

АДСОРБЦИЯ ПОТЕНЦИАЛОПРЕДЕЛЯЮЩИХ ИОНОВ НА ГРАНИЦЕ ОКСИД - РАСТВОР ЭЛЕКТРОЛИТА И РАСЧЕТ ЭЛЕКТРОПОВЕРХНОСТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ОКСИДОВ

В последние десятилетия дисперсии нерастворимых оксидов являются одним из наиболее изучаемых объектов в коллоидной химии. Интерес к их изучению обусловлен как широким распространением оксидов в природе, так и многообразным применением на практике. К настоящему времени в мировой литературе накоплен обширный экспериментальный и теоретический материал по электроповерхностным (адсорбционным и электрокинетическим) свойствам оксидов. Однако единого подхода к пониманию механизма заряжения оксидной поверхности и строения двойного электрического слоя (ДЭС) на границе оксид – раствор электролита пока нет, и теоретическое описание развито для наиболее простого случая – растворов 1:1 – зарядных электролитов.

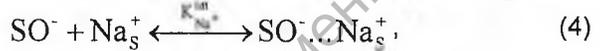
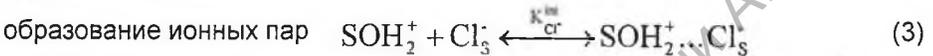
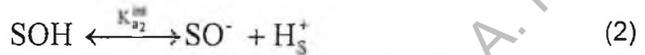
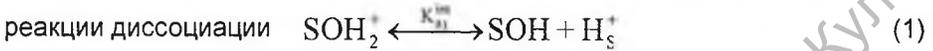
Образование ДЭС на поверхности оксидов в растворах электролитов можно рассматривать либо как результат адсорбции потенциалоопределяющих ионов (ПОИ) H^+ и OH^- , либо как результат диссоциации поверхностных групп, причем в термодинамическом отношении эти процессы неразличимы. Состояние поверхности, при котором на ней находится одинаковое количество положительно и отрицательно заряженных групп, называется точкой нулевого заряда (ТНЗ). При этом суммарный поверхностный заряд (σ_0) равен нулю и величины адсорбции H^+ и OH^- ионов одинаковы.

Для описания процесса заряжения поверхности оксидов в растворах электролитов используют различные теоретические представления.

Согласно представлениям, развитым Ликлема, поверхность оксида представляет собой пористый ионопроницаемый слой ("гель-слой") [1,2]. При этом предполагается, что поверхностный заряд и часть противоионов могут находиться не только на твердой поверхности, но и внутри нее, в приповерхностном слое твердой фазы, который проницаем для ионов. Глубина проникновения ионов определяется их размерами, а также размерами пор.

Модель "гель-слоя" получила дальнейшее развитие в работах Перрама [3] и Мартынова [4], однако для ее практического применения необходимо иметь информацию о толщине и пористости "гель-слоя", что, как правило, не известно.

Другая группа исследователей представляет поверхность раздела как плоский непроницаемый барьер, акцентируя внимание на границе раздела фаз [5-8]. В работах Левина, Ятса и Хили [5] развиты представления, получившие впоследствии название "модели ионных пар". Согласно этой модели предполагается, что на границе раздела происходят реакции диссоциации и образования ионных пар. Если в качестве фонового электролита используется хлорид натрия, то на поверхности оксида могут происходить следующие четыре процесса:



где K_s^{int} – "собственные" (intrinsic) константы ионизации, индекс "s" означает локализацию иона в области ДЭС, точнее вблизи соответствующего заряженного центра.

Связь между равновесными концентрациями заряженных, незаряженных и ассоциированных поверхностных групп, pH и концентрацией раствора задается следующими уравнениями:

$$\frac{v_{\text{SOH}_2^+}}{v_{\text{SOH}}} = \frac{a_{\text{H}^+}}{K_{a1}^{\text{int}}} \exp\left(-\frac{e\Psi_0}{kT}\right); K_{a1}^{\text{int}} = \exp\left[\frac{\mu_{\text{SOH}_2^+}^0 - \mu_{\text{SOH}}^0 - \mu_{\text{H}^+}^0}{kT}\right] \quad (5)$$

$$\frac{v_{\text{SO}^-}}{v_{\text{SOH}}} = \frac{K_{a2}^{\text{int}}}{a_{\text{H}^+}} \exp\left(\frac{e\Psi_0}{kT}\right); K_{a2}^{\text{int}} = \exp\left[\frac{\mu_{\text{SOH}}^0 - \mu_{\text{SO}^-}^0 - \mu_{\text{H}^+}^0}{kT}\right] \quad (6)$$

$$\frac{v_{\text{SOH}_2^+ \cdots \text{Cl}^-}}{v_{\text{SOH}_2^+}} = \frac{K_{\text{Cl}}^{\text{int}}}{c} \exp\left(-\frac{pE + e\Psi_0}{kT}\right); K_{\text{Cl}}^{\text{int}} = \exp\left[\frac{\mu_{\text{SOH}_2\text{Cl}}^0 - \mu_{\text{SOH}_2^+}^0 - \mu_{\text{Cl}^-}^0}{kT}\right] \quad (7)$$

$$\frac{v_{\text{SO}^- \cdots \text{Na}^+}}{v_{\text{SONa}}} = \frac{K_{\text{Na}}^{\text{int}}}{c} \exp\left(\frac{pE + e\Psi_0}{kT}\right); K_{\text{Na}}^{\text{int}} = \exp\left[\frac{\mu_{\text{SONa}}^0 - \mu_{\text{SO}^-}^0 - \mu_{\text{Na}^+}^0}{kT}\right] \quad (8)$$

где pE – электростатическая энергия ионной пары; v_i – равновесные поверхностные концентрации; c – концентрация фонового электролита.

Пусть N_s – общее число доступных мест на поверхности:

$$N_s = v_{\text{SOH}} + v_{\text{SOH}_2^+} + v_{\text{SO}^-} + v_{\text{SOH}_2\text{Cl}} + v_{\text{SONa}}, \quad (9)$$

Θ_+° и Θ_-° – степень заполнения поверхности ионами H^+ и OH^- ,

Θ_+° и Θ_-° – степень заполнения поверхности поверхностными комплексами.

$$\Theta_+^* = \frac{V_{\text{SOH}_2^+}}{N_s}; \Theta_-' = \frac{V_{\text{SO}^-}}{N_s}; \Theta_+'' = \frac{V_{\text{SOH}_2\text{Cl}}}{N_s}; \Theta_-'' = \frac{V_{\text{SONa}}}{N_s} \quad (10)$$

Авторы получили выражение для поверхностного потенциала ψ_0 как функции pH раствора:

$$\psi_0 = -2.3 \frac{RT}{F} \Delta \text{pH} - 2.3 \frac{RT}{F} \lg \left(\frac{\Theta_+'}{\Theta_-' } \right)^{\frac{1}{2}} = -2.3 \frac{RT}{F} \left[\Delta \text{pH} - \frac{1}{2} \lg \left(\frac{\Theta_+'}{\Theta_-' } \right) \right] \quad (11)$$

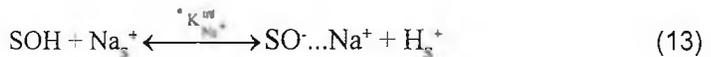
$$\Delta \text{pH} = \text{pH} + \frac{1}{2} \lg K_{a_1}^{\text{int}} K_{a_2}^{\text{int}} \quad (12)$$

Для описания связи между зарядом и потенциалом авторы используют классическую модель ДЭС Гуи-Штерна-Грэма [9]. Рассчитанные авторами теоретические кривые зависимости заряда и потенциала от pH и концентрации раствора электролита близки к экспериментальным. Однако большое число подгоночных параметров делает теорию столь гибкой, что позволяет описать любые экспериментальные данные и затрудняет прогнозирование свойств оксидных систем.

Дальнейшее развитие "модели ионных пар" было проведено в работах Дэвиса, Джеймса и Лики [6-8]. Авторы так же, как и Левин, считают, что механизм заряжения поверхности основан не только на простой ионизации поверхностных групп, но и на поверхностном комплексообразовании. Поверхностные комплексы ионов электролита с ионизированными поверхностными местами образуются как за счет химического, так и за счет физического взаимодействия. Термину "ионные пары" авторы предпочитают термин "поверхностные комплексы".

Достоинством этой работы является предложенный авторами метод двойной экстраполяции для определения констант поверхностных реакций. Этот метод основан на обработке экспериментальных данных по адсорбции ПОИ как функции pH и концентрации фонового электролита. Для описания строения ДЭС на границе оксид – раствор электролита авторы используют модель Гуи-Штерна-Грэма [9].

Реакции заряжения поверхности и образования поверхностных комплексов (1-4) авторы предлагают записывать в более удобной для дальнейших расчетов форме:



где $K_{\text{Na}^+}^{\text{int}} = K_{a_2}^{\text{int}} K_{\text{Na}^+}^{\text{int}}$; $K_{\text{Cl}^-}^{\text{int}} = K_{a_1}^{\text{int}} / K_{\text{Cl}^-}^{\text{int}}$.

Поверхностный заряд σ_0 представляет собой общее число протонов, освобожденных или поглощенных в результате всех поверхностных реакций:

$$\sigma_s = B([\text{SOH}_2^+] + [\text{SOH}_2^+ \dots \text{Cl}^-] - [\text{SO}^-] - [\text{SO}^- \dots \text{Na}^+]) \quad (15)$$

$$\sigma_p = B([\text{SO}^- \dots \text{Na}^+] - [\text{SOH}_2^+ \dots \text{Cl}^-]), \quad (16)$$

где $B = 10^6 F/A$, A – площадь поверхности в $\text{см}^2/\text{л}$, σ_β – заряд в плоскости специфически сорбируемых противоионов ($\text{мкКл}/\text{см}^2$), при этом общее число доступных мест равно:

$$N_s = B([\text{SOH}_2^+] + [\text{SOH}_2^+ \dots \text{Cl}^-] + [\text{SOH}] + [\text{SO}^-] + [\text{SO}^- \dots \text{Na}^+]) \quad (17)$$

Теперь рассмотрим упрощенный случай: на поверхности происходят лишь кислотно-основные реакции. Тогда для отрицательно заряженной поверхности оксида при $\text{pH} > \text{pH}_{\text{ТНЗ}}$ поверхностная концентрация заряженных групп $[\text{SO}^-]$ может быть приближенно представлена как (σ_0/B) , а $[\text{SOH}]$ – как $(N_s - |\sigma_0|/B)$; концентрация положительно заряженных поверхностных групп $[\text{SOH}_2^+]$ считается пренебрежимо малой при достаточном удалении от ТНЗ. В этом случае доля заряженных групп будет равна: $\alpha_- = -\sigma_0/N_s$.

Тогда

$$K_{a_2}^{\text{int}} = \frac{-\sigma_0[\text{H}^+]}{N_s - |\sigma_0|} \exp\left(-\frac{e\Psi_0}{kT}\right) = \frac{\alpha_-}{1 - \alpha_-} [\text{H}^+] \exp\left(\frac{e\Psi_0}{kT}\right), \quad (18)$$

$$\text{p}K_{a_2}^{\text{int}} = \text{pH} - \lg\left(\frac{\alpha_-}{1 - \alpha_-}\right) + \frac{e\Psi_0}{2.3kT} = \text{p}Q_{a_2} + \frac{e\Psi_0}{2.3kT} \quad (19)$$

где Ψ_0 – поверхностный потенциал.

Аналогично для положительно заряженной поверхности при $\text{pH} < \text{pH}_{\text{ТНЗ}}$ $\alpha_+ = \sigma_0/N_s$ и:

$$\text{p}K_{a_1}^{\text{int}} = \text{pH} + \lg\left(\frac{\alpha_+}{1 - \alpha_+}\right) + \frac{e\Psi_0}{2.3kT} = \text{p}Q_{a_1} + \frac{e\Psi_0}{2.3kT} \quad (20)$$

Однако, не учитывая поверхностное комплексообразование (при повышенной концентрации NaCl), можно получить значительную ошибку. Поэтому, учитывая поверхностное комплексообразование для отрицательной поверхности оксида в растворе хлористого натрия, запишем:

$$-\sigma_0/B \approx [\text{SO}^-] + [\text{SO}^- \dots \text{Na}^+] \quad (21)$$

$$[\text{SOH}] = N_s - |\sigma_0|/B = N_s/B - [\text{SO}^-] - [\text{SO}^- \dots \text{Na}^+] \quad (22)$$

Учитывая, что $[\text{SO}^- \dots \text{Na}^+] = K_{\text{Na}^+}^{\text{int}} [\text{SO}^-][\text{Na}^+] \exp(-e\Psi_\beta/kT)$, можно записать уравнение (22) в следующем виде:

$$-\sigma_0/B \approx [\text{SO}^-](1 + [\text{Na}^+] \exp(-e\Psi_\beta/kT) K_{\text{Na}^+}^{\text{int}}), \quad (23)$$

где Ψ_β – потенциал в плоскости локализации поверхностных комплексов.

Тогда

$$K_{a_2}^{\text{int}} = \frac{-\sigma_0[\text{H}^+] \exp(e\Psi_0/kT)}{(N_s - |\sigma_0|)(1 + [\text{Na}^+] K_{\text{Na}^+}^{\text{int}} \exp(-e\Psi_\beta/kT))} \quad (24)$$

$$pK_{a_2}^{int} = pH - \lg\left(\frac{\alpha_-}{1 - \alpha_-}\right) + \frac{e\Psi_0}{2.3kT} + \lg\left[1 + [Na^+]K_{Na^+}^{int} \exp(-e\Psi_\beta/kT)\right] \quad (25)$$

и для положительной поверхности:

$$pK_{a_1}^{int} = pH + \lg\left(\frac{\alpha_+}{1 - \alpha_+}\right) + \frac{e\Psi_0}{2.3kT} - \lg\left[1 + [Cl^-]K_{Cl^-}^{int} \exp(e\Psi_\beta/kT)\right] \quad (26)$$

Подсчет коэффициентов кислотности $pQ_{a_2} = pH - \lg\frac{\alpha_-}{1 - \alpha_-}$ и экстраполяция их на незаряженную поверхность дает константы кислотности, являющиеся функцией концентрации электролита. Это означает, что механизм заряжения оксидов включает в себя больше, нежели простые амфотерные реакции, т.е. зависимость констант от концентрации происходит за счет поверхностного комплексообразования. Для определения значений истинных констант диссоциации при низких концентрациях электролита авторы предложили графический метод определения pK_i^{int} – метод двойной экстраполяции.

По данным адсорбционных измерений рассчитывают pQ_i^{int} для различных концентраций электролита и строится графическая зависимость pQ_i^{int} от $\alpha_+ + \sqrt{c}$. Кривые для каждой концентрации экстраполируют на $\alpha_+ \rightarrow 0$, через полученные точки проводят новую кривую, которую экстраполируют к нулевому значению \sqrt{c} . Полученные таким образом константы отвечают истинной константе диссоциации поверхности оксида при низких концентрациях электролита.

Далее авторы рассматривают противоположный случай, в котором поверхностное комплексообразование является единственно ответственным за экспериментально наблюдаемый поверхностный заряд. Тогда для отрицательно заряженной поверхности $\sigma_o/B = [SO^- \dots Na^+]$ и для положительно заряженной поверхности $\sigma_o/B = [SOH_2^+ \dots Cl^-]$.

Константа поверхностного комплексообразования в случае катиона Na^+ записывается следующим образом:

$$K_{Na^+}^{int} = \frac{[SO^- \dots Na^+][H^+]}{[SOH][Na^+]} \exp\left(\frac{e\Psi_0 - e\Psi_\beta}{kT}\right) \quad (27)$$

и в форме отрицательных логарифмов:

$$p^*K_{Na^+}^{int} = pH - \lg\left(\frac{\alpha_-}{1 - \alpha_-}\right) + \lg[Na^+] + \frac{e\Psi_0 - e\Psi_\beta}{kT} = p^*Q_{Na^+} + \frac{e\Psi_0 - e\Psi_\beta}{kT} \quad (28)$$

Заметим, что при $\sigma_o = 0$ и $\Psi_0 = \Psi_\beta$ $p^*K_{Na^+}^{int} = p^*Q_{Na^+}$.

Аналогично для положительно заряженной поверхности:

$$p^* K_{Cl^-}^{int} = pH + \lg \left(\frac{\alpha_+}{1 - \alpha_+} \right) - \lg [Cl^-] + \frac{e\Psi_0 - e\Psi_p}{kT} = p^* Q_{Cl^-} + \frac{e\Psi_0 - e\Psi_p}{kT} \quad (29)$$

Далее строится зависимость $p^* Q_i$ от $\alpha_i - \lg c$. Применяя метод двойной экстраполяции, находят $p^* K_i^{int}$. Первое экстраполирование проводят при $c = \text{const}$, $\alpha_i \rightarrow 0$, а второе при $c \rightarrow 1M$.

Рассмотренные выше представления, в которых заложена исходная идеализированная модель двухстадийной диссоциации одинаковых поверхностных OH^- групп оксидов, в современной литературе описываются как 2-pK модель.

Несколько иной подход при детальном рассмотрении реальной картины, имеющейся на поверхности оксидов в растворах электролитов, развивается в последние годы в работах голландских ученых. Так, в работах Де Вита, Ван Ремсдейка, Болта и Купала [10, 11] на основании представлений кристаллохимии и химии координационных соединений рассматривается возможность существования нескольких типов поверхностных гидроксильных групп, обуславливающих заряд поверхности, и учитывается координация атомов металла, образующего оксид, гидроксильными группами.

При описании заряжения поверхности, на которой находятся различные типы поверхностных групп, авторы предполагают, основываясь на данных кристаллографии и координационной химии, что только один тип поверхностных групп окажется активным по отношению к протону. В этом случае процесс адсорбции ПОИ можно описать одним уравнением:



Это уравнение характеризует поведение поверхности амфотерных оксидов с помощью одного значения pK и двух типов поверхностных групп $SOH^{1/2-}$ и $SOH_2^{1/2+}$.

В литературе этот подход носит название 1-pK модель.

Таким образом, изучая процесс адсорбции ПОИ на границе оксид – раствор электролита, можно определить заряд и потенциал поверхности, рассчитать константы поверхностных реакций и адсорбционных потенциалов ионов в возникающем на границе раздела двойном электрическом слое.

Рассмотрим на примере одной из модификаций гидроксида алюминия (бемите) расчет констант поверхностных реакций из результатов адсорбционных измерений.

Для определения величины адсорбции ПОИ на поверхности оксида на фоне растворов индифферентных электролитов используют метод непрерывного потенциометрического титрования. Этот метод позволяет провести достаточно быстро измерения при различных концентрациях ионов H^+ и OH^- и, таким образом, установить зависимость величины адсорбции от pH раствора.

Сущность метода определения величины адсорбции ПОИ потенциометрическим методом заключается в построении двух кривых титрования раствора электролита щелочью и кислотой в отсутствие и при наличии адсорбента. Кривые строятся в координатах $pH - V_{титранта}$ (пример приведен на рис. 1). Разность абс-

цисс точек, лежащих на двух кривых при одном значении рН, пропорциональна количеству адсорбированных ионов H^+ или OH^- при этом значении рН. Измеряя эти разности, находят величины адсорбции (Γ) ПОИ для каждого заданного значения рН (например, через каждые 0,5 единиц рН):

$$\Gamma_{H^+} = \frac{(V_2 - V_1) \cdot c_{к.}}{mS_0}; \quad \Gamma_{OH^-} = \frac{(V_4 - V_3) \cdot c_{щ.}}{mS_0}, \quad (31)$$

где $V_{1,4}$ – объем титранта, цифры соответствуют добавленным в фоновый раствор (1 и 3) и раствор с навеской адсорбента (2 и 4) количествам титранта для достижения одинакового значения рН (рис.1); $c_{к.щ.}$ – концентрация титранта (кислоты или щелочи); m – масса навески; S_0 – удельная поверхность образца.

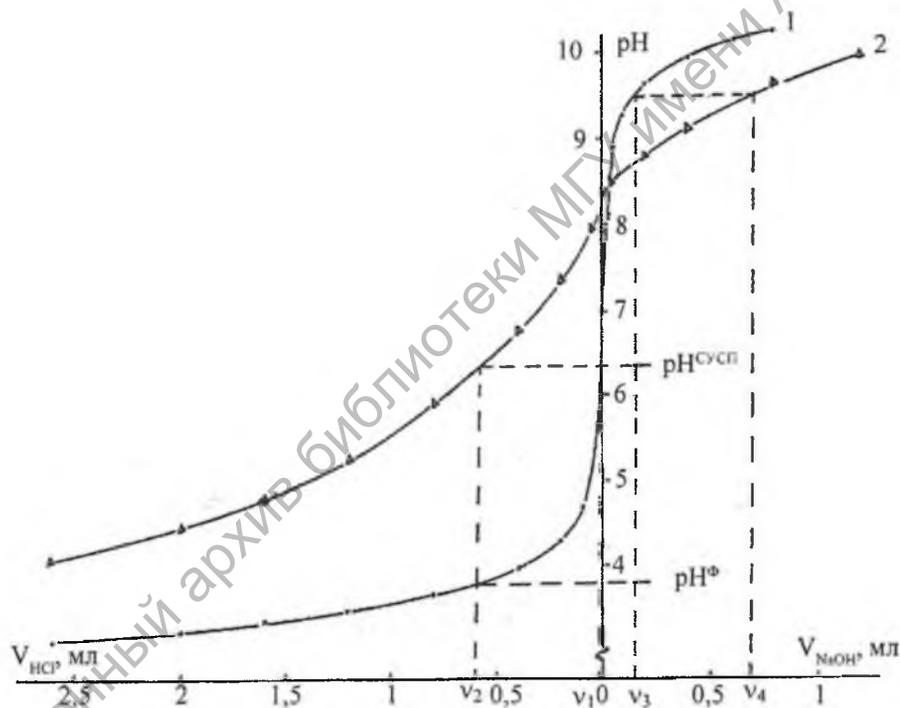


Рис. 1. Кривые потенциметрического титрования: 1 – фоновый раствора NaCl ($c = 0.1 M$), 2 – раствора с навеской бемита

Полученные зависимости адсорбции ПОИ от рН для бемита на фоне растворов NaCl различной концентрации приведены на рис. 2. Видно, что значения адсорбции ПОИ (Γ_{H^+} и Γ_{OH^-}) увеличиваются по мере удаления от ТНЗ и с ростом концентрации фоновый электролита в согласии с теоретическими представлениями о механизме заряжения оксидных поверхностей.

Зная величину предельной адсорбции Γ_∞ (по данным кристаллохимии или ИК-спектроскопии), можно рассчитать степень диссоциации поверхностных групп (α_s) при данном значении рН раствора $\alpha_s = \Gamma_i / \Gamma_\infty$. Затем для каждой точки вычисляется значение pQ_i . В качестве примера в таблице 1 представлены результаты расчетов для бемита на фоне 10^{-3} и 10^{-2} M растворов NaCl.

Далее методом двойной экстраполяции определяют константы поверхностных реакций $p^* K_{a_1}^{int}$ и $p^* K_{Na^+, Cl^-}^{int}$ (рис.3, 4).

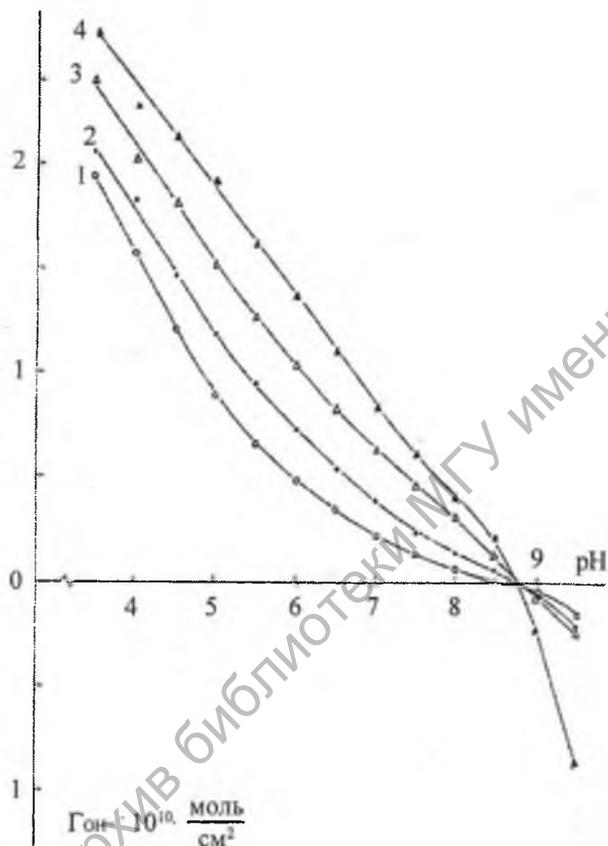


Рис. 2. Зависимости адсорбции потенциалопределяющих ионов на бемите от pH на фоне растворов NaCl различной концентрации: 1 – 10^{-3} М, 2 – 10^{-2} М, 3 – 10^{-1} М, 4 – 1 М

Найденные методом двойной экстраполяции величины констант поверхностных реакций позволяют рассчитать адсорбционные потенциалы ПОИ и ионов фонового электролита для поверхности бемита по уравнениям:

$$\Phi_{H^+} = -RT \ln \frac{55,5}{K_{a_1}^{int}} = -47,4 \text{ кДж / моль} \quad (32)$$

$$\Phi_{OH^-} = -RT \ln \frac{55,5 \cdot K_{a_2}^{int}}{10^{-14}} = 27,2 \text{ кДж / моль} \quad (33)$$

$$\Phi_{Na^+} = -RT \ln (55,5 \cdot K_{Na^+}^{int}) = -12,0 \text{ кДж / моль} \quad (34)$$

$$\Phi_{Cl^-} = -RT \ln (55,5 \cdot K_{Cl^-}^{int}) = -12,6 \text{ кДж / моль} \quad (35)$$

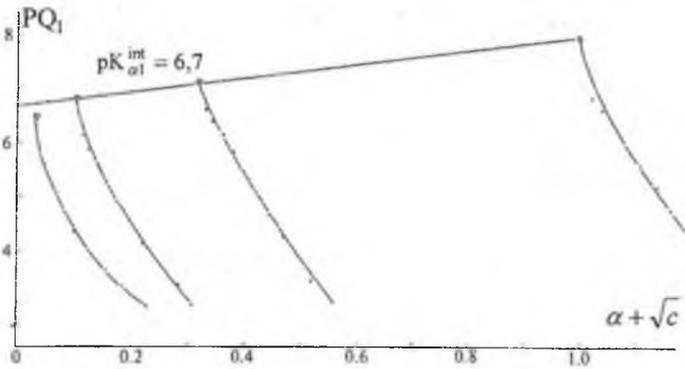


Рис. 3. Определение констант поверхностной диссоциации для бемита методом двойной экстраполяции в рамках 2-рК модели

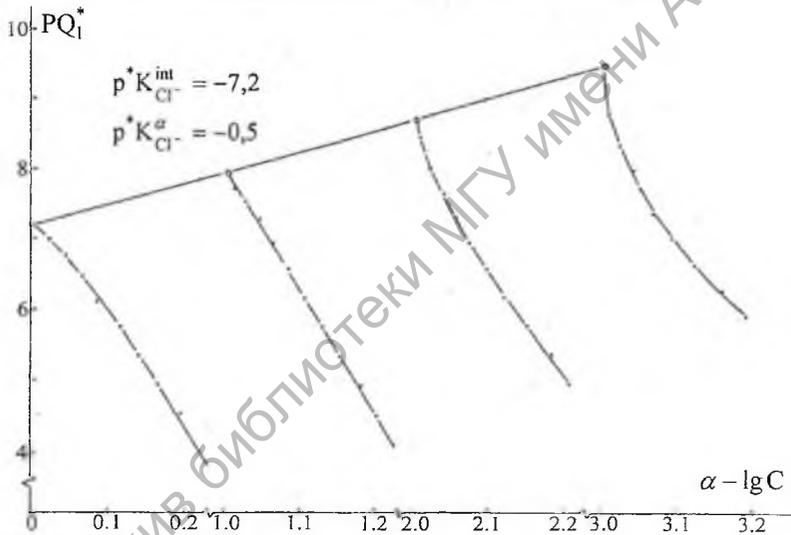


Рис. 4. Определение констант поверхностного комплексообразования для бемита методом двойной экстраполяции в рамках 2-рК модели

Найденные значения констант и адсорбционных потенциалов ионов попадают в интервал величин, приводимых в литературе для оксида алюминия. Следует отметить, что близость адсорбционных потенциалов ионов Na^+ и Cl^- согласуется с практической независимостью $pH_{ТНЗ}$ от концентрации фонового раствора $NaCl$.

Знание величин $p^* K_{a_1}^{int}$ позволяет оценить значения поверхностных потенциалов Ψ_0 на фоне разбавленных растворов, для которых поверхностное комплексообразование можно, в первом приближении, не учитывать:

$$\Psi_0 = -2.3 \frac{RT}{F} (pQ_i - pK_{a_1}^{int}) \quad (36)$$

Найденные значения Ψ_0 приведены в таблице 1. Видно, что величины Ψ_0 при $pH = const$ мало зависят от концентрации фонового электролита и угловой коэффициент зависимости $\Psi_0 - pH$ достигает 50 мВ/ед. pH вдали от ТНЗ.

Электроповерхностные характеристики бемита на фоне 10^{-3} и 10^{-2} М растворов NaCl

Бемит $S_0 = 124 \text{ м}^2/\text{г}$ $\Gamma_{\infty} = 1 \cdot 10^{-9}$ моль/см ²	10^{-3} М NaCl $\gamma = 0.965$					10^{-2} М NaCl $\gamma = 0.903$				
	pH	$\Gamma_{\text{ОН}} \cdot 10^{10}$ моль/см ²	$\alpha \cdot 10^1$	ρQ_{ai}	$\rho^* Q_{\text{ai}}$	$ \Psi_0 $, мВ	$\Gamma_{\text{ОН}} \cdot 10^{10}$ моль/см ²	$\alpha \cdot 10^1$	ρQ_{ai}	$\rho^* Q_{\text{ai}}$
3.5	1.94	1.94	2.88	5.90	222	2.06	2.06	2.92	4.96	220
4.0	1.57	1.57	3.27	6.29	200	1.83	1.83	3.35	5.39	195
4.5	1.20	1.20	3.63	6.65	178	1.47	1.47	3.74	5.78	172
5.0	0.89	0.89	3.99	7.01	158	1.18	1.18	4.13	6.17	149
5.5	0.66	0.66	4.35	7.36	137	0.95	0.95	4.52	6.56	127
6.0	0.48	0.48	4.71	7.72	116	0.73	0.73	4.90	6.94	105
6.5	0.35	0.35	5.06	8.07	95	0.54	0.54	5.26	7.30	84
7.0	0.21	0.21	5.33	8.35	80	0.39	0.39	5.61	7.65	63
7.5	0.13	0.13	5.61	8.62	63	0.23	0.23	5.88	7.92	48
8.0	0.06	0.06	5.77	8.79	54	0.14	0.14	6.14	8.18	32
8.5	0	0	0	0	0	0.08	0.08	6.42	8.46	16
9.0	0.08	0.08	11.10	8.08	12	0.08	0.08	11.11	9.07	12
9.5	0.16	0.16	11.28	8.27	22	0.22	0.22	11.14	9.10	14

ЛИТЕРАТУРА

1. **Lyklema J.** The electrical double layer on oxides // *Croat. Chem. Acta.* – 1971. – Vol.43. – № 4. – P.249-260.
2. **Lyklema J.** Structure of the solid/liquid interface and the electrical double layer in solid / liquid dispersions. – L.: Academic Press. – 1987. – P.63-90.
3. **Perram J.W.** Structure of the double layer at the oxide – water interface // *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II.* – 1973. – Vol.69. – № 7. – P.993-1003.
4. **Мартынов Г.А.** Двойной электрический слой на поверхности микропористых тел // *Коллоидн. журн.* – 1978. – Т.40. – № 6. – С.1110-1117.
5. **Yates D.E., Levin S., Healy Th.W.** The site-binding model of the electrical double layer at the oxide – water interface // *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I.* – 1974. – Vol.70. – № 10. – P.1807-1818.
6. **Davies J.A., James R.O., Leckie J.O.** Surface ionization and complexation at the oxide-water interface. I. Computation of electrical double layer properties in simple electrolytes // *J. Colloid Interface Sci.* – 1978. – Vol.63. – P.480-499.
7. **Davis J.A., Leckie J.O.** Surface ionization and complexation at the oxide-water interface. II. Surface properties of amorphous iron oxyhydroxide and adsorption of metal ions // *J. Colloid Interface Sci.* – 1978. – Vol.67. – P.90-107.
8. **Davis J.A., Leckie J.O.** Surface ionization and complexation at the oxide-water interface. III. Adsorption of anions // *J. Colloid Interface Sci.* – 1980. – Vol.74. – P.32-43.
9. **Grahame D.C.** The electrical double layer and the theory of electrocapillarity // *Chem.Rev.* – 1947. – Vol.41. – P.441-455.
10. **Van Riemsdijk W.H., Bolt G.H., Koopal L.K., Blaakmeer J.** Electrolyte adsorption on heterogeneous surfaces: adsorption models // *J. Colloid Interface Sci.* – 1986. – Vol.109. – P.219-228.
11. **Van Riemsdijk W.H., De Wit J.C.M., Koopal L.K., Bolt G.H.** Metal ion adsorption on heterogeneous surfaces: adsorption models // *J. Colloid Interface Sci.* – 1987. – Vol.116. – № 2. – P.511-522.