некоторое противоречие. В самом деле, в этом случае весь заряд ионной обкладки двойного электрического слоя, равный заряду электрода, сосредоточен в диффузном слое, т. е. $\epsilon = -\epsilon_2$, и по

уравнению (4) $\epsilon_1 = 0$. Однако этого не следует из уравнения (5), что делает неопределенным смысл получающейся при $\Phi_+ = \Phi_- = 0$ величины заряда плотного слоя. Поэтому более последовательным при отсутствии специфической адсорбции является принятие следующего уравнения для заряда поверхности в случае 1-1-валентного электролита⁷⁷:

$$\epsilon = -\epsilon_2 = 2 \sqrt{\frac{DRT}{2\pi}} \cdot c \cdot \operatorname{sh} \left(\frac{\psi_1 F}{2RT} \right). \quad (10)$$

При этом условии двойной электрический слой оказывается эквивалентен последовательному соединению двух конденсаторов, емкость одного из которых представляет собой емкость плотного слоя — C_Γ , другого — емкость диффузного слоя — C :

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_\Gamma} + \frac{1}{C_D}. \quad (11)$$

Физический смысл уравнения (11) легко представить, если предположить существование в плотном слое двух мнимых слоев зарядов: одного, равного и противоположного заряду поверхности электрода, и другого, равного и противоположного заряду диффузного слоя. Так как $\epsilon = -\epsilon_2$, то алгебраическая сумма двух гипотетических слоев зарядов равна нулю. Таким образом, последовательно соединенные конденсаторы C_Γ и C_D имеют общую обкладку с нулевым зарядом.

Грэм⁷⁷ предположил, что при отсутствии специфической адсорбции емкость плотного слоя (C) зависит от величины заряда поверхности (e), но не зависит от концентрации электролита. В этом случае, исполь-

зую уравнение (11), по данным дифференциальной емкости для одной какой-либо концентрации можно получить кривую $C_T - \epsilon$, а затем по найденным величинам C_T и вычисленным значениям C^D рассчитать кривые емкости для любой другой концентрации. Такие расчеты в случае не обладающих специфической адсорбцией растворов фтористого натрия в воде при различных температурах^{78, 79}, а также в метиловом спирте⁸⁰ были выполнены Грэмом (см. рис. 2). Хорошее совпадение рассчитанных кривых с экспериментально измеренными может служить доказательством правильности предположения о независимости емкости плотного слоя от концентрации электролита при отсутствии специфической адсорбции. Кроме того, из согласия эксперимента с расчетом следует, что классическая теория диффузного двойного слоя^{71, 72} лучше применима на практике, чем этого можно было ожидать, исходя из ряда упрощающих допущений теории.

В самом деле, с момента создания теории диффузного слоя несколькими авторами в нее был внесен ряд уточнений. Так, в работах Бикермана⁸¹ и Фрайзе⁸² был произведен учет работы, необходимой для замены дипольных комплексов воды на дипольные гидратированные ионные комплексы, а также было учтено влияние объемов ионов при их взаимодействии друг с другом (эффект расталкивания). Макдональдом и Брахманом⁸³ было получено точное решение уравнений Дебая и Гюккеля, дающее выражение для локального потенциала в функции расстояния от поляризуемого электрода. На основе этого решения в другой работе Макдональда⁸⁴ был рассчитан статический пространственный заряд в диффузном слое. В работе Грэма⁸⁵ было исследовано влияние на свойства диффузного слоя диэлектрического насыщения, то есть уменьшения диэлектрической постоянной под действием сильного электрического поля. Исследование показало, что величина поля в диффузном слое может достигать значения $3 \cdot 10^6$ В/см, при котором диэлектрическая постоянная сильно падает. Тем не менее реально наблюдаемые свойства диффузного слоя (например, ψ_1 -потенциал, величины ионных компонентов, свободная энергия гидратации ионов) мало изменяются в результате диэлектрического насыщения. В работе Шпарнаи⁸⁶ было произведено уточнение теории диффузного слоя с учетом как конечного объема ионов, так и диэлектрического насыщения. Этому же вопросу посвящена и работа Бродовского и Штрелова⁸⁷, в которой показано, что оба эффекта действуют в одном направлении, уменьшая дифференциальную емкость

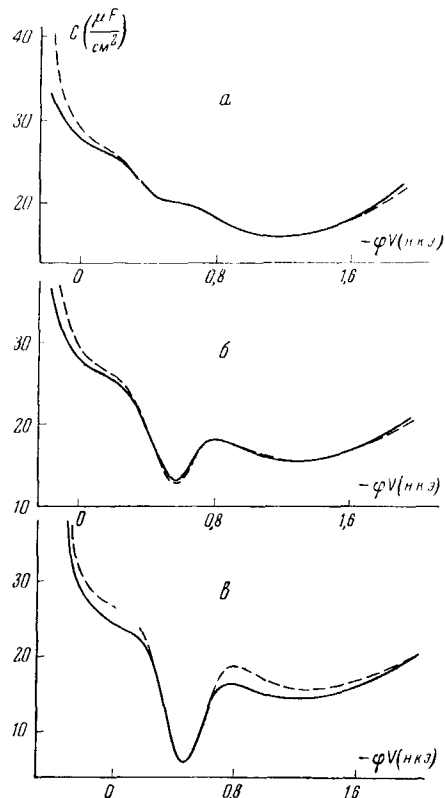


Рис. 2. Кривые дифференциальной емкости в водных растворах NaF при 25°: а — 0,1 N; б — 0,01 N; в — 0,001 N; сплошные линии — опытные данные, пунктир — расчет по уравнению (11) на основе экспериментальных данных для 0,916 N NaF

диффузного слоя. Наконец, Кирьяновым и Левичем⁸⁸ на основе метода коррелятивных функций Боголюбова была разработана последовательная статистическая теория двойного электрического слоя, учитывающая дискретное распределение зарядов в диффузном слое.

Отмеченные уточнения в теории диффузного слоя значительно усложняют математические уравнения, которые в ряде случаев не имеют аналитического решения. С другой стороны, отклонения от классической теории диффузного слоя сказываются, в основном, при больших зарядах поверхности. Однако в этом случае, как показал Грэм⁷⁷, величина емкости диффузного слоя велика по сравнению с емкостью плотного слоя. Таким образом, в результате последовательного соединения C_g и C_d [см. ур-ние (11)] даже заметные ошибки в упрощенной теории могут привести лишь к незначительным ошибкам в объяснении свойств двойного слоя, которыми в ряде случаев можно пренебречь. Этот вывод получил свое наглядное подтверждение в отмеченных выше работах Грэма⁷⁸⁻⁸⁰ по измерению емкости двойного слоя в растворах фтористого натрия. В то же время, поскольку классическая теория диффузного слоя^{71,72} была применена для расчета свойств двойного слоя в случае n - n -валентных электролитов⁷⁷, потребовалась разработка ее применительно к электролитам, не обладающим валентной симметрией. Эта задача в случае электролитов валентного типа 1:2 и 2:1 была решена в работе Грэма⁸⁹.

Попытка создать математическую теорию плотного слоя в случае отсутствия специфической адсорбции была предпринята Макдональдом^{90,91}. В первой из этих работ⁹⁰ автор предложил математическую теорию концентрационной зависимости дифференциальной емкости при потенциале нулевого заряда. В дальнейшем⁹¹ теория была распространена также на область потенциалов, отличных от точки нулевого заряда. В этом случае теория учитывала диэлектрическое насыщение в плотном слое, где в отличие от диффузного слоя оно играет существенную роль, а также учитывала сжатие плотного слоя под действием сильного электрического поля. Используя экспериментальные данные Грэма для растворов фтористого натрия⁷⁸, Макдональд получил удовлетворительное согласие рассчитанных и измеренных на опыте кривых дифференциальной емкости в случае отрицательных зарядов поверхности ртути. Путем сравнения результатов расчета с опытом им были получены некоторые параметры, характеризующие свойства плотной части двойного электрического слоя в отсутствие специфической адсорбции. Однако из-за расхождения рассчитанных и опытных значений емкости при положительных зарядах поверхности, которые автор объясняет маловероятным предположением о специфической адсорбции анионов фтора, полученные результаты нельзя считать достаточно надежными.

2. *Двойной слой при наличии специфической адсорбции.* Уже из ранних работ по измерению пограничного натяжения^{16,19} следовало, что некоторые анионы обладают значительной специфической адсорбируемостью на поверхности ртутного электрода. В дальнейшем этот вывод был подтвержден измерениями дифференциальной емкости^{92,93}. Так, в работе Ворсиной и Фрумкина⁹² было показано, что при увеличении адсорбируемости аниона (от Cl^- к J^-) минимальная емкость вблизи точки нулевого заряда возрастает, а сам минимум емкости сдвигается в сторону более отрицательных потенциалов. Минимум на кривой дифференциальной емкости вблизи точки нулевого заряда в присутствии аниона J^- становится отчетливым лишь при разбавлении раствора до 10^{-5} N ⁵¹, что указывает на сильную специфическую адсорбцию этого аниона. В работе Грэма и сотрудников⁹³ были измерены кривые дифференциальной емкости для 12 растворов солей калия с различными анионами, причем увеличение специфической адсорбируемости анионов было сопоставлено с уменьшением растворимости соответствующих со-

лей ртути. Из полученных данных авторы сделали вывод о том, что специфическая адсорбция анионов на поверхности ртути происходит под действием ковалентных сил, имеющих место в кристаллической решетке соответствующей ртутной соли. В дальнейшем Грэмом^{94, 95} было показано, что все однозарядные анионы в большей или меньшей степени обладают специфической адсорбируемостью на поверхности ртутного электрода. Единственное исключение, по Грэму, представляет анион фтора. Поэтому для проверки теории двойного слоя в отсутствие специфической адсорбции Грэмом, как это указывалось нами выше, использовались данные по дифференциальной емкости в растворах фтористого натрия⁷⁸⁻⁸⁰.

Штерн полагал, что специфическая адсорбция ионов аналогична адсорбции газов на твердой поверхности и подчиняется изотерме Лангмюра. В этом случае химический потенциал адсорбированных частиц может быть записан в следующем виде:

$$\mu_i = \mu_{0i} + RT \cdot \ln \frac{\theta}{1 - \theta}, \quad (12)$$

где θ — доля участков, занятых адсорбированными частицами. В случае двойного слоя уравнение (12) означает независимую адсорбцию катионов и анионов, что, вообще говоря, не является справедливым. Более точное выражение для ϵ_1 было получено Есиным и Марковым⁹⁶ по методу смешанной изотермы Лангмюра для катионов и анионов. В основе этого вывода лежат следующие уравнения для химических потенциалов катионов и анионов, адсорбированных в неравных количествах:

$$\left. \begin{aligned} \mu_+ &= \mu_{0+} + RT \cdot \ln \frac{\theta_+}{1 - \theta_+ - \theta_-} \\ \mu_- &= \mu_{0-} + RT \cdot \ln \frac{\theta_-}{1 - \theta_+ - \theta_-} \end{aligned} \right\} \quad (13)$$

Дальнейшее уточнение теории Штерна в этом направлении было выполнено Камбара⁹⁷. При выводе смешанной изотермы Лангмюра Камбара учел не только специфическую адсорбцию катионов и анионов, но также адсорбцию поверхностно-активных веществ и молекул растворителя. В результате расчета было получено выражение плотности заряда ϵ_1 в зависимости от ψ_1 -потенциала, что при некоторых предположениях позволило выразить плотность заряда на электроде и дифференциальную емкость в виде функции электродного потенциала. Однако все полученные выражения имеют чрезвычайно громоздкую форму, что создает трудности для проверки теории Камбара. Кроме того, согласно Парсонсу⁹⁸, уравнение изотермы Лангмюра, лежащее в основе теорий Штерна и Камбара, не приложимо к системе специфически адсорбированных анионов (J^- , Br^- , CNS^-) на поверхности ртути. Действительно, в результате детального изучения изотермы адсорбции на ртути поверхностно-активных анионов йода Парсонсом⁹⁸ было показано, что экспериментальные данные находятся в наилучшем согласии с изотермой Темкина:

$$\Phi = \int_{-\infty}^{\mu} \frac{\epsilon_1}{F} \cdot d\mu = a \cdot \Gamma_-^2 \quad (14)$$

или какой-либо другой изотермой, сводящейся к уравнению (14) в случае не очень малых заполнений поверхности. В то же время уравнение Лангмюра является совершенно неудовлетворительным для объяснения опытных данных по адсорбции анионов J^- , Br^- и CNS^- на поверхности

ртути. Неприменимость изотермы Лангмюра к адсорбции анионов связана как с малой вероятностью существования на жидкой поверхности металла локализованных участков, так и с игнорированием взаимодействия заряженных частиц при дискретном распределении зарядов в двойном электрическом слое.

Другим существенным недостатком теории Штерна, а также теории Камбара, является отождествление плоскости локализации электрических центров специфически адсорбированных ионов с плоскостью, являющейся границей диффузного слоя. В связи с этим в теории Штерна фигурирует лишь один потенциал на границе гельмгольцевского слоя — ψ_1 . Изучая экспериментальные данные по величинам адсорбции

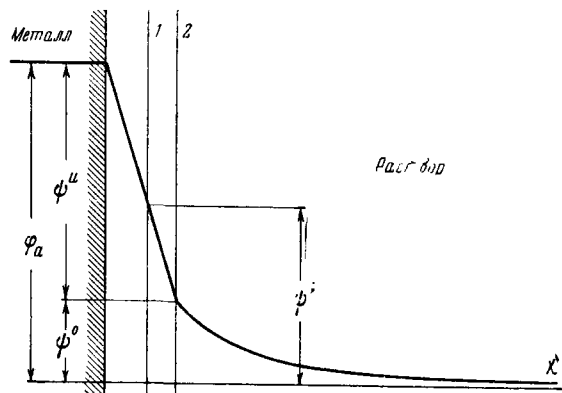


Рис. 3. Строение двойного электрического слоя по Грэму¹⁰⁵. 1 — внутренняя плоскость Гельмгольца, 2 — внешняя плоскость Гельмгольца

при потенциалах электрокапиллярного максимума, Грэм⁷⁷ показал, что теория Штерна дает неправильные величины смещения точки нулевого заряда для различных анионов. Чтобы объяснить значительно больший сдвиг точки нулевого заряда, чем это предсказывает теория Штерна, следует предположить, что имеются две плоскости Гельмгольца с различными потенциалами. Плоскость электрических центров специфически адсорбированных ионов Грэм называет внутренней плоскостью Гельмгольца. По мнению Грэма, специфической адсорбируемостью обладают только анионы, за исключением аниона фтора^{94, 95}, которые и образуют внутреннюю плоскость Гельмгольца. В то же время одноатомные катионы, как не обладающие, по Грэму, специфической адсорбируемостью, не входят в плотный слой, и их электрические центры могут приближаться только до внешней плоскости Гельмгольца. Грэм подчеркивает⁷⁷, что внешняя плоскость Гельмгольца не является, в отличие от теории Штерна, слоем ионов, а представляет собой границу максимального приближения к электроду находящихся в тепловом движении ионов. Потенциалы внутренней и внешней плоскостей Гельмгольца Грэм обозначает соответственно через ψ^1 и ψ^0 (см. рис. 3). Развитые Грэмом представления о двойном электрическом слое^{77, 94}, постулируют отсутствие специфической адсорбции катионов и при этом условии позволяют из данных по дифференциальной емкости рассчитать распределение зарядов в отдельных частях двойного слоя, а также потенциал внешней плоскости Гельмгольца.

Остановимся подробнее на методе расчета Грэма. Для упрощения формул ограничимся случаем 1-1-валентного электролита.

Согласно термодинамической теории идеально поляризуемого электрода⁷⁷ [см. также ур-ние (1)]:

$$F \cdot \Gamma_+ = - \int C_+ \cdot d\varphi + K_1 \quad (15)$$

$$C_+ = \int \left(\frac{dC_+}{d\varphi} \right) \cdot d\varphi + K_2 \quad (16)$$

$$\frac{dC_+}{d\varphi} = -F \cdot \left(\frac{\partial C}{\partial \mu} \right)_{\varphi^-} \quad (17)$$

В этих уравнениях: C_+ — часть дифференциальной емкости электрода, связанная с присутствием в двойном слое катиона; K_1 и K_2 — константы интегрирования; μ — химический потенциал раствора; индекс (...) φ_- означает, что производная берется при потенциале, измеренном против электрода, обратимого относительно аниона. Правая часть уравнения (17) может быть определена экспериментально по изменению дифференциальной емкости с концентрацией электролита. Таким образом, можно найти $\frac{dC_+}{d\varphi}$ в зависимости от потенциала электрода φ .

При достаточно отрицательном потенциале в отсутствие специфической адсорбции катионов все ионы будут находиться в диффузном слое (т. е. $\varepsilon = -\varepsilon_2$). Тогда по кинетической теории диффузного слоя получим следующие уравнения:

$$F \cdot \Gamma_+ = \varepsilon_2^+ = \sqrt{\frac{DRT}{2\pi}} c (v + \sqrt{1+v^2} - 1) \quad (18)$$

$$C_+ = -\frac{d\varepsilon_2^+}{d\varphi} = \frac{C}{2} \left(1 + \frac{v}{\sqrt{1+v^2}} \right) \quad (19)$$

где ε_2^+ — заряд диффузного слоя, приходящийся на долю катионов, и

$$v = \frac{\varepsilon_2}{2 \sqrt{\frac{DRT}{2\pi}} c} = -\frac{\varepsilon}{2 \sqrt{\frac{DRT}{2\pi}} c}$$

Из уравнений (18) и (19) можно найти по одному значению Γ_+ и C_+ и, таким образом, определить константы интегрирования K_1 и K_2 *. Зная K_1 и K_2 , по уравнениям (16) и (15) не трудно рассчитать адсорбцию катионов Γ_+ , а затем из уравнения

$$(\Gamma_+ - \Gamma_-) \cdot F = -\varepsilon \quad (20)$$

найти также адсорбцию анионов — Γ_- . При отсутствии специфической адсорбции катионов при всех потенциалах:

$$F \cdot \Gamma_+ = \varepsilon_2^+ \quad (21)$$

Таким образом, зная ε_2^+ , по уравнению кинетической теории диффузного слоя:

$$\varepsilon_2^+ = \sqrt{\frac{DRT}{2\pi}} c \cdot \left(e^{-\frac{F\psi^0}{2RT}} - 1 \right) \quad (22)$$

можно рассчитать потенциал внешней плоскости Гельмгольца ψ^0 .

После этого не трудно определить заряды анионов в плотном (ε_1) и диффузном (ε_2^-) слоях. В самом деле:

$$\varepsilon_2^- = -\sqrt{\frac{DRT}{2\pi}} c \cdot \left(e^{\frac{F\psi^0}{2RT}} - 1 \right) \quad (23)$$

$$\varepsilon_1 = -F \cdot \Gamma_- - \varepsilon_2^- \quad (24)$$

Отметим, что для расчета потенциала внутренней плоскости Гельмгольца (ψ^i) требуются дополнительные предположения, на которых мы остановимся ниже.

В теории Штерна учет специфической адсорбции осуществлялся при помощи потенциалов Φ_+ и Φ_- [см. ур-ние (5)], которые предполагались

С меньшей точностью константы K_1 и K_2 могут быть также найдены из электрокапиллярных кривых⁹⁴.

независимыми от потенциала электрода, а тем самым и от величины поверхности заряда. Однако расчеты Грэма⁷⁷ показали, что предположение теории Штерна находится в противоречии с экспериментальными данными. Теория двойного электрического слоя, позволяющая учитывать влияние заряда электрода на величину специфической адсорбции, была предложена Деванатханом⁹⁹. Теория исходит из наличия двух плоскостей Гельмгольца: внутренней, где локализованы электрические центры дегидратированных в сторону поверхности специфически адсорбированных ионов, и внешней (плоскость Гуи по терминологии Деванатхана), где локализованы электрические центры гидратированных ионов, не обладающих специфической адсорбируемостью*. Обозначая через $K_{Г1}$ электростатическую емкость внутреннего района двойного слоя, через $K_{Г2}$ — электростатическую емкость участка между двумя плоскостями Гельмгольца и предполагая, что величины этих емкостей не зависят от заряда электрода ε , Деванатхан приходит к следующему уравнению для общей дифференциальной емкости двойного электрического слоя:

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{K_{Г1}} + \left(\frac{1}{K_{Г2}} + \frac{1}{C_D} \right) \left(1 + \frac{d\varepsilon_1}{d\varepsilon} \right), \quad (25)$$

где ε_1 — заряд специфически адсорбированных ионов, а C_D — емкость диффузного слоя, выраженная в зависимости от заряда диффузного слоя ($-\varepsilon - \varepsilon_1$) и концентрации электролита; например, в случае 1-1-валентного электролита при 25°:

$$C_D = 19,45 \cdot \sqrt{138c + \varepsilon_2^2}, \quad (26)$$

где C_D в $\frac{\mu F}{cm^2}$, ε_2 в $\frac{\mu кул}{cm^2}$ и c в моль/л.

Как видно из уравнения (25), двойной слой по теории Деванатхана эквивалентен последовательному соединению трех конденсаторов с емкостями: $K_{Г1}$, $K_{Г2}$ и C_D , причем две последние емкости должны быть исправлены на изменение специфической адсорбции с зарядом поверхности. В работе Деванатхана⁹⁹ показано, что, используя опытные данные по дифференциальной емкости, при некоторых допущениях по уравнению (25) можно рассчитать величину $\frac{d\varepsilon_1}{d\varepsilon}$, а затем численным интегрированием найти заряд специфически адсорбированных ионов — ε_1 .

Расчеты адсорбции катионов и анионов (Γ_+ и Γ_-), а также расчет сдвига точки нулевого заряда, основанные на этой теории, дают удовлетворительное согласие с экспериментальными данными. Однако большинство величин, входящих в уравнение (25), а именно $K_{Г1}$, $K_{Г2}$ и $\frac{d\varepsilon_1}{d\varepsilon}$ определяются из опытных данных. Таким образом, теория двойного электрического слоя, предложенная Деванатханом, носит по существу полуэмпирический характер. Вызывает возражение также допущение теории, согласно которому емкости плотного слоя $K_{Г1}$ и $K_{Г2}$ не зависят от заряда поверхности. В частности, мало вероятен вытекающий из этого допущения вывод о том, что специфическая адсорбция (по определению Деванатхана) в любых растворах отсутствует только в минимуме $C - \varepsilon$ кривой, при $\varepsilon \approx -13 \mu кул/cm^2$, т. е., что лишь при данном заряде поверхности все адсорбирующиеся ионы сохраняют свои гидрат-

* Следует отметить, что понятие специфической адсорбции у Деванатхана отождествляется с понятием дегидратации ионов при их адсорбции и, следовательно, отличается от общепринятого определения специфической адсорбции, как адсорбции, вызванной неэлектростатическими силами притяжения (ковалентными, ван-дер-ваальсовскими) (см. также⁴⁸).

ные оболочки. Наконец, следует отметить, что теория Деванатхана, как и теория Штерна, не учитывает дискретного характера специфически адсорбированных ионов.

На недостатки теории Штерна, связанные с игнорированием дискретности двойного слоя, еще в 1935 г. указывал Фрумкин⁷³; несоответствие этой теории экспериментальным данным впервые было обнаружено Есиным и Марковым⁹⁶ в 1939 г. Авторы наблюдали аномально большую зависимость сдвига точки нулевого заряда от концентрации йодистого калия. В самом деле, согласно вытекающему из теории Штерна уравнению:

$$\varphi_{н.з.}^{(KJ)} - \varphi_{н.з.}^{(NaF)} = \psi_1 \approx \text{const} - \frac{RT}{F} \cdot \ln c_{(KJ)} \quad (27)$$

следовало ожидать линейной зависимости $\varphi_{н.з.}^{(KJ)}$ от $\lg c_{(KJ)}$ с коэффициентом наклона, не превышающим 58 mV. Есиным и Марковым, действительно, была получена линейная зависимость сдвига точки нулевого заряда от логарифма концентрации КJ, однако опытный коэффициент наклона почти в два раза превышал рассчитанную величину (~ 100 mV). В работе Есина и Шихова¹⁰⁰ этот результат был объяснен предположением о существовании на поверхности электрода диполей анион — катион, расположенных по узлам гексагональной сетки. В этом случае разность потенциалов между слоями анионов и катионов составляет лишь часть той разности потенциалов, которую создают эти два слоя дискретных зарядов. В действительного в двойном слое не существует фиксированных диполей анион — катион; поэтому модель Есина — Шихова приводила к еще большей зависимости сдвига точки нулевого заряда от концентрации КJ, чем та, которая наблюдалась на опыте (т. е. наклон прямой $\varphi_{н.з.}^{(KJ)} - \lg c_{(KJ)}$, рассчитанный по модели Есина — Шихова составлял ~ 200 mV).

Дальнейшее развитие теория дискретного распределения ионов в двойном электрическом слое получила в работе Эршлера¹⁰¹. Эршлер отказался от дипольной модели Есина — Шихова и предложил другую, более правильную картину распределения зарядов в двойном слое для частного случая потенциала нулевого заряда. Пользуясь методом многократного отражения зарядов специфически адсорбированных анионов от эквипотенциальных поверхностей внешней плоскости Гельмгольца и плоскости металла, Эршлер показал, что разность потенциалов между поверхностью металла и внешней плоскостью Гельмгольца равна половине той разности потенциалов, которую создали бы диполи анион — катион по модели Есина — Шихова. Теория Эршлера¹⁰¹ давала хорошее объяснение экспериментальным данным по зависимости сдвига точки нулевого заряда от концентрации специфически адсорбирующихся анионов^{96, 102}. Впоследствии Гуренковым¹⁰³ было показано, что теория Эршлера, развитая для границы металл/раствор, находится в удовлетворительном согласии также с экспериментальными данными по зависимости от концентрации адсорбционных потенциалов на границе раствор/воздух. Следует отметить, что обоснование методов расчета адсорбционных потенциалов в случае концентрированных растворов^{102, 103} было дано в работе Фрумкина¹⁰⁴.

В последнее время Грэм^{105, 106} развил представления Эршлера на случай заряженных поверхностей, а также учел при этом падение потенциала в диффузном слое. Согласно Грэму¹⁰⁵,

$$\varphi_a = \varphi'' + \varphi^0 = \varphi^V + \varphi^{02} + \varphi^0, \quad (28)$$

где φ_a — потенциал электрода, отсчитываемый от точки нулевого заряда в неадсорбирующемся электролите (например, NaF); φ'' — падение потенциала в плотном слое, которое составляется из φ^V — разности потен-

циалов, обусловленной специфически адсорбированными ионами, и φ^{02} — разности потенциалов, связанной с электронным зарядом поверхности (см. рис. 3). С другой стороны,

$$\psi^{02} = \int_0^{\varepsilon} \frac{1}{C^{02}} \cdot d\varepsilon, \quad (29)$$

где C^{02} — введенная Грэмом дифференциальная емкость плотного слоя при постоянной специфической адсорбции аниона:

$$C^{02} = \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \psi^u} \right)_{\varepsilon_1}. \quad (30)$$

Зная потенциал внешней плоскости Гельмгольца — φ^0 [см. ур-ние (22)], из ур-ния (28) можно найти падение потенциала в плотном слое — ψ_u , и, таким образом, по ур-нию (30) рассчитать величины C^{02} для любых зарядов поверхности. Как показали расчеты Грэма¹⁰⁶, величина C^{02} практически не зависит от ε_1 , а, следовательно, должна быть идентичной для всех анионов, так как при $\varepsilon_1 = 0$ анионы не сказываются на величине C^{02} . Этот результат упрощает дальнейший расчет. В самом деле, определив при помощи численного интегрирования по ур-нию (29) величину ψ^{02} , затем из ур-ния (28) не трудно найти ψ^V т. е. падение потенциала в плотном слое, связанное с присутствием специфически адсорбированных анионов. Согласно теории Эршлера—Грэма^{101, 105}, предполагающей гексагональное распределение на поверхности специфически адсорбированных ионов и многократное отражение их зарядов от эквипотенциальных поверхностей металла и внешней плоскости Гельмгольца,

$$\frac{d\psi^V}{d \ln a_{\pm}} = \frac{1}{\frac{RT}{F\psi^V} - \frac{d\psi^i}{d\psi^V}} \cdot \frac{RT}{F} \quad (31)$$

[$\varepsilon = \text{const}$],

где a_{\pm} — средняя активность электролита. Уравнение (31) позволяет найти величину $\frac{d\psi^i}{d\psi^V}$ и, в конечном итоге, рассчитать потенциал внут-

ренней плоскости Гельмгольца — ψ^i . Следует отметить, что до конца последовательная математическая теория, учитывающая дискретную природу зарядов в плотной части двойного электрического слоя, была развита лишь в самое последнее время Кирьяновым и Левичем. Проведенный ими математический расчет показал справедливость ур-ния (31), которое до этого было выведено Эршлером¹⁰¹ и Грэмом¹⁰⁵ на основании недостаточно строгих предположений.

Во всех работах Грэма предполагалось, что катионы во всем исследуемом интервале потенциалов не обладают специфической адсорбируемостью на поверхности ртутного электрода [см. ур-ние (21)]. Однако это предположение не является строго справедливым, так как некоторые неорганические катионы могут обладать небольшой сверхэквивалентной адсорбцией.

Впервые к выводу о некоторой специфической адсорбции катионов La^{3+} и Th^{4+} на поверхности ртути пришли Ворсина и Фрумкин¹⁰⁷ по данным дифференциальной емкости. В работе Грэма¹⁰⁸ было показано, что емкость двойного слоя в 0,1 N водных растворах хлоридов при отрицательном заряде поверхности ртути возрастает в ряду: $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Rb}^+ < \text{Cs}^+$. Однако этот результат автор объяснял различием в

емкости плотного слоя, благодаря различным радиусам катионов и различному диэлектрическому насыщению в плотном слое. Еще сильнее различие в емкости для катионов Li^+ , Na^+ и K^+ в случае метанольных растворов¹⁰⁹. В работах Фрумкина, Дамаскина и Николаевой-Федорович^{110,111} было показано, что увеличение емкости при переходе от Li^+ к Cs^+ может быть легко объяснено незначительной сверхэквивалентной адсорбцией катионов, возрастающей при увеличении ионного радиуса.

С другой стороны, можно показать, что различия между величинами дифференциальной емкости в растворах, например, NaF и CsF не могут быть целиком объяснены различиями в емкости плотного слоя.

Действительно, как было показано выше, в случае отсутствия специфической адсорбции двойной электрический слой эквивалентен последовательному соединению двух конденсаторов с емкостями C_D и C_T [см. ур-ние (11)], причем емкость плотного слоя C , являясь функцией заряда электрода, не зависит в то же время от концентрации электролита. На рис. 4 приведены участки кривых дифференциальной емкости вблизи точки нулевого заряда, измеренных нами в 0,01 N растворах фтористого натрия и фтористого цезия, а также C — φ кривые, рассчитанные для этих же растворов по ур-нию (11) с использованием данных, полученных в 0,9 N растворах NaF и CsF . Из рис. 4 видно, что рассчитанные и экспериментально измеренные кривые емкости совпадают только в случае раствора фтористого натрия, где, следовательно, остается в силе предположение об отсутствии специфической адсорбции ионов Na^+ и F^- . В случае же фтористого цезия опытная C — φ кривая лежит выше рассчитанной, что непосредственно указывает на наличие небольшой специфической адсорбции катиона Cs^+ . Наличие небольшой сверхэквивалентной адсорбции некоторых неорганических катионов подтверждается, кроме того, электрокапиллярными измерениями и измерениями потенциалов нулевого заряда¹¹¹. Косвенным доказательством наличия специфической адсорбции некоторых неорганических катионов может также служить обширный материал по кинетике электровосстановления ряда ионов на ртутном электроде¹¹².

Отмеченные здесь эффекты, указывающие на наличие специфической адсорбции катионов Cs^+ и La^{3+} , невелики по сравнению с теми большими эффектами, которые наблюдаются при изучении адсорбции анионов. Однако существуют неорганические катионы, специфическая адсорбируемость которых вполне сравнима с адсорбируемостью анионов Cl^- и Br^- . К числу таких катионов относится, например, ион Tl^+ . Адсорбция этого катиона на ртути приводит к резкому снижению электрокапил-

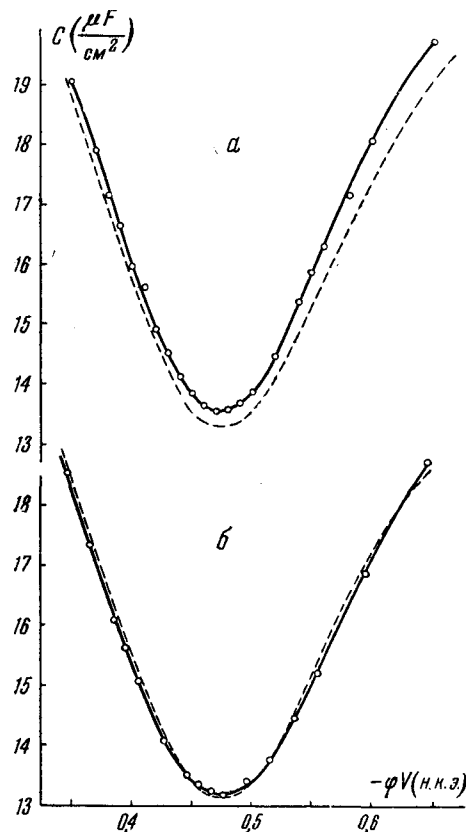


Рис. 4. Участки кривых дифференциальной емкости вблизи точки нулевого заряда в 0,01 N растворах CsF (а) и NaF (б) при 25°: точки и сплошные линии — опытные данные, пунктир — расчет по уравнению (11) на основе экспериментальных данных для 0,9 N растворов.

лярного максимума и к сдвигу его в сторону положительных потенциалов¹¹³. Катионы таллия обладают также сильной специфической адсорбируемостью на поверхности платины¹¹⁴.

Таким образом, предложенная Грэмом теория двойного слоя, постулирующая отсутствие специфической адсорбции катионов, является до некоторой степени приближенной.

Следует отметить, что развитая Грэмом теория не применима также в случае концентрированных растворов, когда отрицательная адсорбция ионов начинает накладываться на электростатическое взаимодействие ионов с заряженной поверхностью. Как показали Фрумкин и Иофа¹¹⁵, величины адсорбции ионов в концентрированных растворах могут быть рассчитаны из электрокапиллярных кривых. Такие данные в случае соляной, бромистоводородной и серной кислот были получены Иофа, Устинским и Эйманом¹¹⁶. Как следует из этих данных, для низких концентраций соляной кислоты на катодной ветви Γ_+ имеет положительное значение, а $(-\Gamma_-)$ — отрицательное, как это и следовало ожидать. С увеличением концентрации кислоты на электростатическую адсорбцию накладывается общая отрицательная адсорбция ионов и величина Γ_+ уменьшается. В случае концентрированных растворов соляной кислоты (выше 10 N) величина адсорбции катионов гидроксония на отрицательно заряженной поверхности ртути не только не может быть вычислена по ур-нию (21), лежащему в основе теории Грэма, но является величиной отрицательной, так как в этих условиях отрицательная адсорбция ионов H_3O^+ превалирует над их электростатическим притяжением. В концентрированных растворах серной кислоты (10,0—12,3 N) этот эффект становится еще более заметным¹¹⁶.

Отмеченные нами эффекты специфической адсорбции катионов, а также отрицательной адсорбции ионов в концентрированных растворах сужают область применения предложенной Грэмом теории двойного электрического слоя. Тем не менее, основанный на этой теории метод в ряде случаев позволяет рассчитать многие важные параметры, характеризующие свойства двойного слоя, которые могут быть использованы для объяснения кинетики электрохимических реакций¹¹⁷.

3. *Двойной слой в присутствии поверхностно-активных органических веществ.* Многие органические соединения адсорбируются на поверхности ртутного электрода. Уже в 1906 г. Гуи^{17, 18} показал, что адсорбция органических веществ заметно снижает пограничное натяжение ртути. Из опытных данных следовало, что величина адсорбции нейтральных органических соединений уменьшается с ростом скачка потенциала между электродом и раствором, и при больших зарядах происходит десорбция органических молекул с поверхности ртути. В этом случае на электрокапиллярных кривых, снятых в присутствии добавок органических веществ, наблюдаются более или менее резкие изломы. Десорбция органических веществ при больших зарядах поверхности электрода связана с увеличением энергии двойнослойного конденсатора при замене прослойки из органических молекул, обладающей малой диэлектрической постоянной, прослойкой из молекул воды, у которой диэлектрическая постоянная, несмотря на насыщение⁹¹, заметно больше.

Количественная теория влияния электрического поля на адсорбцию нейтральных молекул, учитывающая уравнение состояния адсорбированного слоя, была разработана Фрумкиным¹¹⁸. Согласно Фрумкину, при учете сил притяжения между адсорбированными молекулами снижение пограничного натяжения ($\Delta\sigma$), степень заполнения поверхности ($\theta = \frac{\Gamma}{\Gamma_m}$) и концентрация поверхностно-активного вещества (c) оказываются связанными следующими соотношениями:

$$\frac{\Delta\sigma}{A} = -\ln(1 - \theta) - a \cdot \theta^2 \quad (32)$$

$$B \cdot c = \frac{\theta}{1 - \theta} \cdot e^{-2a\theta}, \quad (33)$$

где A , B и a — константы, причем $A = RT \cdot \Gamma_m$, a — является мерой взаимного притяжения адсорбированных молекул и B дает зависимость адсорбции от потенциала электрода:

$$B = B_0 \exp \left[-\frac{\frac{1}{2} C_0 \cdot \varphi_a^2 - \frac{1}{2} C' \cdot \varphi_a (\varphi_a - 2\varphi_N)}{RT \Gamma_m} \right] \quad (34)$$

где C_0 и C' — емкость двойного слоя соответственно при $\theta=0$ и $\theta=1$ и φ_N — сдвиг точки нулевого заряда при заполнении поверхности адсорбирующимся веществом.

Теория Фрумкина¹¹⁸ давала хорошее объяснение экспериментальным данным по измерению пограничного натяжения ртути в растворах, содержащих поверхностно-активные органические вещества.

В теории Батлера¹¹⁹ была сделана попытка объяснить электрокапиллярные кривые на основании молекулярных свойств адсорбирующихся веществ, в частности, учитывая поляризуемость органических молекул. Однако для определения дипольных моментов адсорбированных молекул теория Батлера использовала опытные данные по пограничному натяжению. Кроме того, эта теория давала неправильную зависимость адсорбции органического вещества от его концентрации в растворе, так как основывалась на предположении о справедливости закона Генри.

Исходя из электрокапиллярных данных и учитывая уравнение Липпмана (2), на кривых дифференциальной емкости в присутствии добавок органических веществ следовало ожидать появления области низких значений емкости (порядка 4—5 $\mu F/cm^2$), ограниченной с обеих сторон десорбционными пиками. В самом деле, согласно Фрумкину¹¹⁸, величина адсорбции линейно связана с зарядом поверхности. При этом условии для значений дифференциальной емкости не трудно получить выражение:

$$C = C_0(1 - \theta) + C' \cdot \theta + (\epsilon' - \epsilon_0) \cdot \frac{d\theta}{d\varphi}, \quad (35)$$

где ϵ_0 и ϵ' — заряд поверхности соответственно при $\theta=0$ и $\theta=1$. Последний член в ур-нии (35) является псевдоемкостью, связанной с процессом адсорбции-десорбции и, таким образом, обуславливает появление пиков на кривых дифференциальной емкости. При больших как положительных, так и отрицательных зарядах поверхности $\theta \rightarrow 0$ и, согласно ур-нию (35), следовало ожидать сближения кривых емкости, снятых в присутствии и без добавок органических веществ. Действительно, как было впервые показано Проскурниным и Фрумкиным²⁷, кривые дифференциальной емкости в присутствии n -октилового спирта имеют указанную выше форму. Аналогичной формы кривые емкости были получены Ксенофоновым, Проскурниным и Городецкой¹²⁰ в растворах этилового, n -бутилового спиртов и фенола. В дальнейшем метод измерения емкости двойного слоя получил широкое применение при исследовании адсорбции органических веществ на поверхности электродов. Так, этот метод был применен для изучения строения тонких пленок, образованных пальмитиновой, олеиновой и миристиновой кислотами, а также цетиловым спиртом на границе ртуть/раствор¹²¹; для изучения адсорбции валериановой кислоты и других функциональных производных, со-

державших 5 углеродных атомов¹²², а также для исследования адсорбции некоторых полиэлектролитов как в диссоциированной, так и в недиссоциированной, форме¹²³. При помощи измерений дифференциальной емкости Мелик-Гайказяном¹²⁴ было установлено образование полимолекулярных слоев на поверхности ртутного электрода в случае растворов *n*-октилового и *n*-гексиллового спиртов. Образование полимолекулярных слоев сопровождается еще более значительным понижением емкости (до $0,9 \mu F/cm^2$). Лайтиненом и Мозером¹²⁵ по данным дифференциальной емкости были рассчитаны изотермы адсорбции на ртутном электроде тридцати различных органических соединений, которые с достаточной степенью точности могут быть описаны уравнением Лангмюра. Методом дифференциальной емкости была изучена адсорбция на ртути поверхностно-активных катионов тетраалкиламмония¹²⁶. Оказалось, что большие органические катионы, например, $[(C_4H_9)_4N]^+$, на поверхности ртутного электрода ведут себя аналогично нейтральным поверхностно-активным молекулам. Так, при достаточно отрицательных потенциалах, несмотря на электростатическое притяжение, происходит десорбция катиона тетрабутиламмония с поверхности ртути, которая сопровождается характерным пиком на кривой дифференциальной емкости.

В последнее время в работе Брайтера и Делахей¹²⁷ были сопоставлены данные по адсорбции на ртути *n*-амилового спирта, рассчитанные термодинамическим методом из электрокапиллярных кривых, а также полученные при помощи ур-ния (35) по данным дифференциальной емкости двойного слоя. Удовлетворительное согласие результатов, полученных обоими методами, подтвердило справедливость ур-ния (35), которое обычно используется при изучении адсорбции органических соединений методом измерения дифференциальной емкости.

В ряде случаев форма кривых дифференциальной емкости в присутствии поверхностно-активных органических молекул и ионов еще более осложняется. Так, в насыщенных растворах *n*-гептилового и *n*-октилового спиртов на полученных осциллографическим методом кривых дифференциальной емкости вместо двух десорбционных пиков Ловелен и Эльвинг¹²⁸ наблюдали четыре пика емкости. Два крайних пика были связаны ими с полной десорбцией молекул спирта с поверхности электрода, а два внутренних пика, по мнению авторов, объясняются процессом возникновения (или разрушения) второго слоя адсорбированных молекул, которые при малых зарядах электрода образуют мицеллярную пленку. Необходимо отметить, что уже непродолжительное продувание через раствор инертного газа может уменьшить концентрацию спирта в растворе, и кривая дифференциальной емкости в этом случае приобретает обычную форму с двумя пиками десорбции. К выводу об образовании конденсированных мицеллярных пленок пришел также Гупта¹²⁹ при изучении «тензаметрическим» методом адсорбции на ртути метилоранжа. Аналогичные пики емкости, связанные с образованием и разрушением мицеллярных пленок, были найдены, кроме того, при адсорбции на ртути анионов алкилсульфокислот с достаточно длинной углеродной цепью (12 углеродных атомов и более)^{130, 131}, а также при адсорбции лаурата и каприлата натрия¹³².

Кривые дифференциальной емкости в том случае, если адсорбция поверхностно-активных органических молекул и ионов не осложнена образованием полислоев или мицеллярных пленок, могут быть удовлетворительно истолкованы на основе теории Фрумкина¹¹⁸, по крайней мере, при адсорбции предельных алифатических соединений. Применительно к установлению зависимости дифференциальной емкости от поляризации и адсорбции эта теория была развита в работах американских исследователей¹²². Теория Фрумкина¹¹⁸ объясняет также S-образную форму изотермы адсорбции, которая наблюдается при силь-

ном взаимодействии между поверхностно-активными молекулами^{133, 134} или большими органическим катионами¹³⁵.

Как было показано в работах Геровича и сотрудников^{136–138}, а также в работе Бломгрена и Бокриса¹³⁹, наличие π -электронов в ароматических соединениях, а также различных циклических и алифатических непредельных соединениях обуславливает адсорбцию этих веществ на положительно заряженной поверхности ртутного электрода. Увеличение положительного заряда поверхности не приводит к десорбции этих соединений. Поэтому зависимость адсорбции органических молекул, обладающих π -электронами, от потенциала электрода не может быть истолкована на основе теории Фрумкина¹¹⁸. Попытка создания общей термодинамической теории строения двойного электрического слоя при адсорбции на поверхности электрода органических молекул или ионов была предпринята недавно в работе Парсонса¹⁴⁰, хотя опубликованный экспериментальный материал явился недостаточным для количественной ее проверки.

Если адсорбция неорганических ионов на поверхности ртути происходит настолько быстро, что современные методы измерения не позволяют точно определить время образования двойного электрического слоя^{61, 62}, то в присутствии больших органических молекул и ионов картина изменяется. В последнем случае при помощи переменноточной методики удастся проследить кинетику адсорбции органического вещества на поверхности ртутного электрода. Впервые этот вопрос был подробно разобран в работах Фрумкина и Мелик-Гайказяна^{141, 142}. Изучая частотную зависимость величин дифференциальной емкости в области пиков десорбции в растворах, содержащих нормальные спирты предельного ряда, Мелик-Гайказян на основе развитой Фрумкинским теории показал, что замедленной стадией в процессе адсорбции этих спиртов является стадия диффузии молекул спирта к поверхности ртути. Теория Фрумкина¹⁴¹ рассматривала лишь два предельных случая, когда скорость процесса определяется или диффузией молекул органического вещества к поверхности электрода, или скоростью самой адсорбции. Берзинс и Делахей¹⁴³ путем некоторого усложнения теории дали общее решение вопроса с учетом как диффузионного процесса, так и процесса адсорбции. Разработанный ими метод в зависимости от чувствительности импедансного моста при высоких частотах переменного тока позволяет определить скорость адсорбционного обмена до порядка 10^{-5} моль/см²сек., что соответствует времени адсорбции (или десорбции), равному 10^{-4} сек. В дальнейшем работы в этом направлении были продолжены Лоренцем и сотрудниками^{144, 145}. Изучая методом дифференциальной емкости, измеренной при высоких частотах переменного тока (25—100 кГц), кинетику адсорбции на ртутном электроде ряда органических соединений, Лоренц показал, что время адсорбции, хотя и имеет конечную измеряемую величину, достаточно мало. Так, для *n*-бутилового, изоамилового, бензилового спиртов, фенола, метилэтилкетона, *n*-масляной кислоты, хлороформа и некоторых других органических соединений скорость адсорбционного обмена, определенная с точностью до порядка величины, составляет 10^{-4} моль/см²сек. Так как, согласно Лоренцу, величина максимальной адсорбции для указанных соединений составляет приблизительно 10^{-9} моль/см², то константа времени во всех случаях $\leq 10^{-5}$ сек. С другой стороны, скорость двумерной конденсации, которая имеет место в случае органических соединений с достаточно длинной углеродной цепью, согласно данным Лоренца^{133, 134}, гораздо меньше скорости адсорбции. Так, в случае высших жирных кислот (C₅, C₈ и C₉) постоянная времени для двумерной конденсации лежит в пределах 10^{-1} — 10^{-3} сек. Однако при отсутствии двумерной конденсации в общем процессе адсорбции с участием диффузии молекул органического вещества к поверхности электрода стадия диффузии оказывается

наиболее медленной и определяет скорость всего процесса, что находится в согласии с выводами из работ Фрумкина и Мелик-Гайказяна^{141, 142}. В связи с этим Делахеем и сотрудниками¹⁴⁶⁻¹⁴⁸ были подробно рассмотрены отдельные случаи диффузионной кинетики применительно к переносу поверхностно-активных органических веществ из объема раствора к поверхности электрода при установлении адсорбционного равновесия. Исходя из линейного начального участка изотермы Лангмюра, авторы^{146, 147} пришли к выводу, что для установления адсорбционного равновесия в случае малых концентраций адсорбирующихся веществ требуется значительное время порядка нескольких минут, ввиду чего при изучении адсорбции органических веществ следует пользоваться стационарным, а не капельным электродом. Учет полной изотермы адсорбции Лангмюра, который может быть выполнен только в численном виде при помощи счетно-решающей машины, показывает, что в этом случае время установления адсорбционного равновесия несколько меньше¹⁴⁸, хотя все равно заметно превосходит период капанья обычного полярографического электрода (3—5 сек.). Изучение зависимости степени заполнения поверхности от концентрации катиона $[(C_4H_9)_4N]^+$, проведенное Фрумкиным и Дамаскиным¹³⁵ на ртутном капельном электроде показало, что в области максимальной адсорбции, количество адсорбированных ионов почти полностью определяется их диффузией к поверхности ртути, что находится в хорошем согласии с выводами из работ Делахея и сотрудников¹⁴⁶⁻¹⁴⁸.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Г. Левич, ДАН, **67**, 309 (1949).
2. В. Г. Левич, ДАН, **124**, 869 (1959).
3. E. Warburg, Wied. Ann., **67**, 493 (1899).
4. F. Krüger, Ztschr. physik. Chem., **45**, 1 (1903).
5. Б. В. Эршлер, ЖФХ, **22**, 683 (1948).
6. D. C. Grahame, J. Electrochem. Soc., **99**, 370C (1952).
7. H. Gerischer, Ztschr. physik. Chem. (N. F.), **1**, 278 (1954).
8. А. И. Лопушанская, А. В. Памфилов, Усп. химии, **27**, 669 (1958).
9. А. Н. Фрумкин, Ztschr. physik. Chem., **103**, 55 (1923).
10. А. Н. Фрумкин, А. В. Городецкая; там же, **136**, 451 (1928).
11. А. Н. Фрумкин, Ф. Сервис, ЖФХ, **1**, 52 (1930).
12. F. O. Koenig, J. Phys. Chem., **38**, 111, 339 (1934).
13. D. C. Grahame, R. B. Whitney, J. Am. Chem. Soc., **64**, 1548 (1942).
14. R. Parsons, M. A. V. Devanathan, Trans. Faraday Soc., **49**, 404 (1953).
15. R. Parsons, Canad. J. Chem., **37**, 308 (1959).
16. G. Gouy, Ann. chim. phys. [7], **29**, 145 (1903).
17. G. Gouy, там же, [8], **8**, 291 (1906).
18. G. Gouy, там же, [8], **9**, 75 (1906).
19. А. Н. Фрумкин, Электрокапиллярные явления и электродные процессы, Одесса, 1919 г.; Ergebn. exakt. Naturwiss., **7**, 235 (1928).
20. Varley, Proc. Roy. Soc., **A19**, 243 (1870).
21. T. Erdey-Gruz, G. Kromrey, Ztschr. physik. Chem., **A157**, 213 (1931).
22. N. Thon, C. r., **198**, 1219 (1934).
23. N. Thon, C. r., **200**, 54 (1935).
24. F. P. Bowden, E. K. Rideal, Proc. Roy. Soc., **A120**, 59, 80 (1928).
25. П. П. Порфи́ров, Зап. Ленингр. горн. ин-та, **8**, 215 (1934).
26. П. П. Порфи́ров, ДАН, **2**, 542 (1935).
27. М. А. Проскурнин, А. Н. Фрумкин, Trans. Faraday Soc., **31**, 110 (1935).
28. В. И. Мелик-Гайказян, Диссертация, ИФХ АН СССР, (1950).
29. Т. А. Крюкова, А. Н. Фрумкин, ЖФХ, **23**, 819 (1949).
30. Б. Н. Кабанов, Р. В. Юцкевич, ЖФХ, **13**, 813 (1939).
31. С. Карпачев, Н. Ладыгин, В. Зыков, ЖФХ, **17**, 75 (1943).
32. А. А. Раков, Т. И. Борисова, Б. В. Эршлер, ЖФХ, **22**, 1390 (1948).
33. Т. И. Борисова, Б. В. Эршлер, А. Н. Фрумкин, ЖФХ, **22**, 925 (1948).
34. Т. И. Борисова, Б. В. Эршлер, ЖФХ, **24**, 337 (1950).
35. J. O'M. Bockris, E. C. Potter, J. Chem. Phys., **20**, 614 (1952).
36. W. D. Robertson, J. Electrochem. Soc., **100**, 194 (1953).
37. А. Н. Фрумкин, Усп. химии, **24**, 933 (1955).

38. Б. Н. Кабанов, И. Г. Киселева, Д. И. Лейкис, ДАН, **99**, 805 (1954).
39. Б. Н. Кабанов, Д. И. Лейкис, Труды ИФХ АН СССР, 1957, вып. 6, 5; Ztschr. Elektrochem., **62**, 660 (1958).
40. Э. О. Аязян, ДАН, **100**, 473 (1955).
41. В. Л. Хейфец, Б. С. Красиков, ДАН, **94**, 101, 517 (1954).
42. В. Л. Хейфец, Б. С. Красиков, ЖФХ, **31**, 1992 (1957).
43. Б. С. Красиков, В. В. Сысоева, ДАН, **114**, 826 (1957).
44. J. O'M. Bockris, В. Е. Conway, J. Chem. Phys., **28**, 707 (1958).
45. P. V. Porat, N. Hackerman, J. Phys. Chem., **62**, 1198 (1958).
46. J. J. Mc-Mullen, N. Hackerman, J. Electrochem. Soc., **106**, 341 (1959).
47. А. Н. Фрумкин, А. В. Городецкая, Ztschr. physik. Chem., **136**, 215 (1928).
48. Д. Грэм, Труды 4-го совещания по электрохимии, М., 1959, стр. 27; Anal. Chem., **30**, 1736 (1958).
49. R. J. Brodd, N. Hackerman, J. Electrochem. Soc., **104**, 704 (1957).
50. J. W. Loveland, P. J. Elving, J. Phys. Chem., **56**, 250, 255 (1952).
51. Т. И. Борисова, М. А. Проскурнин, ЖФХ, **21**, 463 (1947).
52. B. Breuer, S. Nacsbian, Austral. J. Sci. Res., **A5**, 500 (1952).
53. B. Breuer, S. Nacsbian, Austral. J. Chem., **9**, 7 (1956).
54. Т. И. Борисова, М. А. Проскурнин, Acta physicochim. URSS, **4**, 819 (1936).
55. М. А. Проскурнин, М. А. Ворсина, ДАН, **24**, 915 (1939).
56. A. Watanabe, F. Tsuji, S. Ueda, Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ., **33**, 91 (1955).
57. D. C. Grahame, J. Am. Chem. Soc., **63**, 1207 (1941).
58. D. C. Grahame, там же, **68**, 301 (1946).
59. D. C. Grahame, там же, **71**, 2975 (1949).
60. D. C. Grahame, J. Phys. Chem., **61**, 701 (1957).
61. В. И. Мелик-Гайказян, П. И. Долин, ДАН, **64**, 409 (1949).
62. Мелик-Гайказян, П. И. Долин, Труды ИФХ АН СССР, вып. 1, 115 (1950).
63. H. Gerischer, Ztschr. Elektrochem., **58**, 9 (1954).
64. Б. Б. Дамаскин, ЖФХ, **32**, 2199 (1958).
65. J. D. Ferry, J. Chem. Phys., **16**, 737 (1948).
66. M. Wien, Ann. Phys., [2], **58**, 37 (1896).
67. M. Wien, там же, [4], **8**, 372 (1902).
68. Т. И. Борисова, М. А. Проскурнин, Acta physicochim. URSS, **12**, 371 (1940).
69. O. Stern, Ztschr. Elektrochem., **30**, 508 (1924).
70. H. Helmholtz, Wied. Ann., **7**, 337 (1879).
71. G. Gouy, J. de physique, **9**, 457 (1910).
72. D. L. Chapman, Phil. Mag. (6), **25**, 475 (1913).
73. А. Н. Фрумкин, Усп. химии, **4**, 987 (1935).
74. А. Н. Фрумкин, Изв. АН СССР, ОХН, № 1, 3 (1940).
75. А. Н. Фрумкин, В. С. Багоцкий, З. А. Иофа, Б. Н. Кабанов, Кинетика электродных процессов, Изд. МГУ, 1952, Введение, §§ 2—3.
76. М. А. Ворсина, А. Н. Фрумкин, ДАН, **24**, 918 (1939).
77. D. C. Grahame, Chem. Rev., **41**, 441 (1947).
78. D. C. Grahame, J. Am. Chem. Soc., **76**, 4819 (1954).
79. D. C. Grahame, там же, **79**, 2093 (1957).
80. D. C. Grahame, Ztschr. Elektrochem., **59**, 740 (1955).
81. J. J. Bickerman, Phil. Mag., [7], **33**, 384 (1942).
82. V. Freise, Ztschr. Elektrochem., **56**, 822 (1952).
83. J. R. Macdonald, M. R. Brachman, J. Chem. Phys., **22**, 113 (1954).
84. J. R. Macdonald, там же, **22**, 1517 (1954).
85. D. C. Grahame, там же, **18**, 903 (1950).
86. M. J. Spagnau, Rec. trav. chim. Pays-Bas, **77**, 872 (1958).
87. H. Brodowsky, H. Strehlow, Ztschr. Elektrochem., **63**, 262 (1959).
88. В. А. Кирьянов, В. Г. Левин, Сб. Нек. вопр. инж. физ., вып. 3, стр. 5 (1958).
89. D. C. Grahame, J. Chem. Phys., **21**, 1054 (1953).
90. J. R. Macdonald, там же, **22**, 763 (1954).
91. J. R. Macdonald, там же, **22**, 1857 (1954).
92. М. А. Ворсина, А. Н. Фрумкин, ЖФХ, **19**, 171 (1945).
93. D. C. Grahame, M. A. Poeth, J. P. Cummings, J. Am. Chem. Soc., **74**, 4422 (1952).
94. D. C. Grahame, B. A. Soderberg, J. Chem. Phys., **22**, 449 (1954).
95. D. C. Grahame, Ztschr. Elektrochem., **59**, 773 (1955).
96. О. А. Есин, Б. Ф. Марков, ЖФХ, **13**, 318 (1939).
97. Т. Камбара, Electrochim. electrodes refer. et constitut. couche double, Paris, CNRS, 1957, стр. 9—23.
98. Р. Парсонс, Труды 4-го совещ. по электрохим., М., 1959, стр. 42; Trans. Faraday Soc., **51**, 1518 (1955).
99. M. A. Devanathan, Trans. Faraday Soc., **50**, 373 (1954).
100. О. А. Есин, В. М. Шихов, ЖФХ, **17**, 236 (1943).
101. Б. В. Эршлер, ЖФХ, **20**, 679 (1946).
102. З. А. Иофа, А. Н. Фрумкин, ЖФХ, **18**, 268 (1944).

103. Б. С. Гуренков, ЖФХ, **30**, 1830 (1956).
104. А. Н. Фрумкин, ЖФХ, **30**, 2066 (1956).
105. D. C. Grahame, Ztschr. Elektrochem., **62**, 264 (1958).
106. D. C. Grahame, J. Am. Chem. Soc., **80**, 4201 (1958).
107. М. А. Ворсина, А. Н. Фрумкин, ЖФХ, **17**, 295 (1943).
108. D. C. Grahame, J. Electrochem. Soc., **98**, 343 (1951).
109. С. Минц, Я. Ястшембская, ДАН, **120**, 114 (1958).
110. А. Н. Фрумкин, Б. Б. Дамаскин, Н. В. Николаева-Федорович, ДАН, **115**, 751 (1957).
111. Б. Б. Дамаскин, Н. В. Николаева-Федорович, А. Н. Фрумкин, ДАН, **121**, 129 (1958).
112. А. Н. Фрумкин, Н. В. Николаева-Федорович, Вестн. МГУ, сер. физ. хим., **1957**, № 4, 169.
113. А. Н. Фрумкин, А. С. Титневская, ЖФХ, **31**, 485 (1957).
114. А. Д. Обручева, ЖФХ, **32**, 2165 (1958).
115. А. Н. Фрумкин, З. А. Иофа, ЖФХ, **13**, 931 (1939); Acta Physicochimica URSS, **10**, 473 (1939).
116. З. А. Иофа, Б. Устинский, Ф. Эйман, ЖФХ, **13**, 934 (1939).
117. M. Breiter, H. Kleinerman, P. Delahay, J. Am. Chem. Soc., **80**, 5111 (1958).
118. А. Н. Фрумкин, Труды Ин-та им. Л. Я. Карпова, 1925, вып. 4, 56, вып. 5, 3 (1926); Ztschr. Physik, **35**, 792 (1926).
119. J. A. V. Butler, Proc. Roy. Soc., **A122**, 399 (1929).
120. А. Ксенофонов, М. Проскурнин, А. Городецкая, ЖФХ, **12**, 408, (1938).
121. А. В. Городецкая, А. Н. Фрумкин, ДАН, **18**, 649 (1938).
122. R. S. Hansen, R. E. Minturn, D. A. Hicks, J. Phys. Chem., **60**, 1185 (1956); **61**, 953 (1957).
123. I. R. Miller, D. C. Grahame, J. Am. Chem. Soc., **78**, 3577 (1956); **79**, 3006 (1957).
124. В. И. Мелик-Гайказян, ЖФХ, **26**, 1184 (1952).
125. H. A. Laitinen, B. Mosier, J. Am. Chem. Soc., **80**, 2363 (1958).
126. Н. В. Николаева-Федорович, Б. Б. Дамаскин, Труды Совещ. по вопросам влияния поверхности активных веществ на электроосаждение металлов, Вильнюс, 1957, стр. 33.
127. M. Breiter, P. Delahay, J. Am. Chem. Soc., **81**, 2938 (1959).
128. J. W. Loveland, P. J. Elving, J. Phys. Chem., **56**, 935, 941, 945 (1952).
129. S. L. Gupta, Proc. Indian. Acad. Sci., **A47**, 254 (1958).
130. K. E. da, J. Chem. Soc., Japan, **80**, 349, 708 (1959).
131. Б. Б. Дамаскин, Н. В. Николаева-Федорович, Р. В. Иванова, ЖФХ **34**, 894, (1960).
132. K. E. da, J. Chem. Soc., Japan, **80**, 461, 465 (1959).
133. W. Lorenz, Ztschr. Elektrochem., **62**, 192 (1958).
134. W. Lorenz, Ztschr. physik, Chem., (N. F.), **18**, 1 (1958).
135. А. Н. Фрумкин, Б. Б. Дамаскин, ДАН, **129**, 863 (1959).
136. М. А. Герович, ДАН, **86**, 543 (1954); **105**, 1278 (1955).
137. М. А. Герович, Г. Ф. Рыбальченко, ЖФХ, **32**, 109 (1958).
138. М. А. Герович, Н. С. Поляновская, НДВШ, Хим. и хим. техн., **1958**, № 4, 651.
139. E. Blomgren, J. O'M. Bockris, J. Phys. Chem., **63**, 1475 (1959).
140. R. Parsons, Trans. Faraday Soc., **55**, 999 (1959).
141. А. Н. Фрумкин, В. И. Мелик-Гайказян, ДАН, **77**, 855 (1951).
142. В. И. Мелик-Гайказян, ЖФХ, **26**, 560 (1952).
143. T. Berzins, P. Delahay, J. Phys. Chem., **59**, 906 (1955).
144. W. Lorenz, F. Möckel, Ztschr. Elektrochem., **60**, 507, 939 (1956).
145. W. Lorenz, E. O. Schmalz, там же, **62**, 301 (1958).
146. P. Delahay, P. Trachtenberg, J. Chem. Soc., **79**, 2355 (1957).
147. P. Delahay, P. Trachtenberg, там же, **80**, 2094 (1958).
148. P. Delahay, C. T. Fike, там же, **80**, 2628 (1958).

Химический факультет МГУ
им. М. В. Ломоносова