

CCA-241

541.13:546.137-33-8

O diferencijalnom kapacitetu dvosloja u perhloratnim rastvorima

P. A. Kirkov

*Institut za fizičku hemiju i elektrohemiju
Tehnološki fakultet, Skopje, Makedonija, Jugoslavija*

Primljeno 18. decembra 1961.

Metodom inpedansnog mosta vršeno je merenje kapaciteta dvosloja u perhloratnim rastvorima LiClO_4 . Kao rastvarač upotrebljena je voda i *n*-butil alkohol. Dobiveni rezultati sa perhloratom upoređivani su sa diferencijalnim kapacitetom u hlordanim i fluoridnim rastvorima. Kod toga je utvrđeno da se promena diferencijalnog kapaciteta dvosloja u prisustvu perhloratnog jona ne može tumačiti postavkom »specifičke adsorpcije« aniona kao što je to slučaj kod tumačenja uticaja halogenih aniona. To je potvrđeno uspoređivanjem C- φ -krivih u čistim rastvaračima i smeši rastvarača. Time je pokazano da promena diferencijalnog kapaciteta pod uticajem perhlorata nije proporcionalna površinskoj aktivnosti jona obzirom da dodatkom *n*-butil alkohola u vodenim rastvorima prouzrokuje promene na C- φ krivima. To upoređenje sa promenama nastalim dodatkom različitih aniona u čistim rastvaračima nije u skladu sa onim što bi očekivali iz odnosa adsorpcije tih jona. Na osnovu dobivenih rezultata data je predstava o uticaju aniona na veličinu diferencijalnog kapaciteta dvosloja stvaranjem sloja orjentiranih molekula rastvarača u dvosloju kao primarni efekat uticaja polja elektrode na rastvor u graničnom sloju. Time je data predstava o strukturi dvosloja koja na granici elektroda-rastvor ima sloj orjentiranih molekula rastvarača na kojima se nastavlja prostorna raspodela jona.

UVOD

Pitanje unutrašnje »diskretne« strukture dvosloja predmet je mnogih diskusija¹⁻⁶. U poslednje vreme pojavili su se radovi koji pokušavaju da objasne »finu« strukturu dvosloja pojavom »specifičke« adsorpcije jona u graničnom sloju. Sa tima je Sternova predstava dvosloja nadopunjena tako što u kondenzatorskom delu dvosloja (Helmholtzov sloj — »H-sloj«) postoje dva sloja usled adsorpcije jona na površini elektrode čvrste faze. Ovim predstava dvosloja dobija novi smisao. To u izvesnoj meri stvara nesklad sa tumačenjima elektrodnih procesa, te nužno nalaže jednu širu diskusiju o tom problemu »fine diskretne« strukture dvosloja⁴⁻⁷.

Kod direktnog merenja veličine kapaciteta dvosloja, ispitivanja su pokazala da anioni imaju znatan uticaj na proces katodičke polarizacije^{1,2,5,8-10}. Ova pojava je tumačena »specifičkom« adsorpcijom aniona, obzirom da se uticaj aniona osobito ispoljava na strani »pozitivnijeg« naboja elektrodne površine, od potencijala nultog naboja, prema elektrokapilarnom maksimumu.

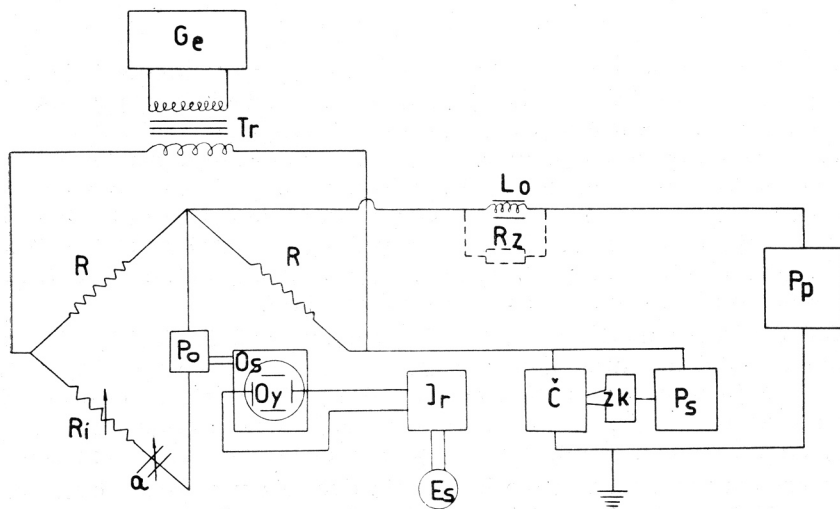
Na osnovu promena veličine kapaciteta dvosloja u ovisnosti o potencijalu elektrode (dC/d φ -diferencijalni kapacitet) anioni su podeljeni na tri grupe^{2,5}. Anioni sa jako, slabo i bez izraženog svojstva specifičke adsorpcije.

Iako formalno ova podela u izvesnoj meri može da objasni eksperimentalne rezultate da je kod jednih aniona veličina kapaciteta dvosloja veća, a kod drugih manja, postavka o »specifičkoj« adsorpciji aniona ne može da da fizičko tumačenje tih promena osobito uz prisustvo površinski aktivnih dodataka¹¹⁻¹⁴. Istina, postavka o »specifičkoj« adsorpciji postavljena je na osnovi ispitivanja sa relativno malim brojem aniona i to skoro isključivo halogenih elemenata što umanjuje mogućnost njenog punog razvoja. Kod toga stereofaktori i elektronska konfiguracija aniona nisu uzeti u razmatranje u dovoljnoj meri što je sigurno veoma važno kod određivanja »diskretne« strukture dvosloja. Uticaj kationa, prema predstavi »finije specifičke adsorpcije«, jeste neznatan u odnosu na anione. To je prećutno priznavanje posve različite uloge kationa i aniona u mehanizmu elektrodnih procesa i protivno eksperimentalnim rezultatima^{15,16}.

Ispitivanja su pokazala da se prelaskom od F^- ka J^- uticaj aniona na diferencijalni kapacitet dvosloja povećava, ali se jednovremeno smanjuje i redoks-potencijal iona. Menja se i jonski poluprečnik, a o svemu tome nije vođeno dovoljno računa^{17,18}.

U ovom smislu se mogu navoditi i drugi prigovori. Prema tome je za sada preuranjeno pitanje da li da se prihvati ili ne prihvati tumačenje »teorije specifičke adsorpcije«, jer nema dovoljno eksperimentalnog materijala koji bi mogao da se iskoristi kao dokaz da se ona odnosi na sve jone, a ne samo na jednu grupu. Obazrivost je potrebna tim više što postavka »specifičke adsorpcije« u izvesnoj meri zanemaruje ulogu rastvarača u mehanizmu stvaranja i izgradnje dvosloja, što sigurno nije prihvatljivo.

Kao doprinos ovim diskusijama bilo je interesantno da se ispita uticaj aniona koji osim halogena ima i druge atome i time predstavlja jedan veći jonski kompleks. Radi toga je ispitivan uticaj ClO_4^- na veličinu diferencijalnog kapaciteta dvosloja u rastvorima sa redestilovanom vodom i *n*-butil alkoholom te smeši tih rastvarača.



Slika 1. Shema aparature.

Fig. 1. The apparatus.

EKSPERIMENTALNO

Ispitivanja su vršena metodom inpedansnog mosta prema Grahame-u^{19,20} uz neke izmene. Shema aparature dana je na slici 1.

Merenja su vršena na kapajućoj živinoj elektrodi sa frekvencom od 780 Hz. Inpedanski most je napajan preko visokofrekventnog transformatora bez jezgre Tr iz ton-generatora Ge sinusoidnom strujom sa amplitudom od 15 mV. Napajanje je vršeno preko transformatora da bi izvor struje imao dovoljnu jačinu, da i pri malim potencijalnim razlikama od 15 mV može da nabije kondenzator dvojnoga sloja što se ne može postići sa direktnim priključkom na generator.

Električna ravnoteža u mostu uspostavljena je sa otporom R_i spojenim u seriju i promenljivim kondenzatorom C_1 naprama otporima R_r i kapacitetu dvosloja Cr unutar ćelije za elektrolizu C. Postignuta ravnoteža na mostu registrovana je preko dvostepenog pojačala P_o na katodnom oscilografu O_s koji je služio kao nul-instrument. Vreme kapanja određivano je električnim sekundomerom E_s koji je uključivan i isključivan na osnovi impulsa dobivenih od promena kapaciteta dvosloja u periodu od otkidanja do konačnog rasta kapi. To je postignuto pomoću impulsnog relea I_r sastavljenog od pojačala signala sa otklonskih pločica katodne cevi ordinata O_y i titratronskog prekidača. Kapajuća elektroda napravljena je od tanke kapilare 2 mm vanjski prečnik da bi se smanjio efekt »zasenjivanja« što ga vrši staklo na kaplji koja služi kao katoda, jer je anoda prema kojoj se vrši polarizacija platinski cilindar. Kod povišenih frekvencija usled »zasenjivanja« inpedanski most daje radi »stereo«-faktora izobličene rezultate²¹⁻²³.

Površina kapi koja služi kao katoda određivana je iz relacije vremena kapanja i brzine proticanja žive u kapilari, korigirane sa steričkim faktorima, koji menjaju površinu kapi kapajuće elektrode.

Polarizacija elektrode vršena je preko potenciometra P_p koji je zaštićen od uticaja izmenične struje sa mosta induktivitetom L_o . Njega se može zameniti jednim većim otporom R_z . Potencijal kapajuće živine elektrode određivan je metodom kompenzacije prema zasićenoj kalomelovoj elektrodi potenciometrom P_s .

Rastvori su pripremljeni iz dvaput redestilovane vode u aparaturi iz jenskog stakla. *n*-Butil alkohol čišćen je po metodi N. Lund-a i J. Bjerrum-a²⁴ u atmosferi čistog azota. Sveže destilisani alkohol čuvan je do upotrebe u zataljenim ampulama na tamnome mestu. Upotrebljene soli *p.a.* čistoće triput su prekrizalizovane iz redestilovane vode i žarene. Čistoća elektrolita kontrolisana je sintetičkim preparatima iz lužine dobivene preko amalgama i četiri puta rektifikovanim *p.a.* čistim kiselinama. Ove operacije čišćenja vršene su u atmosferi vodika. Merenja kapaciteta dvosloja vršena su također u atmosferi vodika, čišćenog preko paladijskog katalizatora i sušenog tekućim azotom. Upotrebljena živa dvaput je redestilovana. Merenja su vršena u aparaturi iz običnog stakla u zračnom termostatu. Dobiveni rezultati reproducibilni su u granici tačnosti merenja mernih instrumenata tj. odstupanja su manja od $\pm 1\%$.

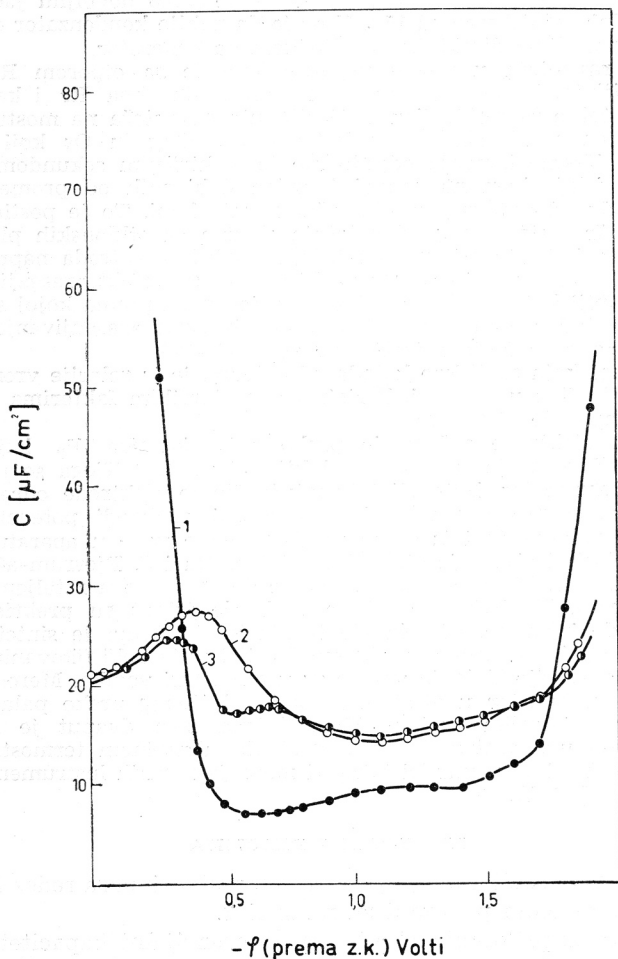
REZULTATI I DISKUSIJA

Diferencijalni kapacitet dvosloja u $LiClO_4$ rastvorima sa redestilovanom vodom i *n*-butil alkoholom pokazani su na slici 2.

Kako se vidi iz priloženih C- φ kriva, diferencijalni kapaciteti u vodenim i *n*-butilovim rastvorima znatno se razlikuju. U ovom izlaganju upotrebljeni su rezultati merenja u vodi i *n*-butil alkoholu, jer se ti rastvarači mešaju samo u određenim koncentracijskim područjima, čime se termodinamski uslovi promene aktivnosti u smeši rastvarača u mnogome uprošćuju^{25,26}. Osim toga oni imaju mogućnost strukturnog uklapanja preko —OH grupe²⁷, i međusobno pokazuju znatni uticaj u promeni površinskog napona. To je osobito interesantno kod ispitivanja u vezi sa adsorpcionim pojavama na granici faza, kao što su ispitivanja »specifičke adsorpcije« jona, a to su pokazala i ranija istraživanja²⁸⁻³⁰.

Upotrebljene su litijeve soli radi njihove znatne rastvorljivosti u *n*-butil alkoholu, u odnosu na soli drugih metala.

Kao što se sa slike 2. vidi, u vodenim rastvorima na C- φ krivama, kod manjih potencijala katodičke polarizacije pojavljuje se jedan dobro izraženi maksimum. Kod negativnijih potencijala katodičke polarizacije pojavljuje se jedan dobro izraženi maksimum. Kod negativnijih potencijala C- φ kriva ima



Slika 2. Diferencijalni kapacitet dvosloja na kapajućoj živinoj elektrodi: 1. 0,1 N LiClO₄ u *n*-butil alkoholu; 2. 0,1 N LiClO₄ u vodi; 3. 0,01 N LiClO₄ u vodi.
 Fig. 2. The differential capacity of the double layer on the dropping mercury electrode: 1. 0.1 N LiClO₄ in *n*-Butyl alcohol; 2. 0.1 N LiClO₄ in water; 3. 0.01 N LiClO₄ in water.

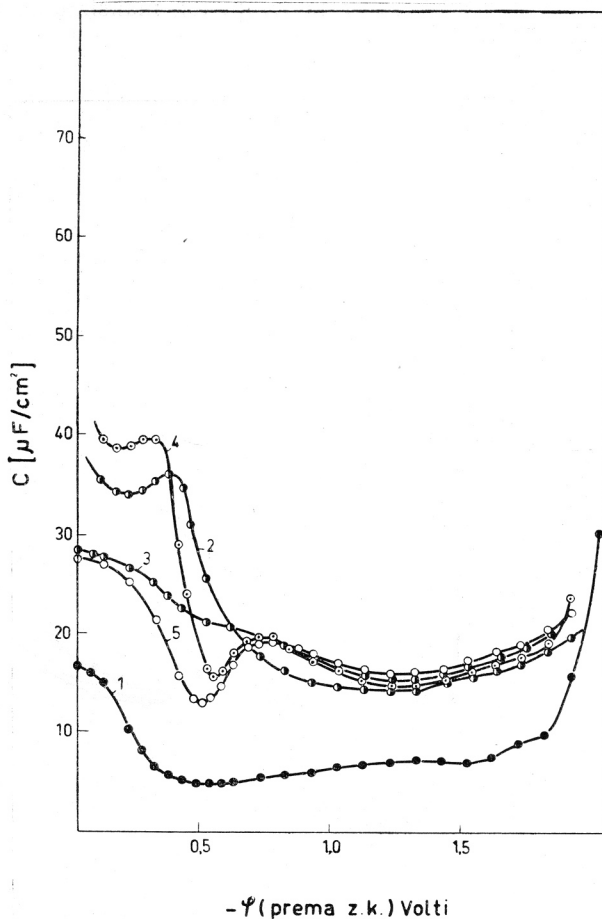
minimum koji se postepeno formira povećanjem potencijala polarizacije. U *n*-butil alkoholu pojavljuje se samo minimum koji se postepeno formira i »razvučen« je u širem potencijalnom području.

Povećanjem koncentracije LiClO₄ maksimum na C- φ krivoj raste ka većim vrednostima za kapacitet dvosloja. Na strani negativnijih potencijala uticaj koncentracije jeste neznatan s time što se vrednost kapaciteta dvosloja ne-

znatno povisuje. Povećanjem koncentracije povećava se potencijal, kod kojeg se pojavljuje maksimum, dok se potencijal minimuma smanjuje.

Kod 0,01 N LiClO_4 u vodi iza prvog maksimuma na C- φ krivoj slede jedan slabo izraženi minimum i maksimum.

Zamenom ClO_4^- sa Cl^- oblik C- φ krive se menja (slika 3).



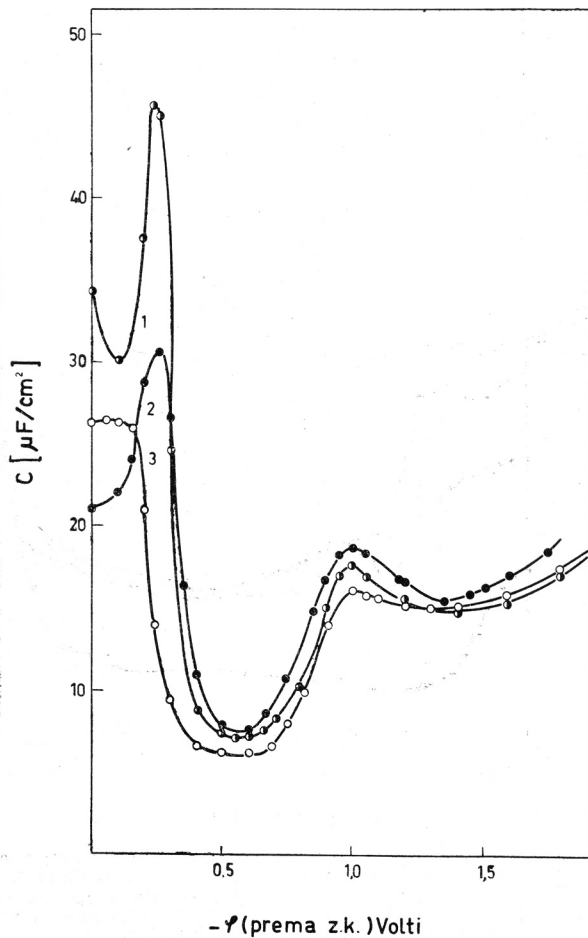
Slika 3. Diferencijalni kapacitet dvosloja na kapajućoj živinoj elektrodi: 1. 0,1 N LiCl u *n*-butil alkoholu; 2. 0,1 N LiCl u vodi; 3. 0,1 N NaF u vodi; 4. 0,01 N LiCl u vodi; 5. 0,01 N NaF u vodi.
Fig. 3. The differential capacity of the double layer on the dropping mercury electrode: 1. 0.1 N LiClO₄ in *n*-butyl alcohol; 2. 0.1 N LiCl in water; 3. 0.1 N NaF in water; 4. 0.01 N LiCl in water; 5. 0.01 N NaF in water.

Maksimum na C- φ kod 0,1 N LiCl najpre ima jedan minimum u merenom potencijalnom području. Međutim minimum i maksimum su veoma slabo izraženi i više liče iskrivljenju. Međutim minimum na C- φ krivoj sa infleksijom, čiji je $dC/d\varphi$ približno jednak nuli. U 0,01 N LiCl minimum i maksimum posle prvog minimuma jače su izraženi nego minimum i maksimum kod iste koncentracije LiClO_4 . Ovi minimumi i maksimumi znatno su veći od prethodnih što pokazuje da je pojava maksimuma i minimuma u 0,01 N LiCl i 0,01 N LiClO_4 u obrnutom

redosledu. Prvo se pojavljuje mali pa veći maksimum odnosno minimum kod LiCl a kod LiClO_4 veći maksimum sledi manji ako se po $C-\varphi$ krivoj ide od nula prema negativnijim potencijalima polarizacije.

Veličina sekundarnog minimuma i maksimuma uz prisustvo F^- još je jače izražena nego li kod Cl^- iako prvi maksimum nema pre toga minimum (slika 3).

Potencijali kod kojih se pojavljuje maksimum ima redosled $\text{F}^- < \text{Cl}^- < \text{ClO}_4^-$ prema negativnim vrednostima, dok je visina tog maksimuma u sasvim drugom redosledu $\text{ClO}_4^- < \text{F}^- < \text{Cl}^-$.



Slika 4. Diferencijalni kapacitet dvosloja na kapajućoj živinoj elektrodi; uz dodatak $5 \times 10^{-5} M$ *n*-butil alkohola vodenim rastvorima; 1. 0,01 N LiCl ; 2. 0,01 N LiClO_4 ; 3. 0,01 N NaF .

Fig. 4. The differential capacity of the double layer on the dropping mercury electrode. $5 \times 10^{-5} M$ *n*-butyl alcohol in aqueous solution of: 1. 0.01 N LiCl ; 2. 0.01 N LiClO_4 ; 3. 0.01 N NaF .

Iz ovog se vidi da kod halogenida F^- i Cl^- (slično se da pokazati i za Br^- i J^-) sve promene imaju isti redosled a kod ClO_4^- redosled pojave maksimuma i minimuma jeste posve različit. Ovakvo posebno ponašanje ClO_4^- opaža se i u *n*-butil alkoholu (slika 2 i 3.).

Na navedenim slikama nije pokazana kriva za LiF u *n*-butil alkoholu obzirom da je rastvor LiF nestabilan, te su upoređivanja vršena sa ostalim halogenidima.

Pretpostavimo da ClO_4^- ima različitu specifičku adsorpciju nego li F^- i Cl^- , obzirom na svoju veličinu. Prema tome kolika je ta specifička adsorpcija ovaj anion utiče na adsorpciju površinsko aktivnih supstanci u dvosloju. Da bi videli kakav je taj odnos u vodenim rastvorima pomenutih elektrolita, dodavana je izvesna količina drugog rastvarača, tj. *n*-butil alkohola. Pri tome se, kod jednakih količina dodanog alkohola i jednakih koncentracija tih soli, dobijaju karakteristične promene kako je to pokazano na slici 4.

Kako se vidi na slici 4, »adsorpcioni« efekti kod ovih aniona obzirom na visinu maksimuma idu u redosledu $C_{\text{F}} < C_{\text{ClO}_4} < C_{\text{Cl}}$. Veličina kapaciteta dvosloja u minimumu ide istim redosledom. Međutim potencijal prvog maksimuma raste u negativnom smeru od F^- ka Cl^- , dok se kod ClO_4^- taj potencijal poklapa sa potencijalom Cl^- . Potencijal minimuma koji sledi maksimum kod prelaza od F^- ka Cl^- smanjuje se, dok kod ClO_4^- je znatno negativniji i od potencijala F^- .

Ako pretpostavimo da je veličina maksimuma na C- φ krivoj, uz dodatak *n*-butil alkohola rezultat »specifičke adsorpcije«, to bi efekt za ClO_4^- trebalo da se nalazi negde između F^- i Cl^- . U čistim rastvorima situacija je posve različita. To znači da se ClO_4^- ne može uključiti u shemu predstava »specifičke adsorpcije« za tumačenje uticaja aniona na veličinu kapaciteta dvosloja.

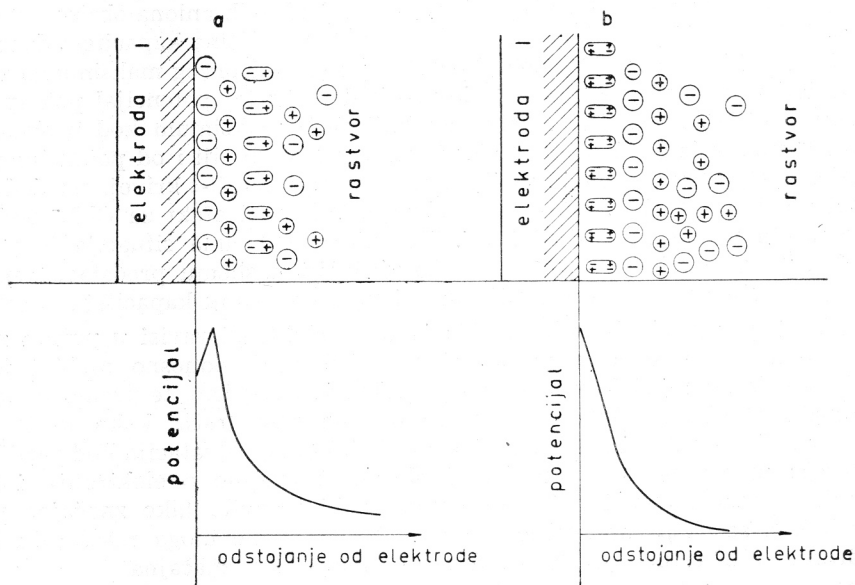
Osim toga »specifička adsorpcija« jona na elektrodi zavisi u prvom redu o stanju strukture elektrodne površine i aktivnosti, odnosno osebini jona. Kod kapajuće živine elektrode stanje površina je uvek isto, te prema tome ne bi trebalo očekivati velike razlike, promenom rastvarača, kako je to pokazano na slikama 2, 3 i 4, jer i joni ostaju isti. Istina, solvatacija kod različitih rastvarača menja se isto tako kao i aktivnost zavisno o elektrolitu i kod jednakih koncentracija. No to verovatno ne bi uslovilo tako značajne promene kakve se eksperimentalno dobijaju. Prema tome uloga rastvarača kod formiranja »diskretne« strukture dvosloja mora biti značajna.

Ako se načini jedna druga postavka da se »specifička adsorpcija« u dvosloju ne dešava unutar H-sloja uz samu elektrodu no na njegovoj granici posredstvom rastvarača, navedene promene mogu se rastumačiti na fizički prihvatljivi način. Ako postavimo ovu alternativu, shematski bi se dobio odnos kakav je prikazan na slici 5.

Kako se vidi na slici 5a i 5b, ako joni »sedaju« na elektrodnu površinu posredstvom rastvarača, oni se kod dodatka površinski aktivnog rastvarača ugrađuju u električki dvojni sloj proporcionalno površinskoj aktivnosti i koncentraciji. U čistim rastvaračima joni stvaraju homogeni sloj solvatiziranih naboja na elektrodnoj površini. U smesi rastvarača solvatacijski stepen se menja i sloj naboja nije homogen već heterogen te je izgradnja dvosloja zavisna o odnosu rastvarač-jon, rastvarač-elektroda, solvatacija jona i solvatizirani jon-elektroda. Razlika u veličini maksimuma i minimuma na C- φ krivoj odnosno potencijala njihovog formiranja uz prisustvo određenih jona u čistim rastvaračima i njihovim smešama, može da se rastumači promenom homogenosti dvosloja ugradnjom molekula rastvarača i jona aniona i kationa. Kod polarnih rastvarača uticaj aniona dolazi za vreme katodičke polarizacije do osobitog izražaja, što potvrđuju i eksperimenti, ali ne kao razlog različitog ponašanja kationa i aniona, no u skladu sa promenama u polju elektrode.

Prema tome nije bezuslovno potrebno postojanje »specifične adsorpcije« da bi se rastumačio uticaj aniona na diferencijalni kapacitet, što su pokazala i ispitivanja sa perhlorat-jonom. Vidi sliku 5a i 5b.

Predstava »specifične adsorpcije« (slika 5a), bar za ispitivanja sa perhloratom, veoma teško može da objasni pojave sa prvim maksimumom. Međutim sa drugom predstavom stvaranja sloja molekula rastvarača u dvosloju, (slika 5b) može da rastumači i taj mehanizam. Prema ovoj predstavi, kod datog potencijala, molekule rastvarača na elektrodoj površini dobijaju izvesni pritisak usled polarizacije te dolazi do kontrakcije čime se kapacitet dvosloja povećava. Ta kontrakcija je uslovljena stvaranjem maksimalnog poretka u dvosloju, što je



Slika 5. Shematska predstava promene potencijala i strukture u dvosloju na granici elektroda - rastvor: (a) po predstavi »specifične adsorpcije«; (b) po predstavi stvaranja sloja molekula rastvarača.

Fig. 5. Schematic representation of the double layer potential and structure on the interface electrode - solution; (a) »Specific adsorption« model; (b) solvent molecular layer model.

prihvatljivo, obzirom da se ta pojava nalazi u blizini elektrokapilarnog maksimuma. Ali ta promena može ići samo do izvesnog potencijala, kad negativni naboj elektrode uslovljuje slabljenje veze molekula rastvarača — anion i dolazi do širenja dvosloja usled te pregradnje. To se dešava do određenog potencijala, kada su anioni posve odstranjeni sa dipola molekula rastvarača u dvojni sloj iza drugog minimuma. Kao što to eksperimenti pokazuju, produžavanje katodičke polarizacije uslovljava samo povećanje kapaciteta dvosloja u čistim rastvaračima, jer nastala zamena aniona sa kationima daljnjom polarizacijom uslovljuje povećanje kompresije dvosloja a kod potencijala izlučivanja jona i probijanje kondenzatora. Zamena aniona kationima može ići kontinuirano ili uz stvaranje jednog koncentracijskog gradijenta aniona i kationa što zavisi o koncentraciji elektrolita. U prvom slučaju kontinuirane zamene, povećanjem katodičke polarizacije smanjuje se kapacitet dvosloja kontinuirano. U drugom slučaju, uz stvaranje koncentracijskog gradijenta, to

ide diskontinuirano. To uslovljuje da do izvesnog potencijala imamo smanjenje kapaciteta, a iza toga povećanje, dok se uticaj koncentracijskog gradijenta kompenzira sa mehanizmom izmene mesta kationa i aniona, koje se na C- ϕ krivoj ispoljava pojavom maksimuma i minimuma (slika 2, 3 i 5).

Pomenuti efekat dolazi manje do izražaja u rastvorima gde rastvarač manje solvatizuje što se ispoljava u povećanju područja pojave minimuma (slika 2 i 4). Do sličnog efekta može da dođe i u smeši rastvarača, s time što efekat površinski aktivnog rastvarača dolazi više do izražaja (slika 4).

Kod postavke o direktnoj neposrednoj »specifičkoj adsorpciji« aniona na elektrodi ovaj mehanizam ne može da se predvidi obzirom da je promena veličine kapaciteta dvosloja rezultat promene adsorpcije aniona, te se smanjenje kapaciteta polarizacijom odvija po adsorpcionoj izotermi. Obzirom na smanjenje koncentracije aniona usled polarizacije, ne mogu nastati minimumi i maksimumi osobito kod velikih aniona tipa ClO_4^- što nije u skladu sa eksperimentalnim rezultatima.

Iz ovog sledi da bi veličina molekula rastvarača i njihova konfiguracija imala znatan uticaj na veličinu kapaciteta dvosloja uopšte, a posebno u minimumu. Na C- ϕ krivama to se treba da odražava u tome, da u minimumu, kod rastvarača sa većim molekulama, kapacitet dvosloja bude manji nego li kod manjih molekula, što i merenja u različitim rastvaračima pokazuju kako se na primeru alifatskih alkohola to posebno ističe³¹.

Navedena ispitivanja sa perhloratom opravdavaju potrebu za eksperimentalnim preispitivanjem postojećih postavki o strukturi dvojnoga sloja, jer predstava o »specifičkoj adsorpciji« za poliatomne anione ne može da se uključi u mehanizam stvaranja dvosloja koji ta predstava zahteva.

LITERATURA

1. D. C. Grahame, *Chem. Rev.* **41** (1947) 441.
2. T. A. Krjukova i A. N. Frumkin, *Zhur. fiz. khim.* **23** (1949) 819.
3. D. C. Grahame, *J. Am. Chem. Soc.* **63** (1941) 1207; **68** (1946) 301.
4. J. R. MacDonald, *J. Chem. Phys.* **22** (1954) 1857; **22** (1954) 763.
5. J. K. Taylor i E. R. Smidt, *J. Research Nat. Bur. Stand.* **22** (1939) 307.
6. J. O'M. Bockris, *Modern Aspects of Electrochemistry*, Butterworth's, London 1954.
7. M. Karšulin i P. Kirkov, *XII. Congress IUPAC*, Stockholm, 1953.
8. B. Damaskin, *Zhur. fiz. khim.* **32** (1958) 2199.
9. H. Gerischer, *Z. physika Chem., Leipzig* **202** (1953) 303.
10. V. I. Malik-Gajkazjan i P. I. Dolin, *Doklady Akad. Nauk SSSR* **66** (1952) 409.
11. P. A. Kirkov, *Zhur. Fiz. Khim.* **34** (1960) 2375.
12. M. Gajkazjan, *Disertacija*, MGU-Moskva 1950.
13. E. R. Alexander, *Repts. Progr. in Phys.* **2** (1943) 158.
14. H. A. Laitinen i E. I. Onstott, *J. Am. Chem. Soc.* **72** (1960) 4565.
15. P. Kirkov, *Doklady Akad. Nauk SSSR* **135** (1960) 651.
16. B. B. Damaskin, *Disertacija*, MGU-Moskva 1958.
17. H. S. Harned i B. B. Owen, *Physical Chemistry of Electrolytic Solutions*, Reinhold Publ. Co., New York, 1950.
18. N. A. Lange, *Handbook of Chemistry*, Handbook Publ. Co., Sandsky 1952.
19. D. C. Grahame, *J. Am. Chem. Soc.* **63** (1941) 1207.
20. P. I. Dolin i B. V. Eršler, *Zhur. Fiz. Khim.* **24** (1940) 337.
21. D. C. Grahame, *Z. Elektrochem.* **59** (1955) 773.
22. D. C. Grahame i B. A. Soderberg, *J. Chem. Phys.* **22** (1954) 449.
23. F. O. Koenig, *J. Phys. Chem.* **38** (1934) 11, 339.
24. N. Lund i J. Bjerrum, *Ber.* **64** (1931) B. 210.

25. S. Glasstone, *Textbook of Physical Chemistry*, Van Nostrand, New York 1950.
26. N. A. Izmajlov, *Elektrohimijska rastvorov*, Izd. Harkovskogo Univ., Harkov 1960.
27. E. R. Alexander, *Principles of Ionic Organic Reactions*, Chapman and Hall, London 1953.
28. T. K. Sherwood, *Absorption and Extraction*, London 1937.
29. A. N. Frumkin i V. I. Melik-Gajkazjan, *Doklady Akad. Nauk SSSR* 17 (1951) 855.
30. M. A. Poth i J. I. Cummings, *J. Am. Chem. Soc.* 74 (1952) 4422.
31. A. Hosfec, *Vesnik Leningrad. Univ.* 8 (1957) 377.

ABSTRACT

The Differential Capacity of the Electrochemical Double Layer in Perchlorate Solutions

P. A. Kirkov

Measurements of the capacity of the electrochemical double layer on the dropping mercury electrode in aqueous and *n*-butyl-alcohol lithium perchlorate solutions show the inapplicability of the »specific adsorption theory«. Investigations of the C vs. φ curves show no correlation of the change in perchlorate surface activity and differential capacity. On base of experimental data obtained a model of the double layer is established; the principal feature of which is a layer of solvent molecules adjacent to the electrode surface. Only behind this layer and into the body of the solution a layer of ions can develop.

INSTITUTE OF PHYSICAL CHEMISTRY
AND ELECTROCHEMISTRY, FACULTY OF
TECHNOLOGY, UNIVERSITY OF SKOPJE,
SKOPJE, MACEDONIA, YUGOSLAVIA

Received December 18, 1961