

УДК 541.13

## СТРОЕНИЕ ДВОЙНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СЛОЯ В НЕВОДНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

*Б. Б. Дамаскин, Р. В. Иванова*

Рассмотрены за последние 10 лет основные результаты систематических количественных исследований строения двойного электрического слоя в неводных растворителях.

Описаны методы количественного изучения адсорбции ионов на границе электрод — неводный раствор и приведены основные экспериментальные данные по специфической адсорбции ионов из неводных сред, которые сопоставлены с теоретическими изотермами адсорбции. Проведен анализ факторов, определяющих энергию адсорбции и ее зависимость от природы растворителя, заряда электрода и количества уже адсорбированных частиц. Рассмотрены также существующие модели ионного двойного слоя применительно к описанию специфической адсорбции ионов из неводных растворов. Рассмотрены теоретические модели плотной части двойного электрического слоя при отсутствии специфической адсорбции ионов, на основе этих моделей интерпретированы кривые дифференциальной емкости в различных растворителях.

Библиография — 105 ссылок.

### ОГЛАВЛЕНИЕ

|   |      |
|---|------|
| I. Введение   | 1747 |
| II. Методы количественного изучения границы раздела электрод/неводный растворитель  | 1750 |
| III. Закономерности специфической адсорбции ионов на границе металл/неводный растворитель   | 1755 |
| IV. Особенности моделей двойного слоя в неводных растворах  | 1762 |
| V. Форма кривых дифференциальной емкости и распределение молекул растворителя в плотном слое при отсутствии специфической адсорбции ионов | 1768 |
| VI. Заключение  | 1770 |

### I. ВВЕДЕНИЕ

В последние годы в практической и теоретической электрохимии возникло новое направление, связанное с использованием неводных растворителей. В прикладной электрохимии значение этого направления связано с созданием новых источников тока, где в качестве электролита используются неводные растворы. В неводных растворителях удобно проводить электросинтез органических соединений, поскольку во многих из них хорошо растворяются как органические, так и неорганические соединения. Неводные растворы используются при создании новых электрохимических преобразователей информации. Техническое использование различных растворителей всегда сопряжено с коррозией аппаратуры, что привело к необходимости исследовать коррозию металлов, контактирующих с неводными растворителями. Отмеченные аспекты прикладной электрохимии обусловливают важность теоретических работ в области кинетики и механизма электрохимических реакций в неводных средах. Необходимой предпосылкой последовательного проведения такого рода работ является исследование строения и свойств двой-

ного электрического слоя и явлений адсорбции на границе электрод/неводный растворитель.

Первые исследования строения двойного электрического слоя в неводных растворах выполнены на основе электрокапиллярных измерений Гуи<sup>1</sup> и Фрумкиным<sup>2, 3</sup>. Гуи измерил максимальные значения пограничного натяжения ртути в ряде неводных растворителей. Фрумкин снял полные электрокапиллярные кривые ртутного электрода в метиловом и этиловом спиртах, в пиридине, а также в ацетоне. На основе полученных данных Фрумкин рассчитал средние значения емкости двойного слоя в области отрицательных зарядов электрода и сделал вывод, что нет прямого соответствия между значениями диэлектрической проницаемости в объеме раствора и в пределах двойного электрического слоя<sup>2, 3</sup>. Интерес к неводным растворителям вновь возник в начале 50-х годов, когда появился целый ряд исследований, посвященных электрохимии неводных растворов и, в частности, строению двойного электрического слоя. Однако большая часть этих работ носила качественный или полукачественный характер.

Первый этап работ по накоплению качественных данных о строении двойного электрического слоя на границе электрод/неводный растворитель был в основном завершен к 1970 г. Обзор исследований, относящихся к этому первому этапу, проведен Пейном<sup>4, 5</sup>. Можно сформулировать следующие основные результаты исследований строения двойного электрического слоя, полученные в течение этого первого периода.

1. Существование качественной аналогии границ раздела ртуть/вода и ртуть/неводный растворитель. Она проявляется прежде всего в наличии общей закономерности расположения электрокапиллярных кривых и кривых дифференциальной емкости для растворов ряда поверхностно-активных анионов<sup>2-5</sup>.

2. Справедливость теории диффузного слоя Гун—Чапмена—Грэма<sup>6</sup> в неводных растворах поверхностно-неактивных электролитов. В разбавленных растворах таких электролитов на кривых дифференциальной емкости вблизи потенциала нулевого заряда наблюдается минимум, причем зависимость емкости в минимуме от концентрации электролита согласуется с выводами теории диффузного двойного электрического слоя<sup>6</sup>. Впервые это показал Грэм на примере растворов NaF в метиловом спирте<sup>7</sup>, а затем ряд исследователей и для других растворителей<sup>4, 5, 8, 9</sup>.

3. Применимость общих термодинамических соотношений и прежде всего выводов из основного уравнения электрокапиллярности к строению границы раздела электрод/неводный растворитель. В частности, путем сопоставления экспериментально измеренных электрокапиллярных кривых и аналогичных кривых, рассчитанных двукратным интегрированием кривых дифференциальной емкости, подтверждено соотношение

$$C = -\partial^2\sigma/\partial E^2, \quad (1)$$

где  $C$  — емкость двойного электрического слоя,  $\sigma$  — пограничное натяжение,  $E$  — потенциал<sup>8-11</sup>.

4. Корреляция емкости двойного слоя не с объемной диэлектрической проницаемостью растворителя, а с толщиной двойного электрического слоя, определяемой геометрическими размерами молекул растворителя<sup>4, 5, 12</sup>.

Поскольку в обзоре Пейна рассматривалась в основном граница между ртутным электродом и раствором, то целесообразно проиллюстрировать указанные выводы на примере висмутового электрода, мно-

гочисленные экспериментальные данные по которому получены в последние годы в Тартусском государственном университете Пальмом с сотр. (см. обзоры<sup>13, 14</sup>).

На рис. 1 представлены кривые дифференциальной емкости на границе Bi/этанол в смесях двух солей с постоянной ионной силой<sup>14</sup>. Первая система характеризует замещение поверхностно-неактивного катиона  $\text{Li}^+$  поверхностно-активным ионом  $\text{K}^+$ , а вторая — аналогичное

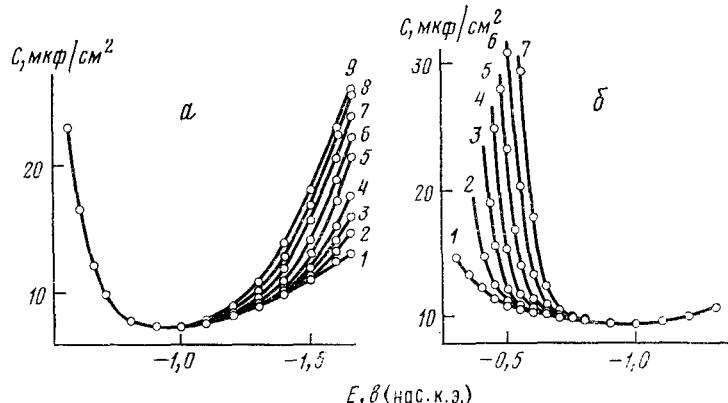
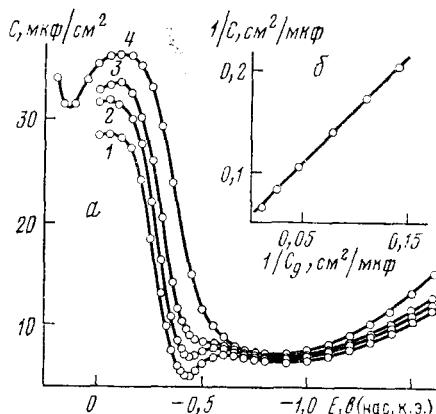


Рис. 1. Кривые дифференциальной емкости для границы раздела  $\text{Bi}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ : *a* — в системе  $mc \text{KSCN} + (1-m)c \text{LiSCN}$  при  $c = 0,1 \text{ M}$  и следующих значениях  $m$ : 1 — 0; 2 — 0,005; 3 — 0,01; 4 — 0,02; 5 — 0,05; 6 — 0,1; 7 — 0,2; 8 — 0,5 и 9 — 1; *б* — в системе  $mc \text{KCl} + (1-m)c \text{KF}$  при  $c = 0,1 \text{ M}$  и следующих значениях  $m$ : 1 — 0; 2 — 0,003; 3 — 0,01; 4 — 0,03; 5 — 0,1; 6 — 0,3 и 7 — 1 (по<sup>14</sup>)

замещение аниона  $\text{F}^-$  анионом  $\text{CN}^-$ . Как следует из рис. 1, наблюдается возрастание емкости при увеличении доли поверхностно-активной добавки. Аналогичные закономерности ранее получены для водных растворов на ртутном электроде, где переход от неактивного иона к активному сопровождался возрастанием емкости двойного электрического слоя<sup>15</sup>. Если воспользоваться методом обратного интегрирования<sup>16</sup> и уравнением (1), то для указанных выше систем с точностью до одной общей константы интегрирования можно получить две серии электроакапиллярных кривых, на которых рост доли поверхностно-активного иона

Рис. 2. Дифференциальная емкость висмутового электрода в этанольных растворах  $\text{LiClO}_4$ : *a* — зависимость емкости от потенциала для различных концентраций  $\text{LiClO}_4$ : 1 — 0,003; 2 — 0,01; 3 — 0,03 и 4 — 0,5 M; *б* — зависимость обратной емкости от обратной емкости диффузного слоя при нулевом заряде поверхности (по<sup>14</sup>)



сопровождается снижением  $\sigma$ , а также сдвигом положения электрокапиллярного максимума.

На рис. 2 приведены кривые дифференциальной емкости висмутового электрода в этанольных растворах поверхностью-неактивного электролита  $\text{LiClO}_4$ <sup>17</sup>. В разбавленных растворах в области потенциалов нулевого заряда на кривых дифференциальной емкости наблюдается характерный минимум (рис. 2а). Если откладывать зависимость обратной величины измеряемой емкости от обратной величины рассчитанной емкости диффузной части двойного слоя, то получается прямая с угловым коэффициентом, равным единице, в согласии с выводами теории двойного электрического слоя (рис. 2б).

Второй этап исследования двойного электрического слоя в неводных растворителях, которому в основном посвящен данный обзор, связан с количественным изучением адсорбции ионов на границе металла с неводным растворителем. Только количественные данные по строению двойного электрического слоя позволяют исследовать связь полученных результатов с модельным строением двойного электрического слоя, выбирать подходящую изотерму, которая адекватно описывала бы адсорбцию ионов, и сделать соответствующие выводы о роли неводного растворителя в строении двойного электрического слоя.

## II. МЕТОДЫ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ИЗУЧЕНИЯ ГРАНИЦЫ РАЗДЕЛА ЭЛЕКТРОД/НЕВОДНЫЙ РАСТВОР

Как известно, основные данные по строению двойного электрического слоя на границе  $s$ ,  $p$ -металлов с водными растворами получены методами измерения пограничного напряжения и дифференциальной емкости. Однако при снятии электрокапиллярных кривых в неводных растворах возникает ряд трудностей. При использовании капиллярного электрометра Гуи<sup>18, 19</sup> трудности обусловлены тем, что неводный раствор, как правило, хуже смачивает пространство между ртутью и стенками капилляра по сравнению с водным раствором. Это нарушает необходимое в методе капиллярного электрометра условие полного смачивания и приводит к искажению экспериментальных данных. В другом методе определения пограничного напряжения, основанном на выжимании ртутной капли из U-образного капилляра<sup>20</sup>, трудности измерений в неводных растворах связаны с необходимостью выполнить условие полной смачиваемости кончика капилляра и в то же время предотвратить затекание раствора в капилляр. В случае водных растворов это достигается следующим способом: капилляр гидрофобизируется по всей длине, а затем кончик его срезается, что приводит к гидрофобизации среза капилляра. В неводных растворителях описанный метод неприменим, так как органические растворители практически одинаково смачивают как гидрофобизированную, так и чистую поверхность стекла. Таким образом, хотя в литературе имеется ряд работ по изучению двойного слоя на границе ртуть/неводный раствор методом снятия электрокапиллярных кривых<sup>8–11, 21–27</sup>, число систем, для исследования которых применим этот метод, существенно ограничено указанными выше трудностями. Кроме того следует отметить, что метод электрокапиллярных кривых в случае твердых электродов вообще неприменим. Поэтому основным методом экспериментального изучения границы раздела электрод/неводный раствор в настоящее время является метод измерения дифференциальной емкости двойного электрического слоя.

Существуют два пути использования данных по дифференциальной емкости, которые получили названия: метод бинарного электролита

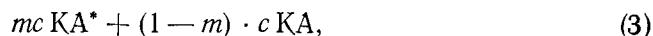
<sup>28-30</sup> и метод смешанного электролита <sup>15, 31</sup>. В случае бинарного 1,1-электролита расчет поверхностного избытка аниона  $\Gamma_-$  при заданном заряде электрода  $q$  проводят по уравнению

$$\Gamma_- = (\Gamma_-)_{q=q^*} + (q - q^*) \left( \frac{\partial \Gamma_-}{\partial q} \right)_{q=q^*} - \frac{1}{2RT} \int_{q^*}^q \int_{q^*}^q \left[ \frac{\partial (1/C)}{\partial \ln a_{\pm}} \right]_q dq^2, \quad (2)$$

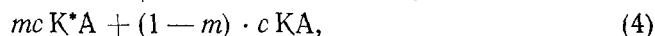
где  $q^*$  — достаточно большой отрицательный заряд электрода, при котором специфическая адсорбция анионов не проявляется;  $a_{\pm}$  — средняя активность электролита. Входящие в уравнение (2) величины  $(\Gamma_-)_{q=q^*}$  и  $(\partial \Gamma_- / \partial q)_{q=q^*}$  рассчитываются по формулам теории диффузного слоя <sup>29, 30</sup>. Для использования уравнения (2) необходимо вначале путем численного интегрирования  $C$ ,  $E$ -кривых определить заряд электрода и построить зависимости  $1/C$  от  $\ln a_{\pm}$  при различных постоянных значениях  $q$ , а затем на основе численного или графического дифференцирования этих кривых найти производные  $[\partial (1/C) / \partial \ln a_{\pm}]_q$ .

Использование метода бинарного электролита возможно при выполнении следующих требований. Во-первых, должна существовать такая область зарядов, где заряд специфически адсорбированных ионов  $q_1^- = 0$ . Во-вторых, необходимо предположить, что отсутствует специфическая адсорбция противоионов, и, следовательно, их заряд  $q_1^+$  в плотном слое равен нулю. При этом условие  $q_1^+ = 0$  должно быть выполнено как в отсутствие специфической адсорбции анионов, так и при ее наличии. В последнем случае это эквивалентно тому, что специфически адсорбированные анионы не «втягивают» в плотную часть двойного электрического слоя катионы фона.

Второй метод основан на использовании смешанного электролита с постоянной ионной силой. При изучении адсорбции поверхностно-активного аниона  $A^*$  используют систему



где  $c$  — общая концентрация раствора,  $m$  — доля поверхностно-активного аниона  $A^*$  в смеси с неактивным анионом  $A$ . При изучении адсорбции поверхностно-активного катиона  $K^*$  используют систему



где  $K$  — поверхностно-неактивный катион. Характерные  $C$ ,  $E$ -кривые в системах (3) и (4) были приведены на рис. 1.

При обработке экспериментальных данных в методе смешанного электролита в принципе возможны два подхода. Первый подход, использованный практически во всех исследованных до настоящего времени системах, заключается в следующем. Вначале методом обратного интегрирования рассчитывают  $q$ ,  $E$ -кривые, а затем определяют изменение обратной величины дифференциальной емкости при переходе от неактивного электролита к активному, т. е.  $\Delta(1/C) = 1/C_0 - 1/C$  при заданном заряде электрода. Далее определяются значения по уравнению

$$q_1 = (zF/RT) \frac{\partial}{\partial \ln m} \int_{q^*}^q \int_{q^*}^q \Delta \left( \frac{1}{C} \right) dq^2, \quad (5)$$

где  $F$  — число Фарадея,  $z$  — заряд исследуемого иона. Второй способ обработки экспериментальных данных в методе смешанного электролита предложен в работе <sup>32</sup>, но пока еще не получил практичес-

кого применения. В этом случае вначале строят кривые зависимости обратной величины емкости от логарифма мольной доли в смеси при  $q = \text{const}$ , затем их дифференцируют, а полученную производную дважды интегрируют по заряду:

$$q_1 = -(zF/RT) \int_{q^*}^q \int_{q^*}^q [\partial(1/C)/\partial \ln m]_q dq^2. \quad (6)$$

В принципе по уравнениям (5) и (6) должны получаться одинаковые значения заряда специфически адсорбированных ионов  $q_1$ .

Применение метода смешанного электролита основано на следующих допущениях: 1) во всей области зарядов должен существовать поверхностно-неактивный ион сравнения<sup>31, 33, 34</sup>; 2) степень диссоциации неактивного электролита должна быть равна степени диссоциации активного (в противном случае могут возникнуть существенные ошибки<sup>35</sup>); 3) должно выполняться приблизительное равенство коэффициентов активности двух смешиваемых электролитов<sup>15, 31</sup> (возможные ошибки, связанные с нарушением этого условия, а также способы введения соответствующих поправок рассмотрены в работах<sup>36, 37</sup>).

При изучении ионной адсорбции большое значение имеет не только определение поверхностной активности данного вида частиц, но также установление таких адсорбционных характеристик двойного слоя, как взаимодействие ион — электрод (свободная энергия адсорбции  $\Delta G_A$ ), взаимодействие ион — ион в адсорбционном слое (коэффициент отталкивателяного взаимодействия  $B$ ). Для этого полученные тем или иным методом заряды специфически адсорбированных ионов обычно сопоставляются с величинами, вычисленными с помощью изотерм адсорбции. Как показывает анализ многочисленных экспериментальных данных, а также теоретическое рассмотрение различного вида изотерм, наиболее обоснованным является использование уравнения<sup>38—42</sup>:

$$\ln(q_1/zc) + zF\psi_0/RT = \ln\beta - 2Bq_1/z \quad (7)$$

для бинарного электролита и аналогичной изотермы

$$\ln(q_1/zmc) + zF\psi_0/RT = \ln\beta - 2Bq_1/z \quad (8)$$

для смешанного электролита. В этих уравнениях величина  $\ln\beta$ , которая, как правило, является линейной функцией от заряда

$$\ln\beta = a + bq, \quad (9)$$

характеризует свободную энергию адсорбции. Величина  $\psi_0$  представляет собой потенциал внешней плоскости Гельмгольца, который может быть рассчитан по теории диффузного двойного слоя. Так, для 1,1-электролита имеем

$$\psi_0 = (2RT/F) \operatorname{arcsinh} \left( \frac{q + q_1}{2Ac^{1/2}} \right), \quad (10)$$

где  $A = (\varepsilon RT/2\pi)^{1/2}$ ,  $\varepsilon$  — диэлектрическая проницаемость растворителя. Величина  $B$  в уравнениях (7) и (8) характеризует отталкивателевое взаимодействие между специфически адсорбированными ионами.

Уравнения (7) или (8) представляют собой разновидность уравнения вириальной изотермы, в которое, однако, входит не концентрация исследуемого иона в объеме раствора, а его концентрация на внешней плоскости Гельмгольца. Тем самым эта изотерма учитывает так назы-

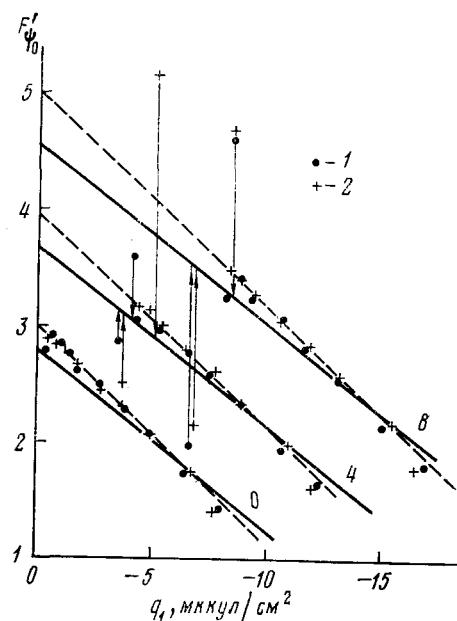
ваемое буферное действие диффузной части двойного электрического слоя, которое проявляется в том, что ион при переходе из объема на поверхность приобретает определенную энергию, связанную с его прохождением через скачок потенциала в диффузном слое.

С использованием уравнений (7) и (8) в работах<sup>32, 43</sup> произведена оценка точности того или иного метода при условии, что заряд специфически адсорбированных ионов по абсолютной величине больше заряда электрода. Как показано ранее<sup>44, 45</sup>, если выполняется обратное условие  $|q_1| < |q|$ , то метод бинарного электролита вообще не может быть использован для определения специфической адсорбции ионов, и только метод смешанного электролита дает надежные результаты. Поэтому представляло интерес сравнить результаты двух рассматриваемых методов в условиях, когда  $|q_1| > |q|$ . С этой целью были заданы произвольные параметры  $a$ ,  $b$  и  $B$  и по уравнениям (7) и (8) при помощи ЭВМ рассчитаны зависимости  $q_1$  от  $q$  при различных концентрациях активной добавки для бинарного<sup>43</sup> и смешанного<sup>32</sup> электролитов. Далее, по полученному в<sup>43</sup> уравнению

$$1/C = 1/C_{02} + (RT/FM) \left[ 2 - \frac{(2 - zbM)^2}{2 + M(z/q_1 + 2B)} \right] \quad (11)$$

( $M = [4A^2c + (q + q_1)^2]^{1/2}$ ,  $C_{02}$  — дифференциальная емкость плотного слоя при  $q_1 = 0$ ) были рассчитаны кривые дифференциальной емкости. Величины  $C$  округлялись с точностью до 0,1 или до 0,01 мкФ/см<sup>2</sup>, после чего

Рис. 3. Зависимость величины  $F'_{\Phi_0} = [\lg(q_1/zc) + 2F\Phi_0]/[2,3RT]$  от заряда специфически адсорбированных анионов при различных зарядах электрода (заряд в мккул/см<sup>2</sup> указан цифрами у прямых). Сплошные линии — теоретическая зависимость, отвечающая уравнению (7) при  $a = 6,4$ ;  $b = 0,51$ ;  $B = 0,175$ ; точки и пунктир — расчет, основанный на уравнении (2) при условии, что значения емкости заданы с точностью: 1 — 0,1; 2 — 0,01 мкФ/см<sup>2</sup> (по<sup>43</sup>)



кривые емкости обрабатывались по описанной выше методике<sup>32, 43</sup>. Таким образом, достигалась возможность объективного сравнения теоретически заданных значений параметров с полученными в результате обработки кривых дифференциальной емкости.

На рис. 3 в координатах  $F'_{\Phi_0}$  —  $q_1$ , где  $F'_{\Phi_0}$  — левая часть уравнения (7), приведены результаты, полученные для бинарного электролита<sup>43</sup>. Сплошными линиями показаны исходные зависимости, соответствующие

заданным параметрам  $a$ ,  $b$  и  $B$ , а точки получены путем обработки  $C$ ,  $E$ -кривых методом бинарного электролита. Точки 1 и 2 отражают результаты округления значений дифференциальной емкости с различной степенью точности. Видно, что независимо от точности округления значений емкости наблюдается весьма сильное отклонение «экспериментальных» точек от истинной прямой. И даже те точки, которые укладываются на прямые, дают прямые с другим наклоном и другой точкой пересечения с осью ординат. Иначе говоря, метод бинарного электролита может приводить к существенным ошибкам при определении параметров  $a$ ,  $b$  и  $B$ . Как показано в работе<sup>43</sup>, чтобы уменьшить ошибки метода бинарного электролита, необходимо в 1,5–2 раза увеличить число концентраций, для которых определяются кривые дифференциальной емкости. На рис. 4 приведены аналогичные данные для случая смешанного электролита<sup>32</sup>. Несмотря на то, что и здесь наблюдается выпадение точек, однако большая часть их практически ложится на теоретические прямые и экспериментально найденные параметры  $a$ ,  $b$  и  $B$  оказываются близкими к заданным.

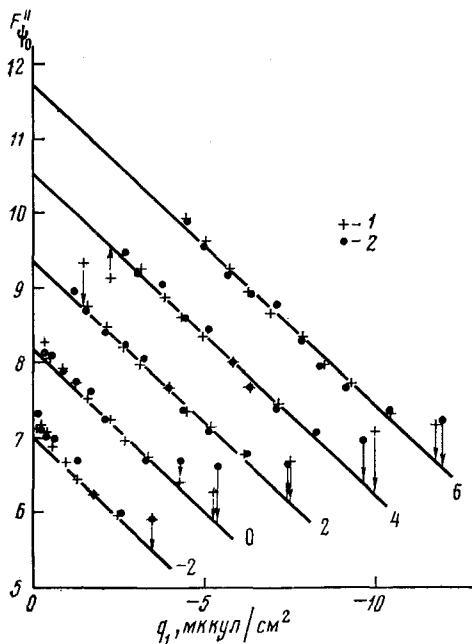


Рис. 4. Зависимость величины  $[ln(q_1/zmc) + zF\psi_0/RT] = F''\psi_0$  от заряда специфически адсорбированных анионов при различных зарядах электрода (заряд в  $\text{мккул}/\text{см}^2$  указан цифрами у прямых). Сплошные линии — теоретическая зависимость, отвечающая уравнению (8) при  $a=8,15$ ;  $b=0,59$ ;  $B=-0,2125$  и  $c=0,1$ ; точки — расчет методом смешанного электролита: 1 — на основе уравнения (5), 2 — уравнения (6) (по<sup>32</sup>)

В табл. 1 суммированы результаты оценки точности методов бинарного и смешанного электролитов. Видно, что при условии  $|q_1| > |q|$  более точные результаты по специфической адсорбции ионов также дает метод смешанного электролита. Поэтому, если выполняются условия данного метода, то его использование предпочтительнее. В этом отношении висмутовый электрод обладает важным преимуществом, которое заключается в том, что для Ві-электрода по сравнению со ртутным проще подобрать поверхностно-неактивный ион сравнения. Это обусловлено, во-первых, полупроводниковыми свойствами Ві-электрода, благодаря которым висмут проявляет меньшее сродство по отношению ко всем анионам, а, во-вторых, тем, что на висмуте сильнее адсорбируются молекулы ряда растворителей, содержащие атом кислорода<sup>13, 14</sup>. В то же время в случае ртути есть системы, для которых невозможно подобрать

ТАБЛИЦА 1  
Сопоставление заданных и рассчитанных параметров  $a$ ,  $b$  и  $B$

| Параметр                         | Метод бинарного электролита |         | Метод смешанного электролита |         |
|----------------------------------|-----------------------------|---------|------------------------------|---------|
|                                  | задано                      | найдено | задано                       | найдено |
| $a$ , $\text{см}^2/\text{мккул}$ | 6,400                       | 6,79    | 8,1500                       | 8,24    |
| $b$ , $\text{см}^2/\text{мккул}$ | 0,510                       | 0,59    | 0,5900                       | 0,61    |
| $B$ , $\text{см}^2/\text{мккул}$ | 0,175                       | 0,22    | 0,2125                       | 0,23    |

поверхностно-неактивный ион сравнения<sup>46</sup>. Таким образом, при количественном сопоставлении специфической адсорбции ионов из неводных растворителей в настоящее время следует отдать предпочтение данным, полученным на Вi-электроде.

### III. ЗАКОНОМЕРНОСТИ СПЕЦИФИЧЕСКОЙ АДСОРБЦИИ ИОНОВ НА ГРАНИЦЕ МЕТАЛЛ/НЕВОДНЫЙ РАСТВОР

Рассмотрим прежде всего некоторые экспериментальные данные. На рис. 5 приведены изотермы специфической адсорбции анионов  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  и  $\text{I}^-$  на границе ртуть/диметилсульфоксид (ДМСО) при  $q = +2 \text{ мккул}/\text{см}^2$ . Видно, что получаются характерные логарифмические изотермы, причем поверхностная активность анионов увеличивается в ряду  $\text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$  так же, как и в водных растворах. На рис. 6 приведены изотермы специфической адсорбции аниона  $\text{Br}^-$  из разных раствор-

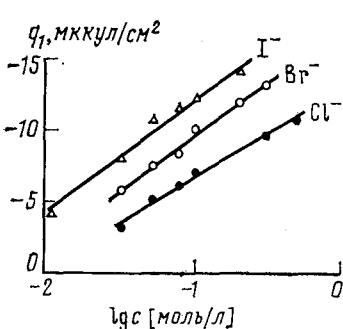


Рис. 5

Рис. 5. Изотермы специфической адсорбции анионов  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  и  $\text{I}^-$  на ртутном электроде при заряде  $+2 \text{ мккул}/\text{см}^2$  из бинарных растворов в ДМСО (по<sup>30</sup>)

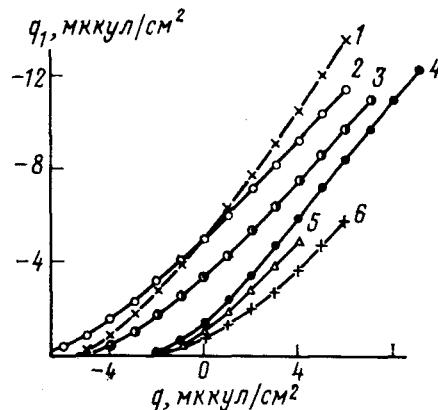


Рис. 7

Рис. 6. Изотермы специфической адсорбции анионов  $\text{Br}^-$  на незаряженной поверхности ртути из бинарных растворов в различных растворителях:  
1 — ДМСО<sup>103</sup>, 2 — вода<sup>104</sup>, 3 — ДМФА<sup>47</sup>

Рис. 7. Зависимость заряда специфически адсорбированных анионов  $\text{Br}^-$  от заряда Вi-электрода (при  $t=0,1$ ) для следующих растворителей: 1 — АН; 2 — ДМФА; 3 — ДМСО; 4 — этанол; 5 — метанол; 6 — вода (по<sup>14</sup>)

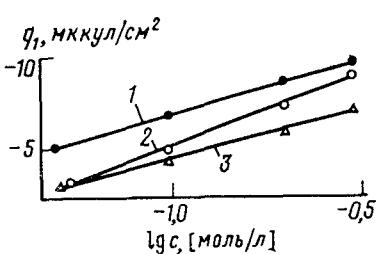


Рис. 6

рителей на незаряженной поверхности ртути. Видно, что поверхностная активность  $\text{Br}^-$  увеличивается при переходе от диметилформамида (ДМФА) к воде и далее к ДМСО, хотя различия не слишком велики. На рис. 7 приведены  $q_1, q$ -кривые для адсорбции анионов  $\text{Br}^-$  на Ви из шести различных растворителей. Легко видеть, что при достаточно больших значениях  $q > 0$  адсорбируемость анионов  $\text{Br}^-$  возрастает в ряду вода < метанол < этанол < ДМСО < ДМФА < ацетонитрил (АН).

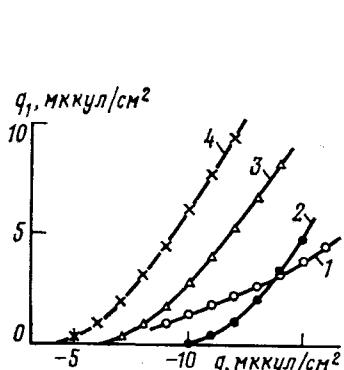


Рис. 8

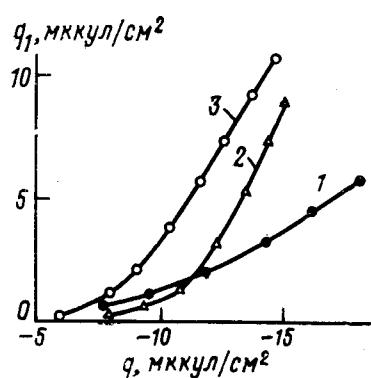


Рис. 9

Рис. 8. Зависимость заряда специфически адсорбированных катионов  $\text{Cs}^+$  от заряда Ви-электрода (при  $m=0,1$ ) для следующих растворителей: 1 — вода; 2 — ДМФА; 3 — метанол; 4 — этанол (по <sup>14</sup>)

Рис. 9. Зависимость заряда специфически адсорбированных катионов  $\text{Cs}^+$  от заряда Hg-электрода (при  $m=1$ ) для следующих растворителей: 1 — вода <sup>57</sup>; 2 — ДМФА <sup>105</sup>; 3 — метанол <sup>60</sup>

На рис. 8 и 9 представлены данные по специфической адсорбции катионов  $\text{Cs}^+$  на отрицательно заряженной поверхности висмута и ртути из различных растворителей. Как видно из сравнения рис. 8 и 9, на границе со ртутью поверхностная активность катионов  $\text{Cs}^+$  во всех растворителях оказывается выше, что отражает влияние природы металла. С другой стороны, на обоих металлах при самых отрицательных зарядах поверхности специфическая адсорбция  $\text{Cs}^+$  возрастает при переходе от воды к ДМФА и далее к метанолу и этанолу. Эти данные целесообразно сравнить с изменением емкости двойного слоя при переходе от соли натрия к соли цезия в различных растворителях. Сравнение рис. 9 и 10 показывает, что увеличение емкости качественно коррелирует с данными по специфической адсорбции катионов цезия на соответствующих границах раздела.

Возникает вопрос, какие факторы определяют энергию адсорбции ионов и характер зависимости этой энергии от природы металла, от природы растворителя, от заряда электрода и, наконец, от количества уже адсорбированных на электроде частиц. В общем случае при решении данного вопроса необходимо принимать во внимание следующие взаимодействия: металла с ионом, металла с растворителем, ионов с растворителем, адсорбированных ионов друг с другом, а также молекул растворителя друг с другом. Кроме того, необходимо учитывать, что на все эти взаимодействия оказывает влияние поле двойного электрического

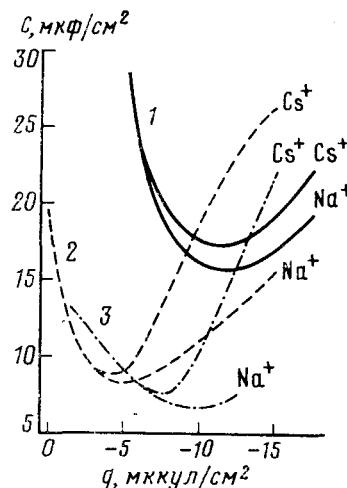
слоя. Таким образом, в целом можно ожидать весьма сложных закономерностей.

Рассмотрим более детально, какие факторы влияют на изменение адсорбируемости ионов при переходе от одного растворителя к другому. Поскольку специфическая адсорбция анионов ведет к вытеснению молекул растворителя, то процесс адсорбции можно рассматривать как реакцию замещения молекул растворителя ионами:



где  $S$  обозначает молекулу растворителя,  $A$  — специфически адсорбированный ион (анион), а  $n$  — среднее число молекул растворителя, которое вытесняется с поверхности одним ионом ( $n \neq 1$ ). Очевидно, что энергия адсорбции иона из данного растворителя  $\Delta G_{\text{адс}}^{(S)}$  будет тем больше, чем сильнее взаимодействие металла с данным ионом  $\Delta G_{M-A}$ ; тем меньше,

Рис. 10. Катодные участки кривых зависимости дифференциальной емкости от заряда электрода в 0,1 N растворах солей натрия и цезия на границах раздела:  
1 —  $Hg/H_2O$  (хлориды)<sup>57</sup>;  
2 —  $Hg/C_2H_5OH$  (хлориды);  
3 —  $Hg/DMF_A$  (перхлораты)<sup>44</sup>



чем сильнее взаимодействие металла с данным растворителем  $\Delta G_{M-S}$  (из-за вытеснения с поверхности молекул растворителя); тем меньше, чем сильнее взаимодействие иона с растворителем  $\Delta G_{A-S}$  (так как частично рвутся связи между ионом и молекулами растворителя) и тем больше, чем сильнее взаимодействие молекул растворителя друг с другом  $\Delta G_{S-S}$  (благодаря взаимодействию вытесненных молекул растворителя друг с другом в объеме раствора). Таким образом, для энергии адсорбции иона  $A$  из растворителя  $S_1$  в соответствии с уравнением (12) можно записать

$$\Delta G_{\text{адс}}^{(S_1)} = \Delta G_{M-A} - n_1 \Delta G_{M-S_1} - \Delta G_{A-S_1} + n_1 \Delta G_{S_1-S_1}. \quad (13a)$$

Аналогичное соотношение можно записать и для растворителя  $S_2$ , если предположить, что величина  $\Delta G_{M-A}$  не зависит от природы растворителя:

$$\Delta G_{\text{адс}}^{(S_2)} = \Delta G_{M-A} - n_2 \Delta G_{M-S_2} - \Delta G_{A-S_2} + n_2 \Delta G_{S_2-S_2} \quad (13b)$$

Будем характеризовать величину  $\Delta G_{M-S}$  работой адгезии, отнесенной к предельной адсорбции растворителя  $\Gamma_\infty^{(S)}$ <sup>4, 5</sup>, тогда согласно уравнению Дюпре

$$\Delta G_{M-S} = (\sigma_M + \sigma_S - \sigma_{MS}) / \Gamma_\infty^{(S)}, \quad (14)$$

где  $\sigma_M$  — поверхностное натяжение (обратимая поверхностная работа

металла  $M$ );  $\sigma_s$  — поверхностное натяжение растворителя  $S$  и  $m\sigma_S$  — пограничное натяжение (обратимая поверхностная работа) границы раздела  $M/S$ . Если в соответствии с<sup>4,5</sup> характеризовать величину  $\Delta G_{S-S}$  половиной работы когезии, также отнесенной к  $\Gamma_\infty^{(S)}$ , то

$$\Delta G_{S-S} = \sigma_S/\Gamma_\infty^{(S)}. \quad (15)$$

Вычитая уравнение (13б) из (13а) и учитывая соотношения (14) и (15), получаем

$$\Delta (\Delta G_{\text{адс}})^{(S_1-S_2)} = (\Delta G_{A-S_2} - \Delta G_{A-S_1}) + n_2 (\sigma_M - m\sigma_{S_2})/\Gamma_\infty^{(S_2)} - n_1 (\sigma_M - m\sigma_{S_1})/\Gamma_\infty^{(S_1)}. \quad (16)$$

Но поскольку  $\Gamma_\infty^{(S_1)}/n_1 = \Gamma_\infty^{(S_2)}/n_2 = \Gamma_\infty^{(A)}$ , где  $\Gamma_\infty^{(A)}$  — предельная адсорбция аниона  $A$ , то уравнение (16) упрощается до

$$\Delta (\Delta G_{\text{адс}})^{(S_1-S_2)} = (\Delta G_{A-S_2} - \Delta G_{A-S_1}) + (m\sigma_{S_1} - m\sigma_{S_2})/\Gamma_\infty^{(A)}. \quad (17)$$

Таким образом, в рамках сделанных допущений изменение энергии адсорбции иона при переходе от одного растворителя к другому определяется двумя факторами: разностью энергий сольватации и разностью пограничных натяжений металла в двух растворителях, отнесенными к предельному заполнению адсорбатом. Этот вывод был сделан ранее<sup>47</sup> для случая перехода от воды к ДМФА, причем при выводе предполагалось равенство площадей, приходящихся на ион и молекулу растворителя, т. е.  $n_1 = n_2 = 1$ . Приведенный выше вывод не зависит от указанного допущения. Данное обстоятельство дает больше оснований использовать уравнение (17) для рассмотрения влияния растворителя на энергию адсорбции ионов.

Рассмотрим вначале фактор изменения пограничного натяжения. На рис. 11 приведены электрокапиллярные кривые ртутного электрода для растворов некоторых солей в воде, метаноле, этаноле, формамиде и ДМФА. Видно, что  $\sigma$ ,  $E$ -кривая для воды при небольших зарядах поверхности лежит существенно выше, чем для других растворителей. Таким образом, если рассматривать только второй фактор, то анионы должны были бы лучше адсорбироваться из водных растворов, чем из неводных. Как следует из рис. 6 и 7, этот вывод, как правило, не согласуется с экспериментальными данными, что указывает на определяющую роль энергии сольватации ионов.

Этот результат нетрудно понять, если учесть, что изменение энергии сольватации анионов при переходе от воды к различным полярным растворителям обычно составляет от 2 до 12 ккал/моль<sup>48</sup>. В то же время, полагая  $\Gamma_\infty^{(A)} \approx 5 \cdot 10^{-10}$  моль/см<sup>2</sup> и учитывая данные рис. 11, согласно которым  $(n_g \sigma_{H_2O} - n_g \sigma_S) \leq 40$  дин/см, приходим к выводу, что величина  $(n_g \sigma_{H_2O} - n_g \sigma_S)/\Gamma_\infty^{(A)}$  не превышает 1,9 ккал/моль. Если же рассматривать адсорбцию катионов, которая проявляется в области больших отрицательных зарядов, где пограничное натяжение в разных растворителях имеет близкие значения, то второй фактор в первом приближении вообще можно не учитывать. В данном случае адсорбция должна определяться только разностью энергий сольватации.

Рассмотрим, чем определяется энергия сольватации ионов, а также ее изменение при переходе от одного растворителя к другому. Подавляющую часть ( $\geq 80\%$ ) полной энергии сольватации при переходе иона из газовой фазы в растворитель составляет борновский член, т. е. выигрыш в энергии, обусловленный чисто электростатическим взаимодействием заряженной частицы со средой, диэлектрическая проницаемость

которой существенно больше единицы<sup>49</sup>. Однако нас интересует не полная энергия сольватации, а их разность при переходе от одного растворителя к другому. В этой разности борновский член составляет весьма малую долю. В самом деле, из хорошо известной формулы Борна для энергии сольватации<sup>50</sup> следует, что относительное изменение указанной величины при переходе от растворителя с диэлектрической постоянной  $\epsilon_1$  к растворителю с диэлектрической постоянной  $\epsilon_2$  составляет  $(1/\epsilon_2 - 1/\epsilon_1) \cdot 100\%$ , т. е. меньше 4%, если диэлектрические проницаемости растворителей больше 25.

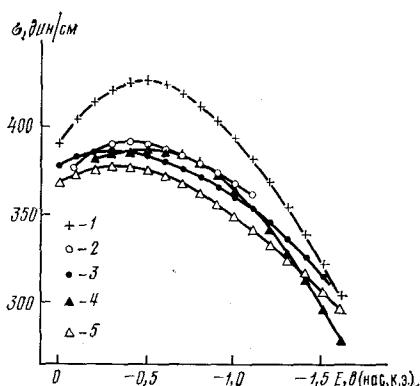


Рис. 11

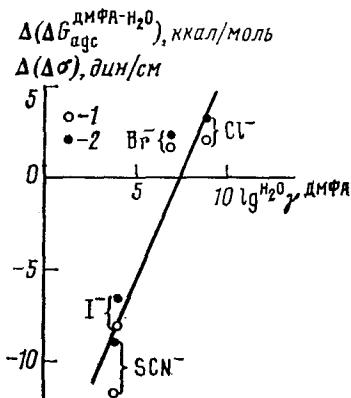


Рис. 12

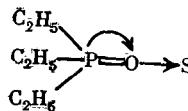
Рис. 11. Электрокапиллярные кривые ртутного электрода для 0,1 N растворов: 1 —  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  в воде<sup>18</sup>; 2 —  $\text{NaCl}$  в метаноле<sup>2</sup>; 3 —  $\text{NaClO}_4$  в этаноле<sup>2</sup>; 4 —  $\text{KF}$  в формамиде<sup>9</sup> и 5 —  $\text{NaClO}_4$  в ДМФА<sup>44</sup>

Рис. 12. Зависимость изменения поверхностной активности анионов  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$  и  $\text{SCN}^-$  при переходе от воды к ДМФА от коэффициента распределения ионов между этими двумя растворителями. Поверхностная активность анионов на ртутном электроде характеризуется: 1 — энергией адсорбции при нулевом заряде при  $\Gamma \rightarrow 0$ ; 2 — снижением пограничного натяжения в максимуме электрокапиллярной кривой при  $c=0,1 \text{ M}$

Таким образом, при переходе от одного полярного растворителя к другому существенное влияние на изменение энергии сольватации оказывает не борновский член, а другие факторы. Сюда относится, во-первых, образование водородных связей с анионами в протонных растворителях, влияние которого должно проявиться при переходе к аprotонному растворителю, где этого фактора нет. Во-вторых, необходимо учитывать различное влияние иона на структуру растворителя, благодаря чему могут возникнуть энергетические эффекты, дающие вклад в разность энергий сольватации иона в двух различных растворителях. Наконец, наибольшее значение имеет донорно-акцепторное взаимодействие между ионом и молекулой растворителя.

Донорно-акцепторное взаимодействие с учетом образования водородных связей до недавнего времени характеризовали донорным числом  $-DN$ . Донорное число по Гуттману<sup>48, 51</sup> определяется энталпийей реакции взаимодействия молекул растворителя с  $\text{SbCl}_5$  (т. е. реакции  $\text{S} + \text{SbCl}_5 = \text{S}\cdot\text{SbCl}_5$ ), в которой растворитель  $\text{S}$  является донором, а  $\text{SbCl}_5$  — акцептором электронов; так что  $DN \equiv -\Delta H_{\text{S} \rightarrow \text{SbCl}_5}$ . Однако при изучении специфической адсорбции ионов из неводных растворителей основной экспериментальный материал составляют данные по адсорбции

анионов, которые сами являются донорами электронов. Поэтому донорное число не очень удобно для сравнения адсорбции анионов и более целесообразно использовать акцепторное число  $AN$ , недавно введенное Гуттманом и сотр.<sup>52, 53</sup>. При определении акцепторного числа рассматривают взаимодействие молекул растворителя с триэтилфосфиноксидом, который является донором электронов. Благодаря донорно-акцепторному взаимодействию типа



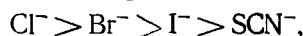
в спектре ЯМР наблюдается химический сдвиг сигнала  $^{31}\text{P}$ ; предполагается, что  $AN$  пропорционально  $\delta^{31}\text{P}$ . Нормировка акцепторного числа проводится из условия, что химический сдвиг  $\delta^{31}\text{P}$  для реакции  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{PO} + \text{SbCl}_5$  в гексане соответствует  $AN=0$ , а для той же реакции в дихлорэтане  $AN=100$ .

Как отмечает Гуттман<sup>52</sup>, наблюдается хорошая корреляция между акцепторным числом и энергией переноса иона хлора из ацетонитрила в двенадцать различных растворителей. Это дает основание для того, чтобы изменение энергии сольватации определенного иона при переходе от одного растворителя к другому характеризовать величиной акцепторного числа. Правда, кроме свойств растворителя, донорно-акцепторное взаимодействие характеризуется также и самим ионом, т. е. величиной его заряда и структурой электронной оболочки<sup>48, 49</sup>. Поэтому изменение энергии сольватации различных ионов при переходе от одного растворителя к другому не одинаково, а, следовательно, не одинаково и соответствующее изменение энергии адсорбции этих ионов.

Изменение энергий сольватации данного типа ионов при переходе от одного растворителя к другому удобно характеризовать коэффициентом распределения этих ионов между двумя растворителями. На рис. 12 представлено изменение энергии адсорбции различных анионов на незаряженной поверхности ртути при переходе от воды к ДМФА в зависимости от логарифма коэффициента распределения ионов между двумя указанными растворителями. Эти данные свидетельствуют о хорошей корреляции между изменением энергии сольватации и изменением энергии адсорбции при условии  $m\sigma_{S_1} = m\sigma_{S_2} = \text{const}$ . Как видно из рис. 12, вместо величины  $\Delta(\Delta G_{\text{адс}})_{(\text{ДМФА}-\text{H}_2\text{O})}$  по оси ординат можно откладывать также изменение снижения пограничного натяжения  $\Delta(\Delta\sigma)$ , которое вызывает данный ион в максимуме электрокапиллярной кривой. При соответствующем подборе масштаба по оси ординат можно получить практическую ту же зависимость от  $\lg^{S_1} \gamma^{S_2}$ .

К сожалению, коэффициенты распределения получены не для всех ионов и далеко не для всех растворителей. Поэтому более общую корреляцию следует искать между энергией адсорбции иона на данном электроде при  $q=0$  и величиной  $AN$  растворителя. Если потенциал внешней плоскости Гельмгольца  $\phi_0$  сравнительно мало изменяется в условиях  $q=0$  при переходе от одного растворителя к другому, то член  $zF\phi_0/RT$  в уравнениях (7) или (8) можно ввести в величину параметра  $a_b = a + zF\phi_0/RT$  и величиной  $a_b$  характеризовать интересующую нас энергию адсорбции иона. На рис. 13 представлены значения параметра  $a_b$  для адсорбции на висмутовом электроде ряда ионов из различных растворителей в зависимости от их акцепторного числа. Как видно из рисунка, наблюдается хорошая корреляция между изменением адсорби-

руемости ионов на висмуте и акцепторным числом растворителя, причем разница в адсорбируемости при переходе от  $H_2O$  к ДМФА наибольшая для анионов  $Cl^-$  и уменьшается в ряду



что отражает влияние природы иона. В самом деле, небольшой анион  $Cl^-$  сильно сольватируется в водном растворе за счет образования водородных связей и плохо — в аprotонных растворителях. По мере роста размеров ионов увеличивается их поляризуемость в диполярных аprotонных растворителях, что приводит к компенсации сольватационных эффектов при переходе от воды к ДМФА. Для большого аниона  $SCN^-$  эта компенсация оказывается практически полной (см. рис. 13).

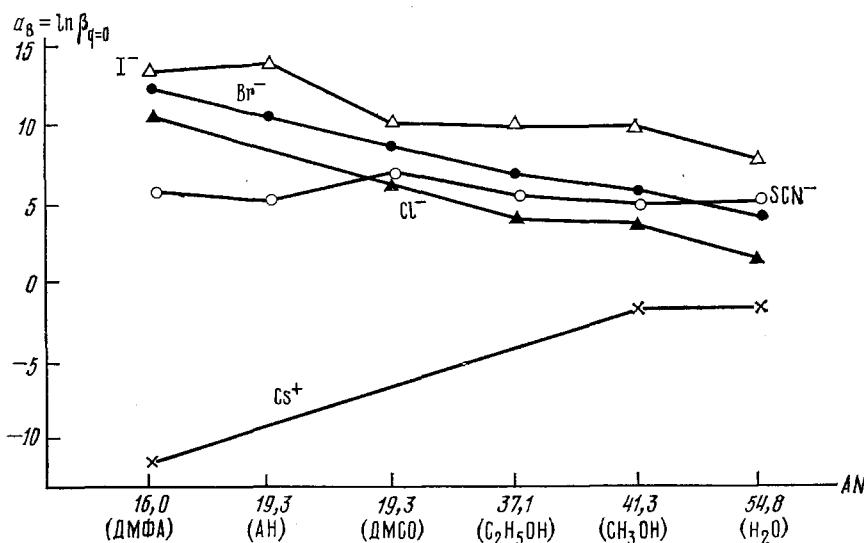


Рис. 13. Зависимости адсорбции различных ионов на незаряженной поверхности висмута от акцепторного числа ( $AN$ ) растворителя. (Величины  $a_B$  взяты из <sup>14</sup>, а значения  $AN$  — из <sup>52</sup>)

Для анионов, как и следовало ожидать, уменьшение акцепторного числа приводит к росту адсорбируемости. Для катионов  $Cs^+$ , как видно из рис. 13, наблюдается обратная зависимость, т. е. энергия адсорбции уменьшается при переходе от  $H_2O$  к ДМФА. Поскольку для катионов уменьшение акцепторного числа должно приводить к увеличению энергии сольватации, то этот результат также является вполне логичным. Однако, если мы сравним изменение адсорбируемости катионов при нулевом заряде и те данные, которые приводились выше для больших отрицательных зарядов (см. рис. 8—10), то, на первый взгляд, здесь возникает противоречие: данные на незаряженной поверхности согласуются с изменением акцепторного числа, а данные при больших отрицательных зарядах выпадают из этой закономерности. Отмеченное кажущееся противоречие обусловлено тем, что энергия адсорбции зависит от заряда электрода в соответствии с формулой (9), где параметр  $b$  связан со строением двойного электрического слоя.

Если воспользоваться простой моделью Грэма — Парсонса <sup>54, 55</sup>, то для параметра  $b$  получается следующее выражение (см. <sup>38</sup>)

$$b = -zF/RTK_{12}, \quad (18)$$

ТАБЛИЦА 2

Энергии адсорбции  $\text{Cs}^+$  и параметры двойного слоя на границах раздела  $\text{Bi}/\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Bi}/\text{CH}_3\text{OH}$  при  $q \leq 0$

| Граница раздела                  | $a = (\ln \beta)_{q=0}$ | $K_{12}$ ,<br>мкф/см <sup>2</sup> | $b$ ,<br>см <sup>2</sup> /мккул | $(\ln \beta)_q = -15$ |
|----------------------------------|-------------------------|-----------------------------------|---------------------------------|-----------------------|
| $\text{Bi}/\text{H}_2\text{O}$   | -1,4                    | 93                                | -0,42                           | 4,9                   |
| $\text{Bi}/\text{CH}_3\text{OH}$ | -1,6                    | 46                                | -0,85                           | 11,2                  |

где  $K_{12}$  — интегральная емкость пространства между внешней и внутренней плоскостями Гельмгольца. При переходе от  $\text{H}_2\text{O}$  к органическому растворителю происходит раздвижение обкладок двойного слоя и  $K_{12}$  уменьшается, а коэффициент  $b$  растет. Поэтому при больших отрицательных зарядах адсорбируемость катионов в органическом растворителе может оказаться больше, чем в  $\text{H}_2\text{O}$ , несмотря на меньшую величину параметра  $a$ . Таблица 2 иллюстрирует этот вывод на примере адсорбции катионов  $\text{Cs}^+$  на границах раздела  $\text{Bi}/\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Bi}/\text{CH}_3\text{OH}$ .

Таким образом, с учетом влияния электрического поля на энергию адсорбции ионов изменение последней при переходе от одного растворителя к другому, кроме факторов, входящих в уравнение (17), в значительной мере определяется также соотношением геометрических размеров молекул этих растворителей.

Следует отметить, что геометрические соотношения характеризуют не только изменение энергии адсорбции, но и отталкивательное взаимодействие между специфически адсорбированными ионами, находящимися на внутренней плоскости Гельмгольца. В самом деле, к внешней плоскости Гельмгольца подходят противоионы, которые частично экранируют это отталкивательное взаимодействие, причем чем ближе расположены внутренняя и внешняя плоскости Гельмгольца, тем сильнее проявляется эффект экранирования и тем слабее оказывается отталкивание между специфически адсорбированными ионами. Поскольку молекулы неводных растворителей больше молекул воды, то в них следует ожидать большего отталкивания<sup>56</sup>. Этот вывод подтверждается для большого числа систем<sup>13, 14</sup>, что видно из рис. 14, на котором отложены вириальные коэффициенты  $B$ , которые характеризуют отталкивательное взаимодействие для адсорбции анионов и катионов на Bi-электроде из ряда растворителей в зависимости от величины  $(x_2 - x_1)/x_2$ , где  $x_1$  и  $x_2$  — расстояние от поверхности электрода соответственно до внутренней и внешней плоскостей Гельмгольца. Поскольку параметр  $B$  характеризует зависимость энергии адсорбции от количества уже адсорбированных частиц, то отмеченная зависимость величины  $B$  от отношения  $(x_2 - x_1)/x_2$  иллюстрирует один из аспектов влияния природы растворителя на энергию адсорбции ионов.

Итак, можно констатировать существование довольно сложной связи между энергией специфической адсорбции ионов и природой растворителя, которая определяется взаимодействием растворителя с поверхностью электрода, эффектами сольватации ионов и геометрическими размерами молекул растворителя.

#### IV. НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ МОДЕЛЬНОГО СТРОЕНИЯ ДВОЙНОГО СЛОЯ В НЕВОДНЫХ РАСТВОРАХ

В начале обзора мы отмечали, что для описания адсорбции ионов наиболее обоснованной является изотерма, учитывающая буферное действие диффузного двойного слоя (см. уравнения (7) и (8)). Это можно

проиллюстрировать на примере адсорбции катионов цезия на границе  $Hg/H_2O^{58, 57}$ . Так, если не принимать во внимание диффузный слой, то изотермы адсорбции в координатах  $\ln(q_1/zmc) — q_1$  также дают прямые (рис. 15). Однако для систем с различной ионной силой данные прямые не совпадают, и, следовательно, величина свободной энергии адсорбции при  $q_1 \rightarrow 0$  оказывается зависящей от концентрации раствора. Это лишь физического смысла, поскольку для каждого заряда имеется только одно значение энергии адсорбции, которое определяет данную систему. Если же в соответствии с уравнением (8) ввести поправку на диффузный слой, то экспериментальные точки для систем с различной ионной силой укладываются на одну прямую и получается единственное значение величины свободной энергии адсорбции для каждого значения заряда (рис. 16). Аналогичные результаты получены при адсорбции катионов  $K^+$  и  $Rb^+$  на границе раздела  $Bi/CH_3OH$  и  $Bi/C_2H_5OH^{58}$ .

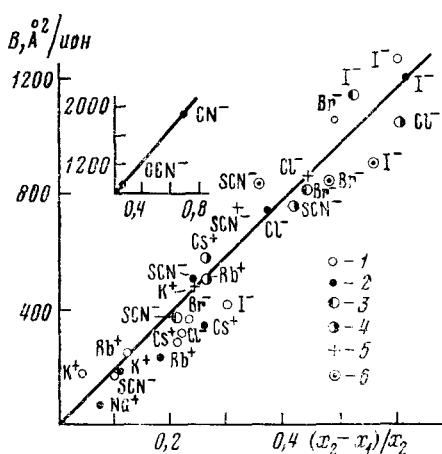


Рис. 14

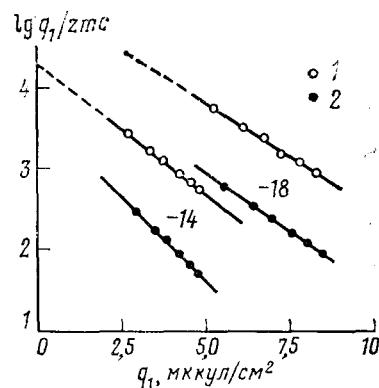


Рис. 15

Рис. 14. Зависимость второго вириального коэффициента от отношения  $(x_2 - x_1)/x_2$  для адсорбции различных ионов на поверхности Bi-электрода из следующих растворителей: 1 — вода; 2 — метанол; 3 — АН; 4 — ДМФА; 5 — этанол; 6 — ДМСО (по 14).

Рис. 15. Зависимость величины  $\lg(q_1/zmc)$  от заряда специфически адсорбированных катионов  $Cs^+$  в системе  $mCsCl + (1-m)cLiCl$  на границе  $Hg/H_2O$ : 1 —  $c=0,01 M$ ; 2 —  $c=0,1 M$ . Цифры у прямых указывают заряд электрода в  $\text{мккул}/\text{см}^2$  (по 57).

Однако в неводных растворителях нередко возникают осложнения, связанные со втягиванием противоионов в плотную часть двойного слоя. Этому процессу благоприятствует меньшее, чем в воде, различие в диэлектрических проницаемостях плотной и диффузной частей двойного слоя, в результате чего ионные пары могут образовываться не только в объеме, но и внутри плотной части двойного слоя. Эффект втягивания противоионов в плотную часть двойного слоя можно проиллюстрировать на примере адсорбции ионов  $Cl^-$  на Bi-электроде из этилового спирта<sup>59</sup>. На рис. 17 приведены результаты обработки экспериментальных данных с помощью уравнения изотермы (8). Отметим, что, если не вводить поправки на диффузный слой, то в координатах  $\ln(q_1/zmc) — q_1$  получаются прямые, но они не совпадают для разных концентраций и, следовательно, приводят к неодинаковым величинам энергии адсорбции

при  $q_1 \rightarrow 0$ . Если же ввести поправку на диффузный слой, то, как видно из рис. 17, энергия адсорбции при  $q_1 \rightarrow 0$  не зависит от ионной силы раствора, но наблюдаются существенные отклонения от линейной зависимости.

Такие отклонения от линейной зависимости можно объяснить тем, что специфически адсорбированные анионы  $\text{Cl}^-$  втягивают в плотный слой противоионы (в данном случае катионы  $\text{Li}^+$ ). В самом деле, при вычислении потенциала внешней плоскости Гельмгольца  $\psi_0$ , который

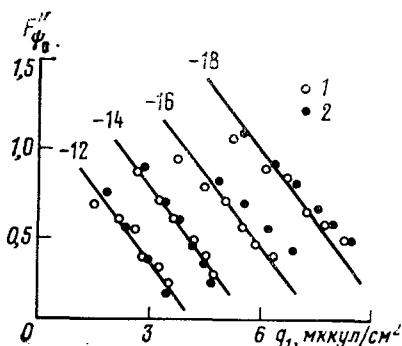


Рис. 16

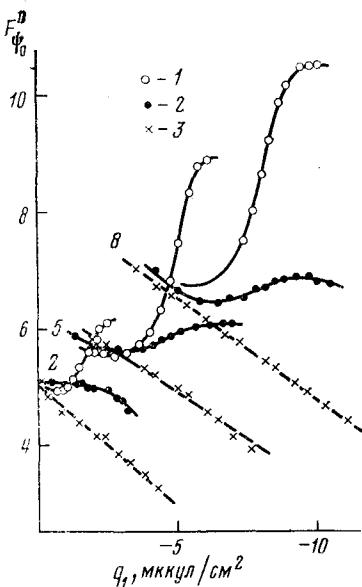


Рис. 17

Рис. 16. Зависимость величины  $[\lg(q_1/zmc) + zF\psi_0/2,3RT] = F''\psi_0$  от заряда специфически адсорбированных катионов  $\text{Cs}^+$  для системы  $mc\text{CsCl} + (1-m)c\text{LiCl}$  (по <sup>38</sup>)

Рис. 17. Зависимость величины  $[\ln(q_1/zmc) + zF\psi_0/RT] = F''\psi_0$  от заряда специфически адсорбированных анионов  $\text{Cl}^-$  в системе  $mc\text{LiCl} + (1-m)c\text{LiClO}_4$  на границе  $\text{Bi}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ;  $c$ : 1 — 0,01; 2 — 0,1; 3 — 0,5 M. Цифры у кривых указывают заряд электрода в  $\text{мккул/см}^2$  (по <sup>59</sup>)

входит в уравнение (8), предполагалось, что  $q_1^+ = 0$ , т. е. катионы  $\text{Li}^+$  в плотный слой не втягиваются; здесь и была допущена ошибка. Предположим теперь, что уравнение (8) правильно описывает исследуемую систему, а отклонение от линейной зависимости связано со втягиванием катионов  $\text{Li}^+$  в плотный слой. Тогда по величине этого отклонения можно рассчитать истинное значение потенциала внешней плоскости Гельмгольца и из него вычислить величину  $q_1^+$ . На рис. 18 приведено количество катионов, рассчитанное по такому способу в зависимости от количества специфически адсорбированных анионов. Видно, что для разных зарядов электрода получаются точки, которые попадают на одну общую зависимость, т. е. существует определенное стехиометрическое соотношение между величиной втянутых катионов и специфически адсорбированных анионов. Это обстоятельство доказывает правильность сделанного выше допущения о связи между отклонениями от линейности

зависимости  $[\ln(q_1/zmc) + zF\psi_0/RT]$  от  $q_1^-$  и втягиванием противоионов в плотную часть двойного электрического слоя. В самом деле, это допущение исходит из концепции образования ионных пар в плотном слое, а образование ионных пар требует определенной стехиометрии катионов и анионов.

Есть и другое доказательство правильности сделанного предположения. Оно основано на расчете общего поверхностного избытка анионов  $\Gamma_-$  в двойном слое. Величину  $\Gamma_-$  можно определить, во-первых, суммируя заряд специфически адсорбированных анионов  $q_1^-$  с зарядом  $q_2^+$ ,

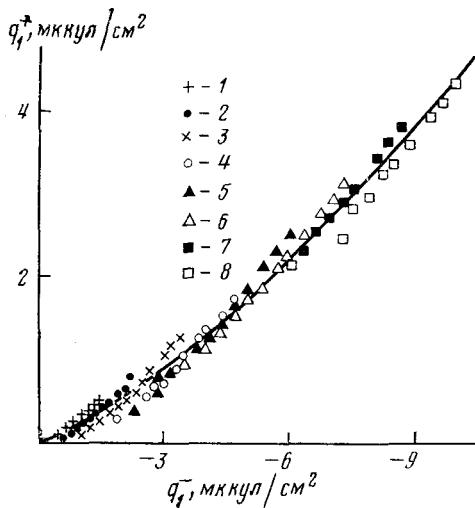


Рис. 18

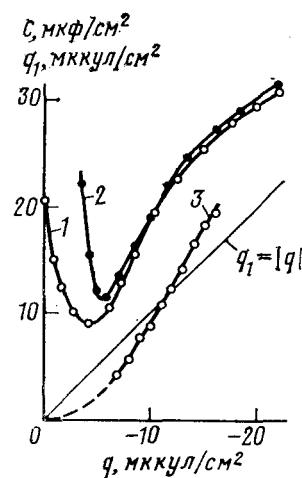


Рис. 19

Рис. 18. Зависимость заряда втянутых в плотный слой катионов  $\text{Li}^+$  от заряда специфически адсорбированных анионов  $\text{Cl}^-$  в системе  $m\text{cLiCl} + (1-m)\text{cLiClO}_4$  на границе  $\text{Bi}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  при  $c=0,01 \text{ M}$ . Цифры указывают заряд в  $\text{мккул}/\text{см}^2$ , к которому относятся данной вида точки (по <sup>59</sup>)

Рис. 19. Дифференциальная емкость ртутного электрода в  $0,1 \text{ N}$  метанольных растворах  $\text{CsCl}$  (1) и  $\text{CsI}$  (2), а также заряд специфически адсорбированных катионов  $\text{Cs}^+$  в этих же системах (3) в зависимости от заряда электрода

приходящимся на долю анионов в диффузном слое. В свою очередь величину  $q_2^+$  можно рассчитать, допуская, что втягивания катионов не наблюдается ( $q_1^+=0$ ), или учитывая найденные выше величины  $q_1^+$ , которые приведены на рис. 18. Во-вторых, общий поверхностный избыток  $\Gamma_-$  можно рассчитать независимым методом бинарного электролита. Сравнение полученных результатов показывает<sup>59</sup>, что значительно лучшее согласие рассчитанных указанными двумя способами  $\Gamma_-$ ,  $q$ -кривых наблюдается в том случае, когда учитывается втягивание катионов в плотную часть двойного слоя.

Аналогичного вида искажения зависимости величины  $F''_{\Phi_0} = [\ln(q_1/zmc) + zF\psi_0/RT]$  от заряда специфической адсорбции наблюдается и в других системах, в частности, при адсорбции катионов  $\text{Cs}^+$  на границе  $\text{Hg}/\text{CH}_3\text{OH}$ <sup>60</sup>. Здесь так же, как и при адсорбции ионов  $\text{Cl}^-$  на границе  $\text{Bi}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , наблюдается эффект перезарядки поверхности, и, следовательно можно предположить, что отклонения связаны со втягиванием анионов в плотную часть двойного слоя. Но при этом следовало бы ожидать, что втянутые специфически адсорбированными катионами

цезия анионы иода вызовут значительно большее возрастание емкости двойного слоя, чем анионы хлора. Как видно из рис. 19, указанного эффекта не наблюдается: в области больших отрицательных зарядов экспериментальные  $C$ ,  $E$ -кривые в 0,1 M метанольных растворах CsCl и CsI практически совпадают.

Таким образом, приходится допустить одну из двух возможностей: либо специфически адсорбированные на границе Hg/CH<sub>3</sub>OH катионы Cs<sup>+</sup> не втягивают в плотный слой анионы, и следовательно, нужно искать новое объяснение отклонений от линейности для зависимости  $F_\psi$  от  $q_1$ ; либо втянутые в плотный слой анионы I<sup>-</sup> или Cl<sup>-</sup> практически не влияют на емкость двойного слоя. Обычно адсорбция анионов (Cl<sup>-</sup> или I<sup>-</sup>) приводит к резкому возрастанию емкости, когда эти анионы близко подходят к поверхности, а катионы находятся на внешней плоскости или частично втягиваются в плотный слой. При большом отрицательном заряде поверхности катионы цезия, по-видимому, ближе расположены к поверхности, нежели втянутые в плотный слой анионы. Если обычное увеличение емкости в присутствии анионов иода связать с частичным переносом заряда при адсорбции<sup>61, 62</sup>, то в катодной области, где частичного переноса заряда при адсорбции иода, вероятно, не происходит, от втягивания в плотный слой анионов I<sup>-</sup> можно ожидать весьма небольшое изменение емкости. Однако критерием при выборе одной из двух указанных выше альтернатив могут служить только прямые электрокапиллярные измерения. В настоящее время этот вопрос остается открытым.

Втягивание противоионов в плотную часть двойного электрического слоя не может не привести к усложнению модели двойного слоя, поскольку плоскость локализации противоионов в общем случае не совпадает с плоскостью локализации специфически адсорбированных ионов. Следовательно, необходимо вводить две внутренние плоскости Гельмгольца: для катионов и анионов, которые удалены от поверхности электрода на расстояниях  $x_1^+$  и  $x_1^-$  соответственно. Такого типа модель двойного электрического слоя рассматривалась в работах<sup>63, 64</sup>. При аддитивном сложении скачков потенциала, создаваемых зарядами  $q$ ,  $q_1^+$  и  $q_1^-$ , для общего падения потенциала в плотном слое  $\psi_u$  получается выражение<sup>63, 64</sup>

$$\psi_u = q/K_{02} + q_1^+/K_{1+2} + q_1^-/K_{1-2}, \quad (19)$$

где  $K_{02}$  — интегральная емкость всего плотного слоя (от  $x=0$  до  $x=x_2$ );  $K_{1+2}$  и  $K_{1-2}$  — интегральные емкости пространства между внешней плоскостью Гельмгольца ( $x=x_2$ ) и плоскостями  $x=x_1^+$  и  $x=x_1^-$  соответственно.

Предположим, что специфически адсорбируются катионы (например, катионы Cs<sup>+</sup><sup>64</sup>), а заряд  $q_1^-$  обусловлен втянутыми противоионами. В этих условиях  $q_1^+ > |q_1^-|$  (например, по данным<sup>64</sup>  $|q_1^-|/q_1^+ = 0,27$ ), а  $x_1^+ < x_1^-$ , так что

$$K_{1-2} = \frac{\epsilon}{4\pi(x_2 - x_1^-)} > K_{1+2} = \frac{\epsilon}{4\pi(x_2 - x_1^+)}$$

Следовательно, уравнение (19) можно переписать в виде

$$\psi_u = \frac{q}{K_{02}} + \frac{q_1^+}{K_{1+2}} (1 - \alpha_+), \quad (20)$$

где величина  $\alpha_+ = K_{1+2}/|q_1^-|/K_{1-2}q_1^+$  существенно меньше единицы. Ана-

логичная формула получается и при специфической адсорбции анионов:

$$\psi_u = \frac{q}{K_{02}} + \frac{q_1^-}{K_{1-2}} (1 - \alpha_-), \quad (21)$$

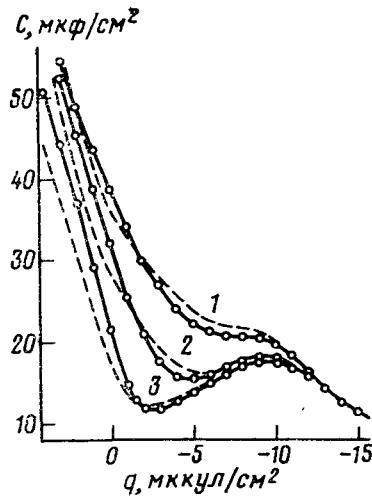
где величина  $\alpha_- = K_{1-2} q_1^+ / K_{1+2} |q_1^-|$  также существенно меньше единицы, поскольку в этих условиях, наоборот,  $q_1^+ < |q_1^-|$ , а  $K_{1-2} < K_{1+2}$ .

Таким образом, в первом приближении вместо уравнения (19) можно записать более простое соотношение модели Грэма — Парсонса<sup>54</sup>:

$$\psi_u = q/K_{02} + q_1/K_{12}. \quad (22)$$

При специфической адсорбции катионов здесь  $q_1 = q_2^+$  и  $K_{12} = K_{1+2} / (1 - \alpha_+)$ , а при специфической адсорбции анионов  $q_1 = q_1^-$  и  $K_{12} = K_{1-2} / (1 - \alpha_-)$ . Отсюда следует, что величина  $K_{12}$ , определенная по модели Грэма — Парсонса<sup>54</sup> в условиях, когда в действительности имеет место втягивание в плотный слой противоионов, дает значение некоторой эффективной емкости, несколько завышенное по сравнению с истинной емкостью  $K_{1+2}$  или  $K_{1-2}$ . Поэтому формально простая модель Грэма — Парсонса может удовлетворительно описывать системы, в которых специфическая адсорбция ионов сопровождается втягиванием противоионов в плотную часть двойного слоя.

Рис. 20. Кривые дифференциальной емкости ртутного электрода в N-метилформамидных растворах КBr следующих концентраций: 1 — 0,74; 2 — 0,1; 3 — 0,05 M. Сплошные линии — экспериментальные данные; пунктир — расчет по уравнению (11) при  $a = 6,39$ ;  $b = 0,72 \text{ см}^2/\text{мккул}$  и  $B = 0,144 \text{ см}^2/\text{мккул}$  (по<sup>65</sup>)



В качестве примера на рис. 20 приведено сопоставление полученных экспериментально и рассчитанных по уравнению (11)  $C$ ,  $q$ -кривых в условиях специфической адсорбции анионов Br<sup>-</sup> на границе ртуть/N-метилформамид (НМФ)<sup>65</sup>. Как отмечалось выше, уравнение (11) выведено в<sup>43</sup> на основе модели Грэма — Парсонса. Следовательно, хорошее согласие между расчетом по этому уравнению и опытом (рис. 20) указывает на формальную применимость модели Грэма — Парсонса к системе Hg/раствор КBr в НМФ. С другой стороны, в исследуемой системе не исключено втягивание катионов K<sup>+</sup> в плотную часть двойного слоя специфически адсорбированными анионами Br<sup>-</sup>. Иными словами, согласие экспериментальных данных с моделью Грэма — Парсонса в общем случае не может служить критерием отсутствия втягивания противоионов в плотную часть двойного слоя. Установление этого явления требует более детального анализа<sup>59</sup>.

## V. ФОРМА КРИВЫХ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЙ ЕМКОСТИ И РАСПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЕКУЛ РАСТВОРИТЕЛЯ В ПЛОТНОМ СЛОЕ ПРИ ОТСУСТВИИ СПЕЦИФИЧЕСКОЙ АДСОРБЦИИ ИОНОВ

Кривые дифференциальной емкости плотного слоя в различных растворителях в соответствии с их формой можно условно разделить на три группы<sup>66</sup>. Первая группа характеризуется наличием одного максимума («горба»). Такой вид  $C, q$ -кривые имеют в воде<sup>67</sup>, формамиде<sup>9, 68</sup> и N-метилформамиде<sup>69</sup> — в анодной области наблюдается характерный подъем емкости. К этой же группе можно отнести  $C, E$ -кривые в карбонатах, лактонах и сульфолане<sup>26, 70</sup>, в которых электрохимический процесс начинается раньше, чем можно ожидать анодного подъема емкости.

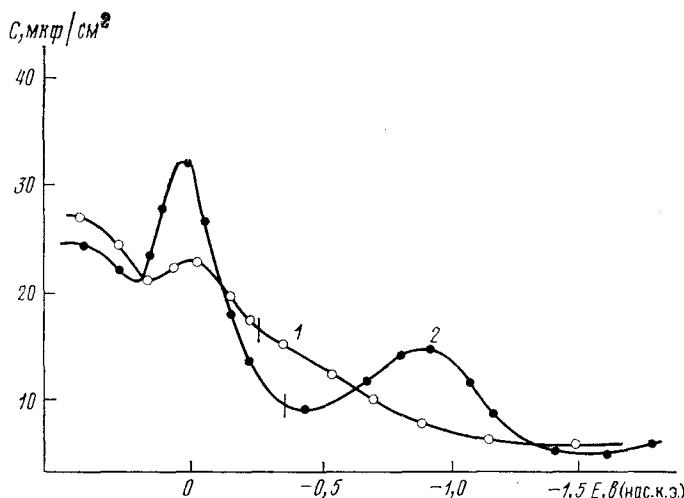


Рис. 21. Кривые дифференциальной емкости ртутного электрода в 0,1 M растворах  $\text{KPF}_6$ : 1 — в диметилацетамиде; 2 — в N-метилпропионамиде. Вертикальная черточка указывает положение потенциала нулевого заряда (по  $4$ )

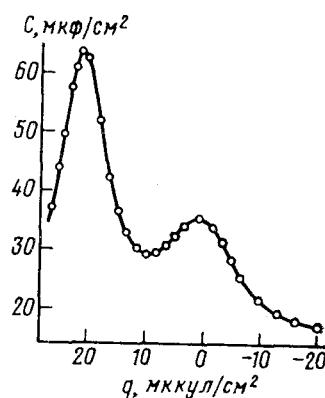
Вторая группа объединяет  $C, E$ -кривые с минимумом, на которых вообще нет «горбов». Такие кривые характерны для метанола<sup>7</sup>, ДМФА<sup>68</sup>, жидкого амиака<sup>71</sup> и некоторых других растворителей. Наконец, имеются  $C, E$ -кривые с двумя «горбами»: в N-метилацетамиде и N-метилпропионамиде (рис. 21, кривая 2)<sup>4</sup>.

Модели плотного слоя в основном развивались применительно к границе раздела металл/водный раствор. Так, в работах<sup>72–77</sup> рассматривались различные аспекты модели, согласно которой диполи растворителя присутствуют на поверхности электрода в двух противоположных ориентациях: минусом к поверхности и плюсом к поверхности. В зависимости от заряда электрода меняется соотношение такого рода диполей, и «горб» на  $C, q$ -кривой соответствует равенству числа диполей того и другого направления.

В дальнейшем в работах Фрумкина, Багоцкой и Григорьева<sup>78, 79</sup> для объяснения  $C, E$ -кривых галлиевого электрода была предложена другая модель. В этой модели предполагалось, что происходит хемосорбция диполей растворителя отрицательным концом к поверхности, которая в согласии с экспериментальными данными приводит к возрастанию емкости по мере сдвига потенциала в положительную сторону.

Наконец, в работе<sup>80</sup> предложена модель объединяющая допущения двух предыдущих моделей. Так, в новой модели предполагается, что на поверхности металла могут существовать как свободно ориентированные полем двойного слоя частицы, так и хемосорбированные диполи. Поскольку нельзя отождествить свободно ориентирующиеся по полю частицы и хемосорбированные диполи, то дополнительно предполагается, что первые частицы состоят не из отдельных молекул, а представляют собой ассоциаты нескольких (скорее всего трех) молекул воды. Уточнению и развитию этой модели посвящены работы<sup>81-83</sup>. Как следует из них, такая модель позволяет количественно описать зависимость емкости плотного слоя от заряда в водных растворах поверхностно-неактивных электролитов на электродах из ртути, висмута и кадмия, а для ртутного электрода передает также и температурную зависимость емкости.

Рис. 22. Зависимость дифференциальной емкости плотного слоя от заряда электрода, рассчитанная по модели, учитывающей одновременное присутствие на поверхности хемосорбированных диполей растворителя и их ассоциатов, которые свободно ориентируются в поле двойного слоя (по<sup>83</sup>)



Нетрудно показать, что эта модель (и только эта из всех существующих в настоящее время моделей) может передать все три характерных типа кривых дифференциальной емкости в неводных растворителях<sup>66</sup>. На рис. 22 приведена рассчитанная по этой модели  $C, q$ -кривая в широкой области зарядов поверхности. Если область левого пика не реализуется из-за электрохимического процесса растворения металла или окисления молекул растворителя, то теоретическая кривая передает кривую емкости в растворителях, отнесенных нами к первой группе. Если вследствие еще большего сокращения области идеальной поляризуемости реализуется только средняя часть теоретической кривой между двумя пиками, то тем самым передается форма  $C, q$ -кривых второй группы. Наконец, в общем случае теория передает кривую дифференциальной емкости с двумя максимумами, характерную для N-метилацетамида и N-метилпропионамида (см. рис. 22).

Необходимо обратить внимание на следующее обстоятельство. Расположение теоретической  $C, q$ -кривой по оси абсцисс в предположении, что ассоциаты свободно ориентируются по полю, определяется только разностью энергетических уровней отдельной молекулы растворителя в ассоциате и в виде хемосорбированного диполя. В этих условиях правый максимум («горб») на теоретической  $C, q$ -кривой всегда оказывается расположенным вблизи  $q=0$ . Чтобы сместить теоретическую  $C, q$ -кривую в область отрицательных зарядов и тем самым добиться согласия ее с опытными кривыми дифференциальной емкости в амидах, необходимо сделать дополнительное допущение о разной стабильности ассоциатов в двух положениях. С физической точки зрения такое допущение означает, что ориентация ассоциатов зависит как от электрического поля

двойного слоя, так и от структуры растворителя со стороны раствора. Структурная ориентация диполей растворителя определяет поверхностный потенциал на границе раствор/воздух. При переходе от границы раствор/воздух к границе раствор/металл за счет поля двойного слоя, а также специфического взаимодействия металла с молекулами растворителя происходит изменение этого поверхностного потенциала.

Таким образом, дипольная составляющая скачка потенциала на границе электрод/раствор обусловлена не только взаимодействием молекул растворителя с поверхностью электрода, но также их взаимодействием с молекулами в объеме растворителя. К таким же выводам приводит также анализ данных работы<sup>84</sup>, в которой авторы сопоставили изменение потенциалов нулевого заряда разных металлов и адсорбционных скачков потенциала для границы раздела раствор/воздух<sup>85</sup> при переходе от воды к неводному растворителю.

Большое значение для выяснения структуры границы неводный растворитель/металл представляют исследования адсорбции на этой границе для случая тиомочевины. В настоящее время получен обширный материал по адсорбции тиомочевины на ртуть и висмут из различных растворителей<sup>86–91</sup>. Однако то обстоятельство, что анализ полученных экспериментальных данных проводился на основе различных модельных подходов<sup>86, 89, 91–93</sup>, затрудняет в настоящее время обобщение результатов этих исследований.

## VI. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Как следует из настоящего обзора, количественное изучение строения двойного электрического слоя и адсорбции ионов на границе металл/неводный растворитель позволило к настоящему времени сделать ряд важных выводов о факторах, определяющих энергию адсорбции и заряд специфически адсорбированных ионов, а также о некоторых особенностях структуры этой границы. Тем не менее перед исследователями, работающими в данной области, стоит еще целый ряд нерешенных проблем. Отметим некоторые актуальные задачи дальнейших исследований в области строения двойного электрического слоя и явлений адсорбции на границе электрода с неводным раствором.

1. Дальнейшее изучение систем со смешанным электролитом в области  $m \rightarrow 1$ , где иногда наблюдается следующее аномальное явление: емкость в растворе с  $m=1$  оказывается при том же заряде ниже, чем в растворе с  $m < 1$ <sup>33, 94</sup>.

2. Широкое исследование эффектов втягивания противоионов в плотную часть двойного слоя; выяснение роли, которую играет природа противоиона<sup>37, 95</sup> и природа растворителя; влияние адсорбции анионов  $\text{I}^-$ , находящихся во втором слое, на измеряемую емкость двойного слоя.

3. Разработка детальной модели двойного электрического слоя с двумя внутренними плоскостями Гельмгольца с учетом последних достижений теории в этой области<sup>96, 97</sup>.

4. Дальнейшее накопление экспериментального материала по адсорбции молекул тиомочевины на границе металл/неводный растворитель, особенно в разбавленных по фону растворах, где в некоторых случаях наблюдались отклонения от классической теории диффузного слоя<sup>98</sup>; обобщенный анализ данных по адсорбции тиомочевины на различных границах раздела.

5. Детальное изучение структуры плотного слоя на границе металл/неводный растворитель в отсутствие специфической адсорбции ионов (измерения емкости при различных температурах; использование новых релаксационных методов с временами порядка *нсек*; количественное

сопоставление экспериментальных данных с модельными расчетами).

6. Изучение систем с конкурирующей адсорбцией ионов и диполей растворителя при их сильном специфическом взаимодействии с поверхностью электрода, где возможны интересные, но пока мало изученные кинетические явления<sup>99</sup>.

7. Исследование систем с очень сильной хемосорбцией молекул растворителя на электроде (например, Pt или Ni). Для таких систем в настоящее время получены лишь первые результаты<sup>100–102</sup>.

## ЛИТЕРАТУРА

1. G. Gouy, Ann. Chim. Phys., 9, (8) 75 (1906).
2. А. Н. Фрумкин, Электрокапиллярные явления и электродные процессы, Коммерческая типография, Одесса, 1919.
3. A. Frumkin, Z. Electrochem., 103, 43 (1923).
4. R. Payne, Adv. Electrochem. and Electrochem. Engin., 7, 1 (1970).
5. Р. Пейн, в сб. Электрохимия металлов в неводных растворах, «Мир», М., 1974, стр. 82.
6. D. C. Grahame, Chem. Rev., 41, 447 (1947).
7. D. C. Grahame, Z. Electrochem., 59, 740 (1955).
8. Б. Б. Дамаскин, Р. В. Иванова, Ж. физ. химии, 38, 176 (1964).
9. Б. Б. Дамаскин, Р. В. Иванова, А. А. Сурвила, Электрохимия, 1, 767, (1965).
10. В. Ф. Иванов, Б. Б. Дамаскин, Л. Ф. Майорова, Электрохимия, 6, 382 (1970).
11. В. Ф. Иванов, Б. Б. Дамаскин, В. Ф. Хонина, В. Ф. Балашов, в сб. Адсорбция и двойной электрический слой в электрохимии, «Наука», М., 1972, стр. 47.
12. R. Payne, J. Phys. Chem., 73, 3598 (1969).
13. У. В. Пальм, В. Э. Паст, Успехи химии, 44, 2035 (1975).
14. У. В. Пальм, Б. Б. Дамаскин, Итоги науки и техники, Электрохимия, т. 12, ВИНИТИ, М., 1977, стр. 99.
15. E. Dutkiewicz, R. Parsons, J. Electroanalyt. Chem., 11, 100 (1966).
16. D. C. Grahame, E. M. Coffin, J. I. Cummings, M. A. Poth, J. Amer. Chem. Soc., 74, 1207 (1952).
17. У. В. Пальм, М. Г. Вяэртныц, Э. К. Петъярв, Электрохимия, 11, 1849 (1975).
18. G. Gouy, Compt. rend., 114, 211 (1892).
19. G. Gouy, Ann. chim. Phys., (7), 29, 145 (1903).
20. D. Schiffrian, Electroanalyt. Chem., 28, 168 (1969).
21. В. Д. Безуглый, Д. А. Коршиков, Электрохимия, 1, 1422 (1965).
22. В. Д. Безуглый, Д. А. Коршиков, Там же, 3, 390 (1967).
23. R. Payne, J. Chem. Phys., 42, 3371 (1965).
24. R. Payne, J. Amer. Chem. Soc., 89, 489 (1967).
25. J. Lawrence, R. Parsons, Trans. Faraday Soc., 64, 1656 (1968).
26. J. Lawrence, R. Parsons, Там же, 64, 751 (1968).
27. Sang Hyung Kim, T. N. Andersen, H. Eyring, J. Phys. Chem., 74, 4555 (1970).
28. D. C. Grahame, B. A. Soderberg, J. Chem. Phys., 22, 449 (1954).
29. Б. Б. Дамаскин, Т. А. Северова, Р. В. Иванова, Электрохимия, 12, 646 (1976).
30. Т. А. Северова, Б. Б. Дамаскин, Р. В. Иванова, Вестник МГУ, химия, 1976, 370.
31. H. D. Higwitz, J. Electroanalyt. Chem., 10, 35 (1965).
32. Б. Б. Дамаскин, Л. Н. Кузнецова, Электрохимия, 14, 1289 (1978).
33. Б. Б. Дамаскин, Там же, 7, 808 (1971).
34. Б. Б. Дамаскин, Р. В. Иванова, Там же, 11, 759 (1975).
35. Б. Б. Дамаскин, Там же, 12, 561 (1976).
36. Б. Б. Дамаскин, Р. В. Иванова, Там же, 12, 1746 (1976).
37. W. R. Fawcett, T. A. McCarrick, J. Electrochem. Soc., 123, 1325 (1976).
38. Б. Б. Дамаскин, Р. В. Иванова, Электрохимия, 9, 1569 (1973).
39. R. de Levie, J. Electrochem. Soc., 118, 185 C (1971).
40. C. V. d'Alkain, E. R. Gonzalez, R. Parsons, J. Electroanalyt. Chem., 32, 57 (1971).
41. B. Damaskin, U. Palm, E. Petyarv, M. Salve, Там же, 51, 179 (1974).
42. S. Levine, J. Colloid Interface Sci., 37, 619 (1971).
43. Б. Б. Дамаскин, Л. Н. Кузнецова, Электрохимия, 14, 1058 (1978).
44. Я. Дойлицо, Р. В. Иванова, Б. Б. Дамаскин, Там же, 6, 3 (1970).
45. B. Damaskin, J. Electroanalyt. Chem., 65, 799 (1975).
46. Т. А. Северова, Б. Б. Дамаскин, Р. В. Иванова, Электрохимия, 13, 157 (1977).
47. И. М. Ганжица, Б. Б. Дамаскин, Р. В. Иванова, Там же, 6, 709 (1970).
48. V. Gutmann, Fortschritte der chemischen Forschung, 27, 59 (1972).
49. A. J. Parker, Electrochim. Acta, 21, 671 (1976).
50. Л. И. Антропов, Теоретическая электрохимия, «Высшая школа», М., 1975, стр. 64.

51. V. Gutmann, E. Wychera, Inorg. Nucl. Chem. Letters, 2, 257 (1966).  
 52. V. Gutmann, Electrochim. Acta, 21, 661 (1976).  
 53. U. Mayer, V. Gutmann, W. Gerger, Monatsh. Chem., 106, 1235 (1975).  
 54. D. C. Grahame, R. Parsons, J. Amer. Chem. Soc., 83, 1291 (1961).  
 55. J. M. Parry, R. Parsons, Trans. Faraday Soc., 59, 241 (1963).  
 56. Б. Б. Дамаскин, И. М. Ганжина, Р. В. Иванова, Электрохимия, 6, 1540 (1970).  
 57. Р. В. Иванова, Там же, 9, 1569 (1973).  
 58. М. Вяэртныу, Э. Петъярв, У. Пальм, Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, 1974, вып. 332, стр. 60.  
 59. B. Damaskin, U. Palm, M. Väärthöu, J. Electroanalyt. Chem., 70, 103 (1976).  
 60. Р. В. Иванова, Б. Б. Дамаскин, Т. А. Северова, Электрохимия, 8, 767 (1972).  
 61. W. Lorenz, G. Krüger, Z. phys. Chem., 221, 231 (1962).  
 62. W. Lorenz, Там же, 227, 419 (1964).  
 63. L. M. Bayagh, R. Parsons, J. Electroanalyt. Chem., 58, 229 (1975).  
 64. У. В. Пальм, М. Г. Вяэртныу, М. А. Сальве, Э. К. Юриадо, Электрохимия, 13, 1454 (1977).  
 65. Р. В. Иванова, Л. Н. Кузнецова, Б. Б. Дамаскин, Там же, 14, 1397 (1978).  
 66. R. Parsons, Electrochim. Acta, 21, 681 (1976).  
 67. D. C. Grahame, J. Amer. Chem. Soc., 79, 2093 (1957).  
 68. S. Minc, J. Jastrzebska, M. Brzostowska, J. Electrochem. Soc., 108, 1160 (1961).  
 69. Б. Б. Дамаскин, Ю. М. Поваров, ДАН СССР, 140, 394 (1961).  
 70. R. Payne, J. Phys. Chem., 71, 1548 (1967).  
 71. S. Minc, A. Muszalska, Roczn. Chem., 38, 903 (1964).  
 72. J. R. Macdonald, J. Chem. Phys., 22, 1857 (1954).  
 73. J. R. Macdonald, C. Barlow, Там же, 36, 3062 (1962).  
 74. R. Watts-Tobin, Phil. Mag., 6, 133 (1961).  
 75. J. O'M. Bockris, M. A. V. Devanathan, K. Müller, Proc. Roy. Soc., A274, 55 (1963).  
 76. Б. Б. Дамаскин, Электрохимия, 1, 1258 (1965).  
 77. S. Levine, G. Bell, A. Smith, J. Phys. Chem., 73, 3534 (1969).  
 78. А. Н. Фрумкин, Н. Б. Григорьев, И. А. Багоцкая, ДАН СССР, 157, 957 (1964).  
 79. A. Frumkin, N. Polianovskaya, N. Grigoryev, I. Bagotskaya, Electrochim. Acta, 10, 793 (1965).  
 80. B. Damaskin, A. Frumkin, Там же, 19, 173 (1974).  
 81. R. Parsons, J. Electroanalyt. Chem., 59, 229 (1975).  
 82. Б. Б. Дамаскин, У. В. Пальм, М. А. Сальве, Электрохимия, 12, 232 (1976).  
 83. B. Damaskin, J. Elektroanalyt. Chem., 75, 359 (1977).  
 84. И. А. Багоцкая, Л. М. Дубова, Электрохимия, 14, 1264 (1978).  
 85. Р. И. Каганович, Б. Б. Дамаскин, Там же, 13, 293 (1977).  
 86. R. Parsons, Proc. Roy. Soc., A261, 79 (1961).  
 87. J. D. Garnish, R. Parsons, Trans. Faraday Soc., 63, 1754 (1967).  
 88. И. М. Ганжина, Б. Б. Дамаскин, Электрохимия, 6, 1715 (1970).  
 89. W. R. Fawcett, M. D. Mackey, J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, 70, 947 (1974).  
 90. Р. В. Иванова, Л. Н. Кузнецова, Б. Б. Дамаскин, Электрохимия, 13, 1881 (1977).  
 91. У. В. Пальм, Б. Б. Дамаскин, М. Г. Вяэртныу, Э. К. Петъярв, в сб. Двойной слой и адсорбция на твердых электродах, Изд-во Тартуского гос. ун-та, Тарту, 1975, стр. 220.  
 92. Н. Б. Григорьев, В. С. Крылов, Электрохимия, 4, 763 (1968).  
 93. В. С. Крылов, Н. Б. Григорьев, Там же, 7, 511 (1971).  
 94. Т. А. Северова, Р. В. Иванова, Б. Б. Дамаскин, Там же, 9, 873 (1973).  
 95. W. R. Fawcett, J. B. Sellan, Canad. J. Chem., 55, 3871 (1977).  
 96. W. R. Fawcett, S. Levine, J. Electroanalyt. Chem., 65, 505 (1975).  
 97. В. А. Мямлин, В. С. Крылов, Электрохимия, 13, 1581 (1977).  
 98. Н. Б. Григорьев, Ю. М. Поваров, Там же, 12, 471 (1976).  
 99. И. А. Багоцкая, Л. М. Дубова, Там же, 14, 1383 (1978).  
 100. Т. Р. Агладзе, Н. П. Абрашкина, Р. М. Лазоренко, Труды XI съезда Всес. Менделеевского об-ва по общ. и прикл. химии (Алма-Ата), «Наука», М., 1975, сб. № 3, стр. 273.  
 101. Т. Р. Агладзе, Н. П. Абрашкина, Я. М. Колотыркин, Электрохимия, 15, 321 (1979).  
 102. О. А. Петрий, И. Г. Хомченко, Там же, 14, 1435 (1978).  
 103. Т. А. Северова, Р. В. Иванова, Б. Б. Дамаскин, Там же, 11, 1754 (1976).  
 104. J. Lawrence, R. Parsons, R. Payne, J. Electroanalyt. Chem., 16, 193 (1968).  
 105. Р. В. Иванова, Б. Б. Дамаскин, Электрохимия, 12, 555 (1976).

Московский государственный университет,  
химфак, кафедра электрохимии