

К ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ ПРОВЕРКЕ ТЕОРИИ ДВОЙНОГО СЛОЯ О. ШТЕРНА

О. Есин и Б. Марков

В своей работе по экспериментальной проверке теории двойного слоя О. Штерна, Филпот¹, сопоставляя уравнения Гуи-Чэпмана и Штерна приходит к следующим выводам: теория Гуи-Чэпмана дает экспоненциальную зависимость плотности заряда металлической обкладки E от потенциала ϵ при любых значениях последнего; теория же Штерна приводит к линейной связи E с ϵ лишь в предельных случаях больших ϵ и концентрации c и к экспоненциальной для малых ϵ и c . Кроме того, как подчеркивает Филпот, из теории Штерна следует, что при заданном E и больших ϵ потенциал может быть выражен через c уравнением:

$$\epsilon = \text{const} \mp \frac{RT}{F} \ln c,$$

где знак $-$ относится к $E > 0$, а знак $+$ к $E < 0$. Полученные таким путем следствия из уравнений Штерна Филпот подтверждает своими опытами с ртутным электродом в растворах HCl и KCl .

Применяя, однако, аналогичный метод установления предельных зависимостей, легко показать, что из уравнения Гуи-Чэпмана:

$$E = a\sqrt{c} \left\{ \exp\left(\frac{\epsilon F}{2RT}\right) - \exp\left(-\frac{\epsilon F}{2RT}\right) \right\} \quad (1)$$

вытекает почти прямолинейная связь E с ϵ в области малых значений ϵ :

$$E \approx a\sqrt{c} \frac{F}{kT} \epsilon$$

и экспоненциальная для больших:

$$E \approx a\sqrt{c} \exp\left(\pm \frac{\epsilon F}{2RT}\right).$$

Полученные Филпотом довольно сложные экспериментальные кривые (E, ϵ) не всегда позволяют строго различить, представляют ли они, грубо говоря, два прямолинейных отрезка, связанных логарифмической (Штерн), или две логарифмики, связанные прямой (Гуи-Чэпман): В особенности это относится к рис. 7 оригинала. Наконец, из уравнения Гуи-Чэпмана вытекают те же зависимости ϵ от c (для больших ϵ и заданного E), что и из теории Штерна. В самом деле, уравнение (1) в этом случае принимает вид:

$$\pm E \approx \pm a\sqrt{c} \exp\left(\pm \frac{\epsilon F}{2RT}\right),$$

откуда

$$\epsilon = \text{const} \mp \frac{RT}{F} \ln c$$

($+$ для $E < 0$ и $-$ для $E > 0$).

Более того, как было показано акад. А. Н. Фрумкиным², вывод последней зависимости вообще не связан со специальной формой теории и может быть получен из чисто термодинамических соображений.

Нам кажется поэтому, что, наряду с работами, ставящими себе целью экспериментально изучить, насколько уравнение Штерна способно охватить весь диапазон изменения ϵ с E , необходимы также исследования, посвященные экспериментальной проверке того принципиально нового, что собственно внесено Штерном в теорию двойного слоя. Наряду с введением конечного радиуса иона, этим принципиально новым моментом является, как известно, попытка количественного учета специфической адсорбции ионов; попытка, как это отмечает и сам Штерн, весьма приближенная, требующая дальнейших уточнений.

Одним из наиболее характерных следствий, отличающих теорию Штерна от теорий Гельмгольца и Гуи-Чэлмана, является возможность образования на поверхности с зарядом $E=0$ скачка электрического потенциала (по отношению к раствору), вызванного не обменом ионами между фазами (механизм Нернста), а лишь различием адсорбционных потенциалов (Φ_+ и Φ_-) катиона и аниона раствора. Для экспериментальной проверки этой стороны теории Штерна целесообразно поэтому исключить осложняющий картину обмен ионами между металлом и раствором и изучить, например, изменение потенциала максимума электрокапиллярной кривой ($E=0$) в зависимости от концентрации капиллярно-активных ионов в растворе.

Эти условия будут, повидимому, наиболее близкими к рассматриваемой Штерном картине, поскольку потенциал, обусловленный адсорбцией диполей³ растворителя здесь может быть принят почти постоянным (небольшая концентрация ионов в растворе и в адсорбционном слое по сравнению с концентрацией молекул растворителя). Контактный же потенциал⁴ совершенно отсутствует, так как изучаемый электрод и электрод сравнения ртутные.

Поскольку, однако, теория Штерна пренебрегает силами взаимодействия³ между адсорбированными ионами в том смысле, что не принимает во внимание нарушение беспорядочного распределения ионов параллельно поверхности раздела под действием этих сил, заранее можно ожидать известного расхождения ее с опытом⁵.

Рассмотрим теперь, какой вид должна иметь, согласно теории Штерна, зависимость потенциала максимума электрокапиллярной кривой от концентрации капиллярно-активного иона в растворе в том простейшем случае, когда адсорбционный потенциал одного из сортов ионов значительно меньше, чем у другого (например, в водном растворе KJ, где можно принять, что $\Phi_- \ll \Phi_+ = 0$). В этом случае, т. е. для $E=0$ и $\Phi_+ \rightarrow 0$, уравнения Штерна могут быть записаны в следующем виде:

$$\begin{aligned} \epsilon &= \zeta \\ Fz \left\{ \frac{1}{2 + \frac{1}{c} \exp\left(\frac{\Phi - F\epsilon}{RT}\right)} - \frac{1}{2 + \frac{1}{c} \exp\left(\frac{F\epsilon}{RT}\right)} \right\} &= \\ &= a\sqrt{c} \left\{ \exp\left(\frac{-F\epsilon}{2RT}\right) - \exp\left(\frac{F\epsilon}{2RT}\right) \right\}. \end{aligned} \quad (2)$$

Принимая, далее, малое заполнение поверхности⁶ и достаточно отрицательные значения ϵ , получим

$$\frac{Fz}{a} \sqrt{c} \left\{ \exp\left(\frac{-\Phi + F\epsilon}{RT}\right) - \exp\left(\frac{-F\epsilon}{RT}\right) \right\} = \exp\left(\frac{-F\epsilon}{2RT}\right). \quad (3)$$

Как показывает анализ этого уравнения, оно в лучшем случае, т. е. при самых благоприятных для окончательного результата упрощениях, приводит к зависимости

$$\epsilon \approx \alpha - \beta \ln c,$$

в которой коэффициент $\beta \leq \frac{RT}{F}$. Как видно будет из дальнейшего, наблюдаемая на опыте зависимость дает $\beta > \frac{RT}{F}$.

Введем в уравнение (2) два уточнения. Первое из них, предложенное Штерном⁷, заключается в том, что мы не отождествляем более потенциалы первого (ψ) и второго (ζ) слоев ионов (рис. 1, *a* и *b*, стр. 321). Второе уточнение сводится к следующему. Тот факт, что адсорбция аниона уменьшает число свободных мест для адсорбции катиона и обратно, Штерн учитывает в первом приближении введением в изотермы для каждого сорта ионов в отдельности 2 вместо 1. Правильнее, конечно, воспользоваться непосредственно уравнением изотермы адсорбции двух сортов частиц⁸. При этих уточнениях уравнения Штерна примут вид:

$$E = k_0(\epsilon - \psi) = Fz \left\{ \frac{(\omega_1 - \omega_2)c}{1 + (\omega_1 + \omega_2)c} \right\} + a\sqrt{c} \left\{ \exp\left(\frac{F\zeta}{2RT}\right) - \exp\left(-\frac{F\zeta}{2RT}\right) \right\} \\ E_2 = k_1(\psi - \zeta), \quad (4)$$

где

$$\omega_1 = b_1 \exp\left(\frac{-\Phi_- + F\psi}{RT}\right), \\ \omega_2 = b_2 \exp\left(\frac{-\Phi_+ - F\psi}{RT}\right). \quad (5)$$

В рассматриваемом случае (рис. 1, *b*) заряд металлической обкладки двойного слоя

$$E = E_1 + E_2 = 0,$$

т. е. $\psi = \epsilon$, следовательно¹⁾,

¹⁾ Введение этих уточнений позволяет избежать некоторых ошибочных выводов. Так, при отождествлении ψ с ζ мы приходим к абсурдному заключению, что при очень больших c $\psi = 0$. В самом деле, при отсутствии этой поправки, т. е. при $\psi = \zeta = \epsilon$, в уравнении (6) выпадает $k_1(\zeta - \epsilon)$, а в уравнении (7) ζ заменяется ϵ . Полученное уравнение дает $\psi = \epsilon = 0$ для очень больших c , в чем легко убедиться, поделив обе части уравнения на $\sqrt{c}$ и положив $c \rightarrow \infty$. Мы приходим к тому же результату, взяв для плотности заряда в адсорбционном слое (E_1) неисправленное (без второго уточнения) выражение Штерна. Вообще же говоря, при очень больших концентрациях, где $\zeta \rightarrow 0$, $\psi = \epsilon$ может быть довольно значительной величиной. Действительно, поделив все три части уравнения (6) и (7) на $\sqrt{c}$ и приняв $c \rightarrow \infty$, мы получим $\zeta \rightarrow 0$, а $\epsilon = \psi \neq 0$.

Далее уравнение (6), особенно без введения второго уточнения, совершенно аналогично уравнению, используемому Штерном для объяснения существования максимума или минимума кривой изменения электрокинетического потенциала с концентрацией раствора, с тем лишь различием, что роль ζ здесь играет величина ϵ . Как показывает анализ уравнения (6), т. е. уравнения, в котором более точно учтена совместная адсорбция двух сортов ионов, оно не дает ни максимума, ни минимума для кривой (ϵ, c). В самом деле, из уравнения (6) следует, во-первых, что ϵ не может быть равным $\pm \infty$ для $0 \leq c \leq \infty$, во-вторых, записав его в неявном виде $f(\epsilon, c) = 0$ и взяв $\frac{d\epsilon}{dc} = -\frac{\partial f}{\partial c} \frac{\partial f}{\partial \epsilon}$, получим, что для конечных значений ϵ и c ни $\frac{\partial f}{\partial c}$

не может быть равно нулю, ни $\frac{\partial f}{\partial \epsilon}$ — бесконечности. Для $c = \infty$ получим лишь уравнение асимптоты. Отсюда непосредственно вытекает, что объяснение экстремума для электрокинетического потенциала, данное Штерном, основано на недоразумении или на отбрасывании выражения типа (7), т. е. E_2 , для диффузной части двойного слоя. В этой связи не лишена интереса попытка Бикерманна⁹ объяснить, основываясь лишь на диффузной теории строения двойного слоя, максимум скорости катафореза без предположения о наличии максимума для электрокинетического потенциала.

$$Fz \left\{ \frac{(\omega_1 - \omega_2)c}{1 + (\omega_1 + \omega_2)c} \right\} = k_1 (\zeta - \varepsilon), \quad (6)$$

$$k_1 (\zeta - \varepsilon) = \alpha \sqrt{c} \left\{ \exp\left(-\frac{F\zeta}{2RT}\right) - \exp\left(-\frac{F\varepsilon}{2RT}\right) \right\}. \quad (7)$$

Анализ уравнений (6) и (7) показывает, что и в этом случае не может быть получена зависимость

$$\varepsilon = \alpha - \beta \ln c$$

с коэффициентом $\beta > \frac{RT}{F}$.

Медленное изменение ε с c , вытекающее из обычных и исправленных уравнений Штерна и не отвечающее наблюдаемому на опыте (см. ниже), обусловлено ростом [вместе с (ε)] адсорбции ионов противоположного знака (в нашем случае катионов). Рост концентрации, например, ионов J^- в растворе, увеличивает их адсорбцию и делает потенциал ε более электроотрицательным. Последнее обстоятельство (наряду с ростом c) облегчает адсорбцию ионов K^+ , что приводит к замедленному возрастанию плотности заряда в адсорбционном слое и в конечном итоге к менее резкому изменению ε с c .

Рассмотрим, наконец, предельный случай, искусственно устраняющий уменьшающее влияние адсорбции катионов на рост ε , т. е. допустим, что электростатическое притяжение катионов на поверхность металла (адсорбция, вызванное наличием ε , незначительно по сравнению с действием специфических сил адсорбции на анионы. Другими словами, примем, наряду с нашими прежними допущениями: $\Phi_- \ll \Phi_+ = 0$, что $|\varepsilon| \ll |\Phi_-|$. Положив¹⁰, кроме того, $\zeta = 0$, мы придем к структуре двойного слоя, изображенной на рис. 1, с. Это позволит нам, исходя непосредственно из картины (1, с), получить уравнение (8):

$$k_1 \varepsilon = \frac{Fz}{1 + \frac{1}{c} : \exp\left(\frac{\Phi_- - F\varepsilon}{RT}\right)}, \quad (8)$$

которое для $c \rightarrow \infty$ дает

$$\varepsilon_\infty = \frac{Fz}{k_1},$$

откуда

$$\varepsilon = \frac{\Phi_-}{F} - \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{\varepsilon_\infty}{\varepsilon} - 1 \right) c,$$

и, наконец, для малого заполнения поверхности, т. е. для $\frac{\varepsilon_\infty}{\varepsilon} \gg 1$, имеем¹⁾

¹⁾ С грубыми упрощениями уравнение типа (9) может быть получено из (6), если отбросить в нем второе уточнение. При принятых выше допущениях оно запишется

$$k_1 \varepsilon = Fz c \left\{ \exp\left(-\frac{-\Phi_- + F\varepsilon}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{F\varepsilon}{RT}\right) \right\},$$

так как $\Phi_- \ll 0$, а $|\varepsilon| \ll |\Phi_-|$, то вторым экспонентом можно пренебречь, что приводит к уравнению типа (9). Вывод возможен для малого заполнения поверхности и для достаточно малых c .

$$\varepsilon = \frac{\Phi}{F} - \frac{RT}{F} \ln \varepsilon_{\infty} - \frac{RT}{F} \ln \frac{c}{\varepsilon},$$

$$\varepsilon = \text{const} - \frac{RT}{F} \ln \frac{c}{\varepsilon}. \quad (9)$$

Поскольку для проверки уравнения (9) мы не нашли в литературе достаточного числа экспериментальных данных, нами были произведены измерения потенциала максимума электрокапиллярных кривых для различных концентраций водного раствора КJ. Применяемая установка (схематически она представлена на рис. 2) была аналогична установке Гуи-Фрумкина. Поляризация ртутного мениска

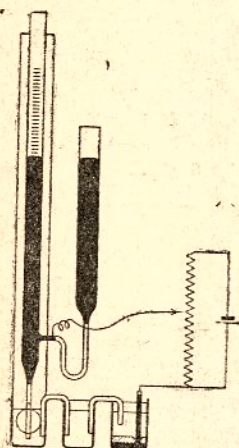


Рис. 2

осуществлялась с помощью двух магазинов сопротивления, соединенных с двухвольтовым аккумулятором, напряжение которого контролировалось обычным путем (нормальным элементом). Положение ртутного мениска в капилляре фиксировалось по нити микроскопа. Отсчет высоты ртутного столба производился с точностью до 0,05 мм, что достигалось применением микроскопа с малым увеличением. Все измерения проведены при 18° по отношению к насыщенному каломельному электроду (с поверхностью ртути в последнем около 15 см²). Употребляемая ртуть очищалась фильтрованием, неоднократной промывкой в приборе Оствальда 5% раствором $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$, подкисленным HNO_3 , и, наконец, перегонкой под вакуумом. Химически чистый препарат КJ сушился при 110–120° для удаления следов иода и влаги и охлаждался в эксикаторе. Растворы, приготовленные на бидистилляте, не обнаруживали заметного окрашивания при при-

бавлении к ним (для контроля) серной кислоты (средних концентраций). Стеклянные части прибора промывались перед употреблением сначала дистиллированной водой, а затем исследуемым раствором. Полученные данные собраны в табл. 1.

Значения потенциала максимума определялись графическим путем по методу Пашена (метод средней линии). Найденные таким путем ε сведены в табл. 2 и представлены на рис. 3 в зависимости от c .

Для проверки уравнения (9) на оси абсцисс рис. 4 отложены значения $\lg \frac{c}{\varepsilon}$ или $\lg \frac{cf}{\varepsilon}$, где f — средний коэффициент активности¹¹, а на оси ординат ε . Кроме того здесь же помещены три точки для КJ, взятые из работ Гуи¹². Как видно из рис. 4, уравнение (9) более или менее удовлетворительно охватывает опытные данные, однако угловой коэффициент полученной прямой составляет около 0,1 вместо требуемых 0,058.

Кроме того уравнение (9) было опробовано на данных Эрдей-Груца и Ссарвас¹³ для капельного ртутного электрода, потенциал которого они считают равным потенциалу максимума электрокапиллярной кривой в соответствующем растворе. Результаты приведены на рис. 5, причем точки для концентраций $c \leq 0,01n$ отброшены. Как следует из рис. 5, угловой коэффициент для NaJ равен также 0,1, в то время как для NaBr он близок к требуемой величине (0,063 вместо 0,058).

Необходимо отметить, что, согласно данным Эрдей-Груца и Ссарвас для капельного ртутного электрода, расхождение между факти-

Таблица 1

 $t^\circ=18^\circ$; Hg/KJ | насыщ. KCl, Hg₂Cl₂/Hg

Воль- ты	Концентрация								
	0,01	0,05	0,1	0,2	0,5	0,7	1,0	1,5	3,0

Высота в миллиметрах ртутного столба

1,40	293,65	287,60	286,20	283,10	281,40	280,30	279,65	278,90	277,30
1,30	305,70	301,45	300,35	297,25	295,65	295,05	294,45	293,70	292,20
1,20	317,40	313,60	312,05	309,55	308,45	308,20	307,65	306,95	304,95
1,10	327,40	324,40	326,20	321,30	320,00	319,80	318,90	318,40	315,50
1,00	336,10	333,85	332,85	331,10	329,90	329,40	328,75	327,60	324,35
0,90	343,80	342,05	341,15	339,20	337,20	336,40	335,05	333,25	329,00
0,88	—	—	—	—	—	—	—	—	329,40
0,86	346,45	345,05	343,85	342,15	339,30	338,40	336,55	334,75	329,75
0,84	347,55	346,00	345,10	343,15	339,90	339,00	337,10	334,85	329,75
0,82	348,75	347,05	345,90	344,00	340,45	339,60	337,50	335,00	329,75
0,80	349,95	348,05	346,95	344,75	341,05	339,90	337,50	334,90	329,10
0,78	351,05	349,20	347,85	345,25	341,25	339,90	337,50	334,60	—
0,76	351,75	350,15	348,45	345,85	341,25	339,90	337,35	334,30	—
0,74	352,70	350,80	349,10	345,95	341,25	339,80	337,00	333,70	—
0,72	353,65	351,25	349,15	345,95	340,85	339,00	336,25	332,20	—
0,70	353,95	351,75	349,15	345,85	340,30	338,50	335,40	331,90	—
0,68	354,70	351,85	349,15	345,65	339,50	337,60	334,45	—	—
0,66	355,10	351,85	349,05	344,85	338,30	—	333,20	—	—
0,64	355,25	351,60	348,45	344,20	—	—	—	—	—
0,62	355,50	351,25	347,80	—	—	—	—	—	—
0,60	355,50	350,55	346,90	—	—	—	—	—	—
0,58	355,50	349,85	345,55	—	—	—	—	—	—
0,56	355,35	348,55	—	—	—	—	—	—	—
0,54	354,85	—	—	—	—	—	—	—	—
0,52	353,95	—	—	—	—	—	—	—	—
0,50	353,05	—	—	—	—	—	—	—	—

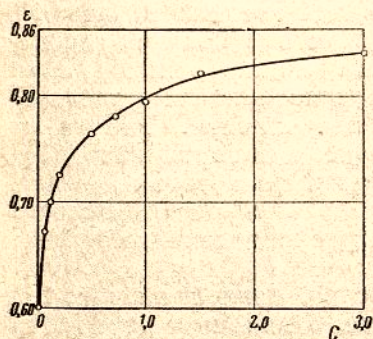


Рис. 3

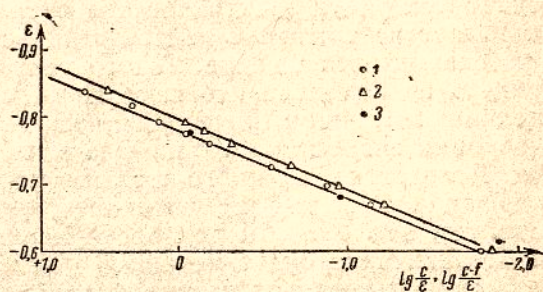


Рис. 4. 1 — точки для $\varepsilon \sim \lg \frac{c}{c_0}$; 2 — точки для $\varepsilon \sim \lg \frac{cf}{c_0}$; 3 — точки Гуи для $\varepsilon \sim \lg \frac{cf}{c_0}$

Таблица 2

концентрация $\frac{c}{N}$	0,01	0,05	0,10	0,20	0,5	0,7	1,0	1,50	3,0
потенц. макс. (вольт)	-0,60	-0,67	-0,70	-0,73	-0,76	-0,78	-0,80	-0,82	-0,84

ческим угловым коэффициентом и $\frac{RT}{\pi F}$ становится обычно тем большим, чем резче выражена капиллярная активность аниона (т. е. $S^{2-} > J^- > Br^- > Cl^-$ и т. п.). В известной мере это, конечно, может быть отнесено за счет уменьшающейся роли адсорбции катионов. Однако абсолютные значения коэффициентов ею быть оправданы не могут. Такое превышение фактического углового коэффициента над требуемой уравнением (9) величиной вряд ли может быть отнесено за счет тех упрощений, которые были приняты в исходных посылах его вывода. Более того, эти упрощения были сознательно выбраны таким образом, чтобы получить наибольший возможный угловой коэффициент.

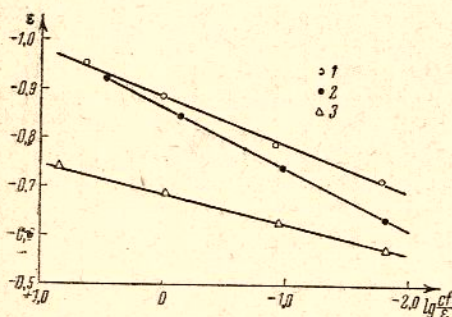


Рис. 5. Данные из работы Эрдей-Груц и Спарваса. 1 — для NaJ; 2 — для NaCl; 3 — для NaBr

Наиболее вероятной причиной расхождения коэффициентов является, по видимому, то обстоятельство, что во всех наших рассуждениях, так же как и в теории Штерна, пренебрегается силами взаимодействия между адсорбированными ионами параллельно поверхности раздела. Изотерма адсорбции для незаряженных частиц с учетом этого эффекта (сил ван-дер-ваальсовского притяжения) была выведена и экспериментально проверена в цитированной работе акад. А. Н. Фрумкина³. Работ же, посвященных аналогичным

расчетам для ионной адсорбции, в литературе не имеется¹). В частной переписке А. Н. Фрумкиным было предложено следующее объяснение повышенного значения углового коэффициента (объяснение это разделяют и авторы настоящей статьи).

Более быстрый рост потенциала с концентрацией, чем это вытекает при учете электрического отталкивания введением члена $F\varepsilon$, указывает на то, что в действительности действие поля на адсорбцию сказывается меньше. Такого результата можно ожидать, если принять во внимание, что измеряемый скачок потенциала ε является средним значением потенциала по всей поверхности. Работа же адсорбции зависит от потенциала в той точке, в которой находится ион. Вследствие взаимного отталкивания другие ионы того же знака, находящиеся в той же плоскости, будут дальше от выбранного иона, чем это было бы при беспорядочном распределении, и эффект их отталкивания будет меньше.

Если пользоваться картиной двойного слоя, данной на рис. 1, с, т. е. все катионы находятся во втором слое, а анионы в первом, то положение можно точнее формулировать следующим образом:

1. Ионы в каждом слое расположены совершенно беспорядочно. Снижение работы адсорбции равно $F\varepsilon$.

¹) Положение на первый взгляд осложняется следующим обстоятельством. Учет сил взаимного притяжения (ван-дер-ваальсовских) между адсорбированными незаряженными частицами приводит к линейному уменьшению Φ с ростом Γ . В нашем случае преимущественной адсорбции ионов одного знака можно было бы по аналогии ожидать роста Φ с Γ (силы отталкивания), т. е. в первом приближении $\Phi = \Phi^0 + q\Gamma$, где $q > 0$. Так как мы приняли, что $\Gamma \sim \varepsilon$, то угловой коэффициент должен был бы уменьшаться:

$$\varepsilon \sim -\frac{RT}{F + qk_1} \ln c.$$

2. Противоположный крайний случай. Каждая пара из аниона и катиона образует диполь. Эти диполи располагаются так, чтобы расстояния между ними были возможно большими, например, образуют правильную гексагональную сетку. В этом случае, как легко показать, снижение работы адсорбции будет уже не $F\epsilon$, а $\alpha F\epsilon \frac{d}{l}$, где α — коэффициент порядка единицы, зависящий от способа расположения диполей, d — расстояние между центрами катиона и аниона в одной паре, а l — расстояние между парами ионов вдоль плоскости. Так как $d \ll l$, то снижение работы может быть гораздо меньшим, чем это учитывается в теории Штерна, что и объясняет полученные результаты.

Количественные расчеты, показывающие, в какой мере картина двойного слоя должна приближаться к (1) или (2), сделать трудно; во всяком случае она должна лежать где-то между ними.

Таким образом говорить о количественной проверке теории Штерна до того момента, пока не будет дана изотерма адсорбции ионов с учетом сил их взаимодействия в адсорбционном слое, по-видимому, несколько преждевременно.

В заключение авторы приносят сердечную благодарность акад. А. Н. Фрумкину за весьма ценные советы и замечания по данной работе.

Свердловск
Государственный университет
Лаборатория электрохимии

Поступило в редакцию
22 июля 1938 г.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. J. Philpot, *Phil. Mag.*, **13**, 775, 1932.
2. A. Frumkin, *Ergebnisse d. exakten Naturwiss.*, **7**, 247, 1928.
3. Акад. А. Н. Фрумкин, *Труды Ин-та им. Карпова*, **4**, 64, 1925.
4. A. Frumkin und A. Gorodetzkaia, *Z. physik. Chem.* **136**, 451, 1928.
5. А. Фрумкин, *Успехи химии*, **4**, 988, 1935; там же указаны и другие наиболее существенные недостатки теории Штерна.
6. A. Frumkin, *Z. physik. Chem.*, **164**, 121, 1933.
7. O. Stern, *Z. El. Chem.*, **30**, 513, 1924.
8. E. Hückel, *Adsorption und Kapillarkondensation*, 219, 1928.
9. Bikermann, *Z. physik. Chem.* **171**, 209, 1934.
10. Левина и Заринский, *Журн. физич. химии*, **10**, 586, 1937.
11. Landolt, II дополнит. том, ч. 2, 1121.
12. Gouy, *Ann. d. Physique* (9), **6**, 25, 1916.
13. Erdey-Gruz und P. Szarvas, *Z. physik. Chem.*, **177**, 277, 1936.