

К ВОПРОСУ О РАЗНОСТИ ПОТЕНЦИАЛОВ НА ГРАНИЦЕ ВОДА — ГАЗ

А. Н. Фрумкин, Э. А. Иофа и М. А. Герович

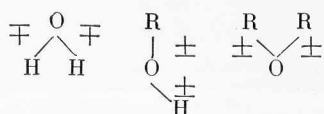
ВЫВОДЫ, ОСНОВАННЫЕ НА ИССЛЕДОВАНИИ ПОВЕРХНОСТНЫХ СВОЙСТВ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

Существенное значение для решения ряда электрохимических задач имеет определение разности потенциалов на границе между водными растворами электролитов и газовой фазой*, часто обозначаемой через χ . Эта величина, как и всякая другая отдельная разность потенциалов (гальвани-потенциал), не может быть найдена непосредственно из опыта, который дает только величины $\Delta\chi = \chi_2 - \chi_1$, характеризующие изменение величины χ при изменении состава поверхностного слоя. Систематические исследования растворов неорганических электролитов, проведенные А. Н. Фрумкиным [1], показали, что величина χ в случае разбавленных растворов мало изменяется с природой электролита. Однако в случае растворов, содержащих слабо гидратированные анионы большого радиуса, как, например, J^- в не слишком малых концентрациях, наблюдается сдвиг χ в положительную сторону по сравнению с разбавленными растворами таких электролитов, как H_2SO_4 или KCl , указывающих на преимущественное проникновение аниона в поверхностный слой раствора. Наличие последнего подтверждается также измерениями поверхностного натяжения. В качестве примера укажем, что величина изменения χ при переходе от 0,01 N KCl к 2 N KJ составляет около 0,05 В**. Аналогичного эффекта в случае катионов наблюдать не удастся; так, χ -потенциалы растворов солей Cs и Na практически совпадают. Положительные (если относить их к 0,01 N KCl) и притом несколько большие по своей абсолютной величине значения $\Delta\chi$ наблюдаются в случае растворов неорганических кислот, как, например, $HClO_4$ или HBr . В этом случае необходимо принять для адсорбированной ионной пары H^+ , A^- , где A^- — анион кислоты, преимущественную ориентацию отрицательно заряженного компонента в сторону газовой фазы. Эти опытные данные послужили основанием для предположительного утверждения об аналогичной ориентации молекулы воды [2]. Если допустить, что кислородные атомы в воде в среднем находятся ближе к газовой фазе, чем водородные, то χ_{H_2O} , т. е. χ -потенциал достаточно разбавленных растворов поверхностнонеактивных электролитов, например KCl , должен быть положительным. Это допущение позволяет истолковать изменения χ , наблюдаемые при введении в водные растворы поверхностно-активных органических тел. Так, при переходе от воды к растворам спиртов χ -потенциал сдвигается в отрицательную сторону; переход от спиртов к простым эфирам приводит к дальнейшему сдвигу χ в отрицательную сторону, доходящему в сумме до $-0,5 \div -0,6$ В. Расположение молекул воды, спиртов и эфиров в поверхностном слое

* Под «газовой фазой» здесь и в дальнейшем подразумевается водяной пар, воздух или любой другой газ, присутствие которого не вызывает появления посторонних молекул в поверхностном слое воды в концентрации, которая могла бы повлиять на величину χ -потенциала.

** В цитированной работе приведены значения потенциалов газ — раствор, поэтому здесь стоят знаки, обратные указанным в [1].

можно себе представить схематически следующим образом, в соответствии с тем, что хорошо известно об ориентации молекул с полярной группой и углеводородной цепью из данных по поверхностному натяжению:



Таким образом замена связи О—Н, ориентированной отрицательным концом в сторону газовой фазы, на связь О—R, ориентированную в ту же сторону положительным концом, приводит к изменению χ -потенциала на величину порядка $-0,3$ В. Так как, с другой стороны, степень ориентации во втором случае, вероятно, больше, чем в первом, то составляющая χ -потенциала, определяемая каждой О—Н связью воды, вряд ли превышает $0,1$ В. Отсюда следует, что χ -потенциал воды должен иметь небольшое положительное значение порядка $0,1-0,2$ В.

В дальнейших теоретических и экспериментальных работах были получены данные, заставившие заново вернуться к вопросу о знаке и величине $\chi_{\text{H}_2\text{O}}$. Данные эти основываются на двух принципиально различных способах рассмотрения этого вопроса, в соответствии с чем мы разобьем их на две группы. Остановимся сначала на тех работах, в которых были использованы результаты исследования поверхностных свойств водных растворов.

Электрокапиллярные измерения. Существенное значение для определения знака $\chi_{\text{H}_2\text{O}}$ имеет сопоставление значений $\Delta\chi$ на границе раствор — воздух со значениями смещения максимума электрокапиллярной кривой при переходе от разбавленных водных растворов неорганических электролитов к растворам, содержащим адсорбирующиеся органические вещества [3].

Если мы обозначим потенциал максимума электрокапиллярной кривой (потенциал нулевой точки), измеренный относительно каломельного или водородного электродов, в случае воды, не содержащей посторонних адсорбируемых веществ, — через E_1 , ту же величину в случае раствора органического вещества, например, амилового спирта или тиомочевины, — через E_2 , то величина $E_2 - E_1$ выразит, очевидно, изменение разности потенциалов ртуть — раствор, а величина $E_1 - E_2$ изменение разности потенциалов раствор — ртуть, вызванное заменой молекул воды на молекулы органического вещества в отсутствие ионных двойных слоев. Величина $E_1 - E_2$ вполне сравнима со значениями $\Delta\chi$, рассмотренными выше. Действительно, разность потенциалов раствор — ртуть в максимуме электрокапиллярной кривой можно разложить на две составляющие, из которых одна зависит от распределения плотности электронного облака у поверхности металла, другая же — от ориентации диполей молекул растворителя или адсорбированных растворенных веществ. Если считать в первом приближении первую из этих величин не зависящей от природы раствора, вторую же обозначить через χ^{Hg} то, очевидно,

$$\Delta\chi^{\text{Hg}} = \chi_{\text{раств}}^{\text{Hg}} - \chi_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{Hg}} = E_1 - E_2. \quad (1)$$

Сопоставление величин $\Delta\chi^{\text{Hg}}$ и $\Delta\chi$ представляет интерес *, так как позволяет привести дополнительные аргументы в пользу выводов об ориентации молекул, полученных ранее, используя особенности адсорбционных про-

* В цитированных работах адсорбционные потенциалы, наблюдаемые на границе со ртутью, характеризованы величиной ϵ_{Hg} . В использованных здесь обозначениях величина $\epsilon_{\text{Hg}} = E_2 - E_1$, т. е. имеет знак, обратный величине $\Delta\chi^{\text{Hg}}$. Мы выбрали здесь иной знак интересующей нас величины, чтобы сделать возможным сопоставление со значениями χ для границы раствор — воздух, сохраняя для χ истолкование знака, принятое в настоящее время в литературе.

цессов, протекающих на границе раствора со ртутью [4]. В случае границы раствор — газ у нас имеются вполне определенные представления о знаке χ , обусловленном ориентацией молекул, для случая органических тел, содержащих полярные связи C—O или C=O (простые и сложные эфиры, кетоны). Адсорбционное поведение алифатических спиртов, кетонов, эфиров на границе раствор — ртуть настолько сходно с их поведением на границе раствор — газ, что выводы эти могут быть несомненно перенесены и на границу раствор—ртуть*. Отсюда вытекает, что величина $\chi_{\text{Hg}}^{\text{Hg}}$ для случая растворов, например ацетона, этилового эфира или этилацетата, имеет отрицательное значение.

С другой стороны, можно с большой уверенностью утверждать, что на границе со ртутью молекулы соединений, содержащих двувалентную серу или галогены, особенно бром и иод, ориентируются этими отрицательно заряженными атомами по направлению к металлической фазе. Это следует, в частности, из большого возрастания энергии адсорбции такого рода соединений при переходе от границы раствор — газ к границе раствор — ртуть, необъяснимого, если не предположить тесного взаимодействия между атомами S, Br, J и поверхностью ртути. Отсюда вытекает, что величина $\chi_{\text{раств}}^{\text{Hg}}$ в случае растворов, содержащих тиосоединения и галогениды в концентрациях, достаточных для того, чтобы процесс адсорбции обеспечил заполнение поверхности раздела молекулами указанных соединений, положительна.

Из электрокапиллярных измерений следует, что величина $\chi_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{Hg}}$ лежит между значениями $\chi_{\text{раств}}^{\text{Hg}}$, характеризующими растворы галогенидов, с одной стороны, и алифатических и кислородсодержащих соединений — с другой, что позволяет фиксировать на основании вышеизложенных рассуждений верхний и нижний пределы этой величины. Поясним это на конкретных примерах. Обозначим через $\chi_{\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}}^{\text{Hg}}$ и через $\chi_{\text{C}_2\text{H}_5\text{J}}^{\text{Hg}}$ величины $\chi_{\text{раств}}^{\text{Hg}}$ соответственно для растворов, насыщенных этиловым эфиром и иодистым этилом. Согласно опытным данным [7],

$$\chi_{\text{C}_2\text{H}_5\text{J}}^{\text{Hg}} - \chi_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{Hg}} = 0,35 \text{ и } \chi_{\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}}^{\text{Hg}} - \chi_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{Hg}} \approx -0,38.$$

Далее, так как на основании вышеизложенного $\chi_{\text{C}_2\text{H}_5\text{J}}^{\text{Hg}} > 0$ и $\chi_{\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}}^{\text{Hg}} < 0$, то отсюда следует, что $0,38 > \chi_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{Hg}} > -0,35$. Эти пределы можно было бы еще несколько сузить, используя значения $\chi_{\text{раств}}^{\text{Hg}}$ для других поверхностно-активных веществ. Абсолютная величина $\chi_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{Hg}}$, таким образом, вероятно, не превышает 0,2—0,3 В, что подкрепляет правильность аналогичного вывода, к которому мы пришли при рассмотрении возможного значения $\chi_{\text{H}_2\text{O}}^{**}$.

* Макор [5] предполагает, что не только вода, но и содержащие кислород алифатические соединения, например ацетон, ориентируются кислородным атомом ко ртути. Однако, поскольку ориентация кислородсодержащих полярных алифатических соединений на границе раствор — газ углеводородной цепью в сторону газовой фазы не вызывает сомнений [6], то схема Макара делает параллелизм в поведении этих соединений на обеих границах раздела совершенно непонятным и должна быть отвергнута.

** Согласно Олю и Стрелову [8] помимо нулевой точки ртути, в которой согласно определению обращается в нуль плотность заряда поверхности металла и сохраняется разность потенциалов металл—раствор, обусловленная ориентацией молекул воды (по терминологии Оля и Стрелова «потенциал Липпмана»), существует еще «потенциал Билллитера», при котором скачок потенциала в растворе исчезает полностью. По Олю и Стрелову «потенциал Билллитера», измеренный против нормального водородного электрода, лежит при +0,475, откуда, учитывая, что нулевая точка ртути («потенциал Липпмана») в этой шкале лежит при -0,192 [7], для величины $\chi_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{Hg}}$ получается невозможное большое значение 0,67. Мы здесь не будем останавливаться на разборе представлений Оля и Стрелова, поскольку неправильность их теории и предложенных ими методов определения «потенциала Билллитера» показана в другом месте [9].

В заключение этого раздела следует еще остановиться на соотношении между величинами $\chi_{\text{H}_2\text{O}}$ и $\chi_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{Hg}}$, которое с некоторым приближением доступно опытной проверке [10]. Указанная возможность открывается благодаря тому, что разность $\chi_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{Hg}} - \chi_{\text{H}_2\text{O}}$ определенным образом связана с вольта-потенциалом ртуть — раствор при потенциале нулевого заряда ртути, который мы обозначим через $V_{\text{Hg-раств}}$. Обозначим через φ_e разность потенциалов на границе ртуть — газ, через φ_0 разность потенциалов между ртутью и раствором (гальвани-потенциал) в отсутствие ионных двойных слоев. Величина φ_e определяется распределением плотности электронного облака у поверхности металла. Что касается величины φ_0 , то ее можно, как это уже было указано выше, разложить на две составляющие, из коих одна, подобно φ_e , зависит от распределения электронного облака металла, вторая же — от ориентации диполей воды. Обозначим первую величину через φ'_e ; вторая, очевидно, равна $\chi_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{Hg}}$ с обратным знаком. Таким образом

$$\varphi_0 = \varphi'_e - \chi_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{Hg}}. \quad (2)$$

При истолковании физического смысла величин, входящих в (2), нужно еще иметь в виду, что заряды электронного облака металла могут индуцировать электрическое изображение в поверхностном слое молекул воды; вызванную этим эффектом разность потенциалов мы будем условно считать включенной в величину φ'_e . Между вольта-потенциалом $V_{\text{Hg-раств}}$ и величинами $\chi_{\text{H}_2\text{O}}$, φ_0 и φ_e существует очевидное соотношение

$$V_{\text{Hg-раств}} - \chi_{\text{H}_2\text{O}} - \varphi_0 + \varphi_e = 0, \quad (3)$$

откуда, согласно (2)

$$\chi_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{Hg}} - \chi_{\text{H}_2\text{O}} = \varphi'_e - \varphi_e - V_{\text{Hg-раств}}. \quad (4)$$

Величины вольта-потенциалов ртуть — раствор доступны измерению [11]; согласно Клейну и Ланге, величина $V_{\text{Hg-раств}}$ для раствора, в котором активность ионов ртути равна единице, составляет 0,69. Отсюда, принимая по Грэму [7] потенциал нулевого заряда ртути равным —0,47 относительно нормального каломельного электрода, и, следовательно, —0,99 относительно нормального ртутного электрода, находим для интересующей нас величины $V_{\text{Hg-раств}}$ значение —0,30*. Таким образом

$$\chi_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{Hg}} - \chi_{\text{H}_2\text{O}} = \varphi'_e - \varphi_e + 0,30. \quad (5)$$

Если принять $\varphi'_e = \varphi_e$, то из (5) следует, что $\chi_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{Hg}} - \chi_{\text{H}_2\text{O}} = 0,30$. Это соотношение соответствовало бы более сильной ориентации отрицательных концов диполей воды в сторону металлической фазы по сравнению с аналогичной их ориентацией на свободной поверхности раствора. Такого рода эффект кажется возможным, если принять во внимание адсорбционное поведение на границе ртуть — раствор других молекул, содержащих отрицательно заряженные атомы. Величина его, однако, вероятно, существенно меньше и, как это можно предположить на основании выводов о значениях $\chi_{\text{H}_2\text{O}}$ и $\chi_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{Hg}}$, к которым мы пришли выше, вряд ли превышает 0,1V. К сожалению, использование уравнения (5) для количественного сопоставления величин $\chi_{\text{H}_2\text{O}}$ и $\chi_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{Hg}}$ в настоящее время затрудняется как отсутствием данных о величине $\varphi'_e - \varphi_e$, возмож-

* В цитированной работе [10] было приведено значение —0,33, так как при расчете потенциал нулевого заряда принимался равным —0,50 против нормального каломельного электрода.

но составляющей десятые вольта*, так и недостаточной точностью опытных значений $V_{\text{Hg-раств}}$ Клейна и Ланге. Особенно вызывает сомнения состояние поверхности ртути, с которой производились измерения вольта-потенциалов этими авторами. Так, очистка газа (азот, аргон), который проходил над поверхностью ртути, производилась пропусканием через щелочной раствор пирогаллола, концентрированную серную кислоту и стеклянный фильтр, что, конечно, нельзя считать удовлетворительным методом. Повторение измерений вольта-потенциалов ртуть — раствор с более совершенной методикой было бы желательным.

Температурный коэффициент χ . Если считать, что величина χ обусловлена ориентацией молекул в поверхностном слое жидкости, то повышение температуры, уменьшая степень ориентации, должно приводить к уменьшению абсолютного значения χ . Иначе говоря, знак температурного коэффициента χ должен быть обратным знаку χ . Таким образом измерение температурного коэффициента χ позволило бы сделать определенные выводы о знаке χ . К сожалению, величина $d\chi/dt$ как и всякий температурный коэффициент отдельного скачка потенциала, недоступна прямому измерению. На опыте можно измерить э. д. с., E , например, такой цепи (t_1 — постоянное, t_2 — переменное):

Hg, Hg ₂ Cl ₂ , N KCl	0,01 N KCl	0,01 N KCl	Воздух	0,01 N KCl	Hg, Hg ₂ Cl ₂ , N KCl
при t_1	в H ₂ O при t_1	в H ₂ O при t_2	4	в H ₂ O при t_1	при t_1
1	2	3		5	6

Вместо водного раствора KCl в 2, 3 и 5 можно, очевидно, использовать любой другой раствор в воде или другом растворителе. Подобным же образом каломельные электроды 1 и 6 можно заменить на другие электроды сравнения. В величину E наряду с температурным коэффициентом χ , помноженным на $(t_2 - t_1)$, входит еще разность потенциалов на границе между двумя растворами 2 и 3 одинакового состава, но находящимися при различных температурах. Величина эта не может быть вычислена из температурного коэффициента подвижности ионов или найдена независимым путем из опыта [12], поэтому истолкование результатов, полученных с цепями указанного типа, всегда оставляет сомнения. Укажем все же на некоторые данные. З. А. Иофа измерил по методу Кенрика [1] величину dE/dt для 0,01 N KCl в воде; 0,01 N NH₄NO₃ в этиловом спирте; 0,1 N LiNO₃ и 0,01 N LiCl в изоамиловом спирте; 0,015 N N(C₂H₅)₄Cl в хлороформе и 0,01 N LiCl в ацетоне. Оказалось, что в случае спиртов, т. е. растворителей, для которых мы предполагаем отрицательное значение χ , величина dE/dt положительна, в то время как в случае растворов в воде и хлороформе, для которых вероятно положительное значение χ , dE/dt отрицательно. Эти результаты находятся в согласии с вышеизложенными выводами теории, если пренебречь термо-э. д. с. на границе 2—3 и считать таким образом, что dE/dt можно приравнять $d\chi/dt$ **. Такой вывод получает некоторое подкрепление при рассмотрении характера зависимости E от T (T — абсолютная температура, соответствующая температуре t_2). В случае растворов 0,01 N KCl в воде в интервале температур от 3 до 90°C;

* Если, следуя Я. И. Френкелю, считать, что ϕ_e положительно, то приближение к поверхности металла слоя поляризующихся молекул воды должно уменьшать величину ϕ_e , и, следовательно, разность $\phi'_e - \phi_e$ должна быть отрицательной.

** Допущение о малости величины разности потенциалов между двумя водными растворами KCl различной температуры, которое, повидимому, находит подтверждение в результатах приводимого ниже расчета, не может быть распространено на водные растворы любого состава. Это следует, в частности, и из измерений, проведенных с цепью, аналогичной изображенной выше, в которых KCl был заменен на H₂SO₄.

0,01 N NH_4NO_3 в $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ в интервале температур от -23 до 72°C и солей Li в $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$ в интервале температур от -20 до 100°C величина E может быть выражена соотношением

$$E = \text{const} + \frac{a}{T}, \quad (6)$$

где a равно соответственно $+24$, -89 и -67V/град. , а const обозначает значение $-a/T$ при $T = t_1 + 273^\circ$. Такого рода зависимость потенциала от температуры следует ожидать, как указал М. И. Темкин при обсуждении этих результатов, если χ -потенциал определяется ориентацией диполей, и степень ориентации мала. Если принять это толкование, то величина a/T выражает, очевидно, абсолютное значение χ при температуре T . Для величин $\chi_{\text{H}_2\text{O}}$ и $\chi_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}$ при 18°C , где $\chi_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}$ — потенциал этиловый спирт — газ, мы получаем таким путем из вышеприведенных данных соответственно $0,082$ и $-0,306$. Отсюда находим $\chi_{\text{H}_2\text{O}} - \chi_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = 0,388\text{ V}$, что практически совпадает со значением $0,378\text{ V}$, найденным совершенно иным путем, а именно: из прямых измерений с системами типа

Hg, Hg_2Cl_2 , N KCl в воде	Водный раствор 0,01 N HCl	Воздух	Спиртовый раствор 0,01 N HCl	Hg, Hg_2Cl_2 , N KCl в воде
1	2	3	4	5

в предположении, что можно пренебречь разностью потенциалов на границе между спиртовым и водным растворами 4—5 [2].

Несмотря на это хорошее согласие, было бы преждевременным придавать выводам, основанным на измерении температурного коэффициента цепей, содержащих границу раздела раствор — газ, окончательное значение. Помимо уже указанных сомнений, вызванных неучетом термо-э. д. с., необходимо еще, в частности, отметить, что в случае 0,01 N LiCl в ацетоне наблюдается противоречие между наблюдаемым и ожидаемым на основании вышеизложенных соображений знаком величины dE/dt . Для растворов в ацетоне, так же как и для спиртовых растворов, величина χ должна быть отрицательна, и, следовательно, $d\chi/dt$ положительно. На опыте было, однако, найдено небольшое отрицательное значение dE/dt . Нам кажется, что продолжение измерений э. д. с. цепей с границами раздела жидкость — газ, находящимися при различных температурах, может представить значительный интерес.

Влияние малых концентраций электролитов на электрические свойства границы раствор — газ. Выше уже было указано, что изменения χ -потенциалов, наблюдаемые при введении в раствор неорганических электролитов, указывают на преимущественное (по сравнению с катионами) проникновение анионов в поверхностный слой. Эти эффекты очень четко выражены в области значительных концентраций. Однако и в области низких концентраций растворов электролитов наблюдаются определенные изменения электрических свойств поверхностного слоя растворов. Так как на основании этих явлений делались выводы о знаке и даже о величине χ , необходимо остановиться на них несколько подробнее.

Первые соображения по этому поводу были высказаны Ленардом [13] на основании исследования электричества разбрызгивания или, по терминологии Христиансена [14], баллоэлектрического эффекта. Ленард показал, что суммарный электрический заряд, который несут мельчайшие капельки, образующиеся при разрыве поверхности воды, в случае очень разбавленных водных растворов электролитов отрицателен. При повышении концентрации электролитов до 10^{-3} — 10^{-2} N знак заряда меняется на положительный. Необходимо отметить, что различные авторы при иссле-

довании электричества разбрызгивания не всегда мерили те же величины. Так, нужно различать между зарядом мельчайших капелек, уносимых струей газа, применяемой для распыления раствора, и зарядом более крупных капелек, оседающих на поверхности металлического препятствия (электрод), расположенного по пути этой струи. В дальнейшем под зарядом капелек мы будем подразумевать заряд капелек с наименьшим радиусом, уносимых струей. Заряд капелек в случае наиболее разбавленных растворов объясним, если предположить, что внешняя обкладка диффузного ионного двойного слоя на поверхности раствора образована анионами, избыток которых определяет отрицательный знак заряда малых капелек. Для объяснения обращения знака заряда при повышении концентрации электролита Ленард предположил существование на границе вода—газ разности потенциалов, обусловленной диэлектрическим смещением в молекулах воды, обращенных отрицательным концом в сторону газовой фазы. При увеличении концентрации электролита этот дипольный слой нейтрализуется ионами электролита, что приводит к накоплению катионов вблизи границы раздела раствор — газ. А. Н. Фрумкин и А. Д. Обручева [15] на основании сопоставления опытного материала по разностям потенциалов на границе раствор — газ со значениями баллоэлектрических эффектов по Христиансену показали, что между этими двумя величинами существует ясно выраженное соответствие. В случае растворов, содержащих поверхностно-активные нейтральные молекулы в присутствии неорганических электролитов, наблюдается положительное зарядение отрывающихся капелек, если величина $\Delta\chi$ положительна (например, растворы галоидозамещенных), и отрицательное зарядение в случае отрицательного $\Delta\chi$. Иначе говоря, отрывающиеся капельки несут заряд, обратный заряду обращенного к газовой фазе конца дипольных молекул. Чисто водные растворы ведут себя так, как будто бы величина $\chi_{\text{H}_2\text{O}}$ имела небольшое положительное значение. А. Н. Фрумкин и А. Д. Обручева высказали с некоторыми оговорками предположение, согласно которому наблюдаемое соотношение объясняется преимущественным приближением к границе раздела раствор — газ ионов, знак которых обратен знаку ориентированных в сторону газовой фазы концов молекулярных диполей. На основе этого предположения, зная величину $\Delta\chi$, при которой баллоэлектрический эффект практически обращается в нуль, можно оценить и χ -потенциал чистой воды, что приводит к значению $\chi_{\text{H}_2\text{O}} \sim 0,02\text{V}$. Однако изложенное представление вызвало сомнения у самих авторов в связи с необходимостью допущения о значительном проникновении электрического поля ориентированных диполей вглубь раствора, и с трудностями, возникавшими при истолковании баллоэлектрических свойств растворов органических электролитов. Как показал Г. Л. Натансон [16], установленное А. Н. Фрумкиным и А. Д. Обручевой соотношение между значениями $\Delta\chi$ и величинами баллоэлектрических эффектов может быть объяснено и не прибегая к специальным представлениям о распределении ионов в поверхностном слое в присутствии адсорбированных диполей. Действительно, растяжение поверхности, предшествующее отрыву капелек, должно приводить к уменьшению величины $\Delta\chi$, так как процесс возникновения ориентированного адсорбционного слоя требует времени. Поэтому в случае достаточно хорошей проводимости раствора, обеспечивающей постоянство потенциала внутри жидкой фазы, потенциал в газовой фазе вблизи свежedefормированной поверхности должен отличаться от потенциала вблизи поверхности, находящейся в равновесном состоянии, на величину $\Delta\chi - \Delta\chi'$, где $\Delta\chi'$ обозначает «неустановившееся» значение $\Delta\chi$. В воздушном пространстве должны, следовательно, возникать вольта-потенциалы и на поверхности жидкости появляться свободные заряды. Знак последних в случае растянутой поверхности тождествен со знаком $\Delta\chi - \Delta\chi'$, т. е. со знаком $\Delta\chi'$, поскольку в первые моменты после образования поверхности должно выполняться соотношение $|\Delta\chi'| < |\Delta\chi|$. Этим и объясняется по Натансону наблю-

даемое на опыте соответствие между знаком заряда маленьких капелек и величины $\Delta\chi$. В случае воды аналогичную «инверсию» знака заряда капелек по сравнению со знаком заряда внешней обкладки двойного электрического слоя можно ожидать, если адсорбция анионов требует некоторого времени. Что касается поля, обусловленного ориентацией молекул самого растворителя, то соответствующее ему значение χ должно устанавливаться в очень короткий промежуток времени, так что при полном отсутствии адсорбированных слоев баллоэлектрический эффект вообще не должен был бы проявляться. Таким образом из данных по баллоэлектрическому эффекту можно сделать выводы лишь о величинах $\Delta\chi$, но не о величине χ_{H_2O} .

Заметим еще, что в посвященной вопросу о баллоэффекте работе Малярского [17], как это следует из анализа полученных им данных и примененного метода измерения, наблюдаемая при распылении жидкости электризация зависела в основном от явлений на границе раствор — стекло, а не на границе раствор — газ. В таких случаях из баллоэлектрических измерений, очевидно, вообще нельзя делать выводов об электрических свойствах границы раствор — газ.

Остановимся теперь на данных по зависимости χ от концентрации электролита в области разбавленных растворов, полученных непосредственно из опыта. Как уже было указано, А. Н. Фрумкин [1] нашел, что природа неорганических катионов не оказывает заметного влияния на величину χ -потенциала. Однако более детальное исследование поведения разбавленных растворов, проведенное М. А. Геровичем*, привело к несколько иным выводам. А именно: если выбрать в качестве «электрода сравнения» поверхность дважды перегнанной воды, то при переходе к растворам электролитов наблюдаются хотя и небольшие, но вполне измеримые сдвиги χ -потенциала в отрицательную сторону. В табл. 1 приведены средние данные, полученные для растворов хлоридов и нитратов из большого числа опытов (в милливольттах).

Таблица 1

c	KCl	HCl	BaCl ₂	La(NO ₃) ₃	Th(NO ₃) ₄
10 ⁻⁶ N	—	—	—	—	—17
10 ⁻⁵ N	— 5	—12	— 8	—15	—20
10 ⁻⁴ N	—15	—20	—14	—19	—22
10 ⁻³ N	—21	—22	—20	—22	—24
10 ⁻² N	—24	—24	—24	—24	—24

KJ ведет себя сходно с KCl. Измерения производились при помощи полониевого зонда или горизонтального струйчатого электрода [19], расположенных над покоящейся поверхностью исследуемой жидкости и соединенных с изолированным бинантом бинантного электрометра; исследуемая жидкость отводилась к земле при помощи нормального каломельного электрода. Значения, приведенные в табл. 1, являются разностями между измеренными разностями потенциалов на концах цепей Hg, Hg₂Cl₂, N KCl | раствор [воздух] зонд и Hg, Hg₂Cl₂, N KCl | вода [воздух] зонд.

В приведенные значения, кроме изменения χ -потенциала, входят также изменения диффузионного потенциала на границе N KCl | раствор в зависимости от состава раствора. Так, наблюдаемое изменение χ -потенциала при переходе от 10⁻⁵N KCl к 10⁻²N, составляющее —19 mV, следовало бы исправить на разность диффузионных потенциалов на границе

* Указанное исследование было выполнено на кафедре электрохимии МГУ в 1933 г. В этих измерениях принимал участие студент А. И. Панкратов. В литературе имелось до сих пор лишь совсем краткое упоминание о полученных результатах [18].

$N KCl | 10^{-2} N KCl$ и $N KCl | 10^{-5} N KCl$, т. е. на диффузионный потенциал $10^{-5} N KCl | 10^{-2} N KCl$, равный ~ -3 мВ. Введение этого исправления уменьшило бы значения, приведенные в последней строчке табл. 1, на 2—4 мВ по абсолютной величине. Однако ввиду затруднительности точного расчета диффузионных потенциалов для некоторых из примененных систем, в табл. 1 приводятся опытные данные без введения указанной поправки. Таким образом из измерений М. А. Геровича следует, что χ -потенциал чистой воды примерно на 0,02 В положительнее χ -потенциала 0,01 $N KCl$ *. Наблюдаемые значения изменения χ -потенциала относятся к покоящейся поверхности жидкости; непрерывное обновление поверхности, обусловленное перетеканием через края воронки, приводит к уменьшению наблюдаемых эффектов.

Этот положительный χ -потенциал «чистой» воды исчезает при повышении концентрации электролита; исчезновение его происходит при тем более низких концентрациях, чем выше зарядность катиона (ион H^+ ведет себя как многозарядные катионы). Тот факт, что действие многозарядных и, следовательно, сильно гидратированных катионов проявляется при значительно более низких концентрациях, чем действие однозарядных, указывает на наличие некоторого электрического поля в поверхностном слое «чистой» воды, под влиянием которого в присутствии растворенного электролита происходит перераспределение ионов, приводящее к уменьшению исходной разности потенциалов. Последняя могла бы быть обусловлена преимущественной ориентацией диполей воды отрицательным концом в сторону газовой фазы, распространяющейся на некоторую глубину в объем жидкости. Для установления указанной ориентации требуется, повидимому, некоторое не слишком малое время. Нужно, однако, признать, что указанное объяснение, находящееся в согласии с ранее приведенными

* Здесь необходимо указать на расхождение между выводами М. А. Геровича и результатами, полученными Клейном и Ланге [14] и Бюлем [20]. Клейн и Ланге производили измерения, которые позволяли определять зависимость суммы скачков потенциала металл — раствор и раствор — воздух от концентрации раствора, применяя электроды как 1-го, так и 2-го рода (например, Ag , $AgNO_3$ или $Ag:KCl_{нас.}, AgCl$). Сопоставляя полученные данные с результатами измерений с обычными концентрационными цепями, можно сделать заключения о концентрационной зависимости скачка потенциала раствор — воздух. Клейн и Ланге находят, что величина $\chi_{раств}$ не зависит от концентрации электролита, если последняя меньше 0,1N. Измерения Клейна и Ланге были доведены до концентрации 3—7·10⁻⁶. Причина расхождений этих данных с результатами М. А. Геровича остается неясной. Для ее выяснения было проведено некоторое число измерений с цепями такого же типа, как применявшиеся Клейном и Ланге, однако в пределах концентраций, в которых применявшиеся электроды давали устойчивые значения потенциала, определенные таким путем изменения величины χ_{H_2O} были близки к значениям, приведенным в табл. 1. Зависимость величины $\chi_{раств}$ от концентрации электролита в области концентраций от 0,1N до 0,0001N, была исследована Бюлем [20]. Разности значений $\chi_{раств}$, возникающих на границе раствор — газ, для растворов различной концентрации Бюль определял по методу вертикальной струи (Кейрика) с внесением поправок на диффузионный потенциал и на потенциал течения, возникающий при прохождении струи раствора через капилляр. При повышении концентрации наблюдался некоторый сдвиг величины $\chi_{раств}$ в сторону более отрицательных значений. Отсюда на основании расчетов, на которых здесь невозможно подробнее останавливаться, Бюль приходит к выводу, что χ_{H_2O} равно 5,5 мВ. Это значение по знаку и по порядку величины приближается к величине эффекта, обнаруженного М. А. Геровичем, хотя и значительно меньше последнего. Различие связано, вероятно, с тем, что данные Бюля относятся к поверхности жидкости, текущей по стенке, а обновление поверхности, как было наблюждено нами, значительно снижает величину указанного эффекта. Вызывает, кроме того, сомнения способ введения поправки на потенциал течения, применявшийся Бюлем, основанный на допущении о сохранении неизменным значения потенциала течения, независимо от того, вытекает ли струя из капилляра в воздух или в раствор. По нашим наблюдениям, изменение давления внутри струи и, следовательно, скорости течения, происходящее, когда на пути струи возникает препятствие в виде жидкой поверхности, достаточно, чтобы заметно повлиять на потенциал течения.

Значение 0,02 В, полученное в нашей работе, возможно, несколько занижено под влиянием уголекислоты воздуха, присутствие которой не было исключено.

выводами о знаке величины $\chi_{\text{H}_2\text{O}}$, не является единственно возможным. Можно было бы представить также, что и в «чистой» воде происходит некоторая небольшая адсорбция анионов и объяснить влияние повышения концентрации электролита уменьшением диффузности возникающего в результате этой адсорбции скачка потенциала. При этом, для того чтобы истолковать наблюдаемую зависимость от концентрации и природы раствора, нужно было бы еще допустить, что число адсорбированных анионов не меняется при переходе от Cl^- к J^- (и не возрастает существенно при изменении концентрации электролита в пределах от 10^{-6} к 10^{-2} N, так как в противном случае влияние уменьшения диффузности двойного слоя на изменение скачка потенциала перекрывалось бы влиянием увеличения абсолютной величины заряда). Природа предполагаемого адсорбционного эффекта должна была бы, следовательно, существенным образом отличаться от природы адсорбционных эффектов, наблюдаемых при более высоких концентрациях. Если бы речь шла об адсорбции на твердой поверхности, адсорбционный эффект, наблюдаемый при малых концентрациях, можно было бы отнести к присутствующим в малом числе на поверхности особо активным точкам, адсорбцию же, наблюдаемую при более высокой концентрации, — к участкам поверхности со средним значением энергии адсорбции. Однако неясно, какой физический смысл можно вложить в эти представления в случае жидкой поверхности, и мы бы отбросили этот второй вариант объяснения, если бы не данные по катафорезу пузырьков газа и по баллоэлектрическому эффекту. Наиболее надежные измерения катафореза пузырьков в воде [18] при возможно низком содержании растворенных электролитов приводят к выводу об отрицательном заряде обращенной к газовой фазе обкладки двойного слоя*. Электрокинетически активной может быть, однако, только ионная составляющая двойного слоя; таким образом во внешней части поверхностного слоя разбавленных растворов электролитов, судя по катафоретическим данным, должен содержаться избыток анионов. Наличие свободных отрицательных зарядов во внешней части обкладки двойного слоя необходимо также допустить, чтобы объяснить знак баллоэффекта, наблюдаемого, как уже было указано выше, в случае чистой воды и разбавленных растворов. Это как будто говорит в пользу второго, казалось бы менее вероятного, объяснения обнаруженного М. А. Геровичем эффекта.

Мы остановились на важнейших опытных данных, которые можно использовать для суждения о величине $\chi_{\text{H}_2\text{O}}$. Было еще несколько попыток рассчитать или непосредственно измерить эту величину. Вейль [22], рассматривая возможную ориентацию молекул воды в поверхностном слое, приходит к выводу, что наружная часть поверхностного слоя должна быть образована отрицательно заряженными атомами; иначе говоря, $\chi_{\text{H}_2\text{O}}$ — положительно. Пассот [23] приходит к аналогичному выводу, рассматривая влияние сил изображения на ориентацию молекулы воды, переходящей из газовой фазы в жидкость. Напротив, по Фервею [24], исходящему из представления о ледоподобной структуре воды, более вероятно, что молекулы воды обращены в сторону газовой фазы своими протонами, и, следовательно, $\chi_{\text{H}_2\text{O}}$ — отрицательно. Чальмерс и Паскилл [25] предполагали дезориентацию молекул воды, находящихся на поверхности пористого тела, например фильтровальной бумаги или BaSO_4 , приводящую к исчезновению χ -потенциала. Определение величины $\Delta\chi$ при переходе от свободной поверхности воды к воде, впитанной в пористое тело, должно позволить таким образом найти величину $\chi_{\text{H}_2\text{O}}$, согласно данным этих авторов, равную — 0,26. Вывод

* Согласно Германсу [21], измерявшему движение свободной поверхности водных растворов между двумя электродами, направление движения воды соответствует не отрицательному, а положительному заряду внешней части двойного слоя. При рассмотрении описания его опытов, создается, однако, впечатление, что движения, которые он наблюдал, определялись не электрокинетическими явлениями, а какими-то другими факторами (например, градиентом поверхностного натяжения, вызванным эффектом Пельтье на границах электрод — жидкость).

о дезориентации адсорбированных молекул воды является, однако, совершенно необоснованным.

Таким образом, несмотря на большое число работ, посвященных обсуждаемой задаче, определение не только величины, но даже знака $\chi_{\text{H}_2\text{O}}$ до сих пор не дало однозначных результатов. Наиболее надежными представляются выводы, основанные на рассмотрении влияния на величину χ замены молекул воды в поверхностном слое на молекулы органических соединений, о характере ориентации которых имеются более определенные данные, а также на измерениях температурной зависимости потенциала цепей, содержащих границу раздела жидкость — газ. Эти данные делают вероятным небольшое положительное значение $\chi_{\text{H}_2\text{O}}$ (порядка 0,1—0,2V).

ВЫЧИСЛЕНИЕ χ -ПОТЕНЦИАЛОВ ИЗ СОПОСТАВЛЕНИЯ ХИМИЧЕСКИХ И РЕАЛЬНЫХ СВОБОДНЫХ ЭНЕРГИЙ ГИДРАТАЦИИ

Наряду с исследованием свойств границы раздела раствор — газ существует принципиально отличный способ определения величины $\chi_{\text{H}_2\text{O}}$, основанный на сопоставлении реальных и так называемых «химических» энергий гидратации ионов. Под реальными (свободными или полными) энергиями мы подразумеваем, следуя терминологии Е. Ланге и К. П. Мищенко [26], затрату энергии при прохождении ионов через границу раствор — газ. Эту величину, которую мы будем обозначать через A_p с положительным знаком, можно разложить на два слагаемых, а именно на химическую энергию гидратации A_x , происходящую вследствие взаимодействия иона с окружающими его молекулами воды, и на изменение электрической энергии, равное $-Fz\chi_{\text{H}_2\text{O}}$, где z — число положительных зарядов иона. Таким образом

$$A_p = A_x - Fz\chi_{\text{H}_2\text{O}}. \quad (7)$$

Как указали в 1930 г. А. Н. Фрумкин [27] и Е. Ланге и К. П. Мищенко [26], величины реальных энергий гидратации могут быть выражены через доступные измерению энергетические данные и вольта-потенциалы металл — раствор. В первых посвященных этому вопросу работах не делалось строгого разграничения между полными и свободными энергиями. Точное выражение для реальной свободной энергии гидратации катиона может быть представлено в следующем виде:

$$A_p = A_c + A_{\text{и}} - \varphi_e z - V_{12} z, \quad (8)$$

где A_c — свободная энергия сублимации металла (перехода в атомы), $A_{\text{и}}$ — свободная энергия ионизации атома металла, φ_e — работа выхода электрона из металла и V_{12} — вольта-потенциал металл — раствор при равновесном потенциале металла, соответствующем активности ионов в растворе, равной единице. Аналогичные выражения могут быть написаны и для полных реальных энергий гидратации. При помощи такого рода соотношений Клейн и Ланге [11] впервые определили величины реальных энергий сольватации. Среди более поздних работ необходимо отметить работу К. П. Мищенко и Э. И. Квят [28], подвергнувших тщательному критическому отбору необходимые термодинамические данные. К сожалению, во всех этих расчетах могли быть использованы только значения вольта-потенциалов Клейна и Ланге, которые, как уже было указано выше, возможно, не точны. Величина A_x не может быть непосредственно измерена, однако значительное число авторов делали попытки вычислить ее, исходя из тех или других представлений о структуре воды и строении ее молекулы. Сумма величин A_x для катионов и анионов, взятых в таких соотношениях, чтобы соблюдалось условие электронейтральности (иначе говоря, химическая свободная энергия гидратации соли, равная ее реальной свободной энергии гидра-

тации), может быть найдена из опыта. Поэтому значения A_x для отдельных ионов можно также получить, вводя некоторое дополнительное предположение о соотношении энергий для каких-нибудь катиона и аниона. Так, К. П. Мищенко [29] предполагает, что энергия сольватации катиона цезия и аниона иода равны. Однако, так как сравнение энергий гидратации для катиона и аниона невозможно без каких-либо модельных представлений о строении и расположении гидратирующих молекул воды, то второй путь принципиально не отличается от первого. Зная величины A_p и A_x , можно, очевидно, найти величину χ_{H_2O} . Такого рода расчеты были впервые выполнены Фервеем [30], а затем рядом авторов, использовавших различные способы вычисления химических энергий сольватации. Полученные значения χ_{H_2O} сопоставлены в табл. 2.

Таблица 2

Литературные данные	χ_{H_2O}
[30]*	-0,48
[31]	-0,36
[32]	-0,30
[28]	-0,3
[23]	$-0,3 \pm 0,1$ 0,29

Как видно, расхождения между вычисленными различными авторами по уравнению (7) величинами χ_{H_2O} велики. Расхождения эти связаны, очевидно, с ненадежностью вычисленных значений A_x . В задаче настоящей статьи не входит критическое рассмотрение различных способов вычисления A_x . Отметим только, что использование в этих расчетах модели распределения зарядов в молекуле воды основывались на сильно упрощенных схемах. Некоторые квантово-механические соображения [33] приводят к выводу, согласно которому молекула воды представляет собой подобие тетраэдрической системы с парами электронов на двух орбитах, связывающих атом О с атомами Н, и на двух других орбитах, обращенных в противоположную атомам Н сторону**. Существование последних орбит должно сказываться на энергии гидратации катионов, увеличивая последнюю. Необходимо иметь в виду, что определение χ_{H_2O} по уравнению (7) предполагает значительную точность вычисления A_p и A_x , поскольку член $Fz \chi_{H_2O}$, величина которого составляет несколько б. калорий, находится по разности величин, приближающихся к 100 ккал. Ошибка при определении этих величин порядка 10 или даже 5 % может изменить знак вычисленного значения χ_{H_2O} . Поэтому даже самым приближенным способом оценки или расчета, если они непосредственно дают величину χ_{H_2O} , как нам кажется, следует оказать предпочтение по сравнению с расчетами, использующими величины A_p и A_x . Заметим, что в случае правильности значения $\chi_{H_2O} = -0,48$, предлагаемого Фервеем, величина $\chi_{\text{раств}}$ должна была бы иметь отрицательное значение и в случае таких систем, как растворы трибромуксусной кислоты [2], несмотря на наличие на поверхности этих растворов отрицательно заряженных атомов галоида. Такой результат кажется нам совершенно неправдоподобным.

* Стрелов пользуется исправленными значениями энергий гидратации Латимера, Пипера и Сланского [34]. Последние полагали, что при помощи вычисленных энергий гидратации можно найти величину отдельного скачка потенциала металл — раствор (гальвани-потенциала). Вывод Латимера, Пипера и Сланского был подвергнут критике А. Н. Фрумкиным [10], указавшим, что примененный этими авторами цикл дает не гальвани-потенциал, а вольт-потенциал металл — раствор; при этом, однако, как указал А. Н. Фрумкин, необходимо пользоваться реальными, а не химическими энергиями гидратации, как это делали американские авторы. Это указание в статье А. Н. Фрумкина, повидимому, ускользнуло от внимания Стрелова, который возражает против критики расчета Латимера, Пипера и Сланского. По Стрелову, А. Н. Фрумкин якобы не учел того обстоятельства, что в работе Латимера, Пипера и Сланского речь идет не о реальных, а о химических энергиях гидратации. Возражение Стрелова основано на недоразумении, а вывод Фрумкина о несовместимости значений химических энергий гидратации Латимера, Пипера и Сланского со значениями реальных энергий гидратации, найденными Клейном и Ланге из измерений вольт-потенциалов, при положительном χ_{H_2O} совпадает с выводом самого Стрелова, поскольку последний, сопоставляя эти две группы данных, приходит к отрицательному значению χ_{H_2O} . На правильность критики Фрумкиным работы Латимера, Пипера и Сланского указывает Фервей [24].

** Фервей указывает на это обстоятельство, но не учитывает его в своих расчетах.

Представляет некоторый интерес провести расчет в обратной последовательности, т. е. исходя из некоторого значения $\chi_{\text{H}_2\text{O}}$.

Как было показано выше, исследование поверхностных свойств делает вероятным небольшое положительное значение $\chi_{\text{H}_2\text{O}}$. Примем $\chi_{\text{H}_2\text{O}} = 0,1$ В и, следовательно, $F\chi_{\text{H}_2\text{O}} = 2,3$ ккал. Используя значения реальных свободных энергий сольватации, вычисленные Мищенко и Квят по опытным данным Клейна и Ланге, мы получаем отсюда для химических свободных энергий величину 71 в случае Cs^+ и 68 в случае Cl^- . Меньшее значение величины $(A_x)_{\text{Cs}^+}$ по сравнению с $(A_x)_{\text{Cl}^-}$ находилось бы в согласии с фактом меньшей адсорбируемости на границе раздела вода — воздух иона Cl^- по сравнению с ионом Cs^+ [1]. Указанные величины близки к вычисленным Пассотом, но сильно расходятся с данными других авторов. Дальнейшее исследование адсорбционных явлений на границе вода — воздух при одновременном уточнении измерений величин реальных свободных энергий гидратации будет способствовать более точному разделению химических энергий гидратации солей между катионами и анионами.

ВЫВОДЫ

1. Приведены опытные данные по зависимости разности потенциалов на границе вода — воздух $\chi_{\text{H}_2\text{O}}$ от концентрации разбавленных растворов электролитов и данные по температурному коэффициенту разности потенциалов на концах цепей, содержащих границы раздела вода — воздух и спирты — воздух.

2. Критически рассмотрены различные попытки определения величины $\chi_{\text{H}_2\text{O}}$. Показано, что наиболее вероятно положительное значение $\chi_{\text{H}_2\text{O}}$ порядка 0,1–0,2 В.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила
24. VI. 1955

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Фрумкин, Сборник работ Физико-химического института им. Л. Я. Карпова, вып. 2, 106, 1924; Zs. phys. Chem., 109, 34, 1924.
2. А. Н. Фрумкин, Сборник работ физико-химического института им. Л. Я. Карпова, вып. 3, 3, 1924; Zs. phys. Chem., 111, 190, 1924.
3. A. N. Frumkin, Ergebn. d. exakt. Naturwiss., 7, 235, 1928; Colloid Symposium Annual, 7, 89, 1930.
4. А. Н. Фрумкин, В. С. Багоцкий, З. А. Иофа, Б. Н. Кабанов, Кинетика электродных процессов, Изд-во МГУ, Москва, 1952, стр. 37.
5. E. Mackor, Rec. trav. chim. Pays-Bas., 70, 747, 1951.
6. C. Addison, D. Litherland, Journ. Chem. Soc., 1159, 1953.
7. D. Grahame, E. Coffin, J. Cummings, M. Poth, Journ. Amer. Chem. Soc., 74, 1207, 1952.
8. H. Oel, H. Strehlow, Zs. Elektrochem., 58, 665, 1954; Zs. phys. Chem., N. F., 1, 241, 1954. K. Bonhoeffer, Angew. Chem., 67, 1, 1955.
9. A. N. Frumkin, Zs. Elektrochem., 59, 807, 819, 821, 1955.
10. A. N. Frumkin, Journ. Chem. Phys., 7, 552, 1939.
11. O. Klein, E. Lange, Zs. Elektrochem., 43, 570, 1937.
12. М. И. Темкин, Труды Совещания по электрохимии, Изд-во АН СССР, М., 1953, стр. 181.
13. P. Lenard, Ann. Phys., 47, 463, 1915.
14. C. Christiansen, Ann. Phys., 40, 122, 233, 1913; 51, 530, 1916; 59, 95, 1919.
15. A. N. Frumkin u. A. D. Obrucheva, Koll. Zeitschr., 54, 2, 1931.
16. Г. Л. Натансон, ДАН, 73, 975, 1950; Электризация при распылении жидкостей, Докторская диссертация, НИФХИ, им. Л. Я. Карпова, 1955.
17. T. Malarski, Acta physica polonica, III, 3, 43, 1934.
18. N. Bach, A. Gilman, Acta phys. chim. URSS, 9, 1, 1938.
19. M. Gerovich, A. N. Frumkin, Acta phys. Chim. URSS, 2, 1, 1935.
20. A. Bühl, Ann. Phys., (4), 84, 211, 1927.
21. J. Hermans, Rec. trav. chim. Pays-Bas, 60, 747, 1941.
22. Weyl, Journ. Coll. Sci., 6, 389, 1951.
23. G. Passoth, Zs. phys. Chem., 203, 275, 1954.
24. E. Verwey, Rec. trav. chim. Pays-Bas., 61, 564, 1942.

25. J. Chalmers, F. Pasquill, Phil. Mag., 23, 88, 1937.
 26. E. Lange, K. Miscenko, Zs. phys. Chem. (A), 149, 1, 1930.
 27. Цит. по И. А. Казарновскому, Свойства растворов электролитов. Пятая физико-химическая конференция, Л., 1930, стр. 187.
 28. К. П. Мищенко, Э. И. Квят, Журн. физ. химии, 28, 1451, 1954.
 29. К. П. Мищенко, Журн. физ. химии, 26, 1736, 1952; К. П. Мищенко А. М. Сухотин, Журн. физ. химии, 27, 26, 1953.
 30. E. Verwey, Rec. trav. chim. Pays-Bas., 61, 127, 1942.
 31. M. Strehlow, Zs. Elektrochem., 56, 119, 1952.
 32. N. S. Hush, Austr. Journ. Sci. Res., 1, 480, 1948.
 33. J. Pople, Proc. Roy. Soc. (A), 202, 323, 1950; P. Lennard — Jones J. Pople, Farad. Soc., Disc., 10, 9, 1951.
 34. W. Latimer, K. Pitzer, C. Slansky, Journ. Chem. Phys., 7, 108 1939.
-