

УДК 544.722.537.364

## ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИЕ ИЗМЕРЕНИЯ В РАСТВОРАХ ХЛОРИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ ПРИ ВЫСОКИХ КОНЦЕНТРАЦИЯХ

© 2022 г. В. Д. Соболев<sup>1</sup>, \*, И. П. Сергеева<sup>1</sup>, Е. Р. Васильева<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт физической химии и электрохимии им. Фрумкина РАН,  
Ленинский проспект, 31, корп. 4, Москва, 119071 Россия

\*e-mail: vsobolev@phycche.ac.ru

Поступила в редакцию 23.05.2022 г.

После доработки 20.07.2022 г.

Принята к публикации 25.07.2022 г.

Методом капиллярной электрокинетики были проведены измерения тока течения в растворах хлоридов щелочных металлов при концентрациях электролита 0.1 и 1 М. Полученные результаты подтвердили сделанный ранее вывод об отсутствии гидродинамически неподвижных слоев вблизи твердой молекулярно гладкой поверхности. Показано, что величина тока и рассчитанного электрокинетического потенциала уменьшается в ряду LiCl, NaCl, KCl, RbCl и CsCl. В этом ряду соответственно увеличивается кристаллографический радиус и уменьшается радиус гидратированного иона. На основании полученных зависимостей можно сделать вывод, что катионы вблизи отрицательно заряженной поверхности находятся в негидратированном состоянии.

DOI: 10.31857/S0023291222600237

### ВВЕДЕНИЕ

Образование положительного или отрицательного заряда на твердых поверхностях при контакте с водными растворами электролитов приводит к возникновению двойного электрического слоя (ДЭС), поскольку ионы в электролите перестраиваются, экранируя заряд поверхности. Строение двойного электрического слоя обсуждается уже более века из-за его фундаментальной и технологической значимости в управлении структурой поверхности, регулировании межфазной реактивности и коллоидно-коллоидных взаимодействиях, кинетики адсорбции, электрохимии, гетерогенного катализа и ионного обмена.

Наличие избыточного заряда противоионов вблизи поверхности приводит к возникновению электрокинетических явлений при движении жидкости и твердой фазы относительно друг друга. Различают течение жидкости в капиллярах и пористых телах, вызванное внешним электрическим полем – электроосмос. Обратное электроосмосу явление – появление электрической разности потенциалов на концах капилляра или мембраны при протекании жидкости под действием внешнего давления – потенциал течения. Электрофорез – движение коллоидных частиц в электролите, при наложении электрического поля. Обратное электрокинетическое явление – появление разности потенциалов на границах обла-

ка оседающих (седиментирующих) частиц в электролите (эффект Дорна).

Теория электрокинетических явлений была разработана в тесной связи с теорией электрического двойного слоя и электростатических поверхностных сил [1–5].

В соответствии с современными представлениями о структуре ДЭС заряду твердой поверхности  $\sigma_0$  соответствует электрический потенциал  $\psi^0$ . Затем идет слой Гельмгольца, в котором различают внутреннюю часть, свободную от заряда, или слой Штерна, на границе которого располагаются гидратированные противоионы. Диффузная часть ДЭС, или слой Гуи, располагается за внешней плоскостью Гельмгольца, которой соответствуют заряд  $\sigma_d$  и потенциал  $\psi^d$  [1]. Однако, невозможность прямого измерения потенциала поверхности раздела не позволяет количественно определить структуру межфазного электрического слоя. Теория строения ДЭС включает представление о существовании плоскости скольжения, не совпадающей с твердой поверхностью. В соответствии с этим ближайшая к поверхности зона является гидродинамически неподвижной, и только часть приповерхностного заряда вовлечена в течение, что объясняет расхождение между электрокинетическим зарядом и зарядом поверхности, измеренным методом титрования. В работах [4, 6] на основе анализа экспериментальных данных делается вывод о том, что наличие застой-

ной зоны универсально и не зависит от смачиваемости поверхности и наличия заряда на поверхности. Потенциал, соответствующий плоскости скольжения, называют электрокинетическим, или дзета-потенциалом. Поскольку в течении участвует только часть противоионов, величина  $\zeta$ -потенциала меньше величины потенциала поверхности. Для большинства практических целей использование  $\zeta$ -потенциала работает достаточно хорошо. Дзета-потенциал широко применяется для оценки устойчивости электростатически стабилизированных коллоидов.

Вопросы происхождения застойного слоя, его толщины и свойств до сих пор являются предметом дискуссии.

Избыток заряда в гидродинамически неподвижном слое может двигаться под действием электрического поля, направленного тангенциально по поверхности, что вносит существенный вклад в поверхностную проводимость. Изучению этого явления посвящено значительное количество теоретических [1, 4, 6, 7] и экспериментальных работ, которые проводились на различных объектах [8–16]. В ряде работ установлено, что подвижность ионов в застойной зоне незначительно отличается от объемной [6, 8, 17] и понижена в присутствии полимера [16]. На основании этих исследований был сделан вывод о том, что плотный слой ведет себя так, как будто растворитель в нем неподвижен, в то время как подвижность ионов сохраняется. Макроскопически неподвижный слой представляют как двумерный эквивалент геля [17]. На основании зависимости величины потенциала отрицательно заряженной поверхности от радиуса гидратированного катиона, изученной методом рентгеновской электронной спектроскопии на жидких микроструях, был сделан вывод, что толщина слоя Штерна соответствует единичному слою молекул воды плюс радиус гидратированного катиона [18].

Величина заряда поверхности зависит от состава раствора электролита. Возникновение заряда на оксидных поверхностях определяется реакциями протонирования и депротонирования, и концентрация и тип противоионов влияет на эти реакции. Хотя катионы в объемном растворе можно рассматривать как точечные заряды, это приближение нарушается, когда катионы находятся вблизи поверхности. Для катионов одной и той же валентности чем короче минимальное расстояние до поверхности, тем эффективнее нейтрализация заряда и, следовательно, тем больше заряда может быть получено на поверхности при данном значении рН и концентрации соли. Изучению влияния состава раствора на величину заряда поверхности посвящено большое число исследований. Большинство из них проводилось на поверхности оксида кремния ввиду широкого распро-

странения силикатов в природе и использования их в технологических целях. Методом потенциометрического титрования изучалась зависимость заряда поверхности аэросила в растворах хлоридов щелочных металлов [19], щелочных и щелочноземельных металлов [20, 21]. Влияние катионов щелочных металлов и рН раствора на величину заряда и потенциала поверхности наночастиц оксида кремния изучали с помощью инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье совместно с потенциометрическим титрованием и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопией [22]. Метод микрокалориметрии использовали для исследования адсорбции ионов щелочных и щелочноземельных металлов на поверхности кварца [23]. Адсорбция одновалентных ионов в миллимолярных концентрациях на поверхности кремнезема была исследована с использованием стоячих рентгеновских волн [24]. В целом было обнаружено, что абсолютная величина поверхностного заряда увеличивается для данного рН выше точки нулевого заряда в следующем порядке:  $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Rb}^+ < \text{Cs}^+$  и  $\text{Ba}^{2+} < \text{Sr}^{2+} < \text{Ca}^{2+} < \text{Mg}^{2+}$  для катионов щелочных и щелочноземельных металлов соответственно. На основании теоретического анализа этих данных был сделан вывод об определяющей роли энергии гидратации в случае щелочных металлов и размера радиуса гидратации для щелочноземельных металлов [25, 26], тогда как в работе [21] обе тенденции объясняют с точки зрения водоструктурирующей способности катионов. В работах [20, 21] отмечается, что измеренная плотность заряда кремнезема в растворах электролитов IA и IIA групп является самой низкой для тех электролитов, которые имеют катионы с самыми слабыми свойствами к изменению структуры растворителя. На основании этого делают вывод, что энтропия сольватации может играть роль в определении ионной специфичности, и что концепция лиотропии коренится в способности катионов к структурированию растворителя на поверхности раздела.

Специфические эффекты катионов также были отмечены в исследованиях растворения оксида кремния. В работе [27] было установлено, что растворение кварца увеличивается почти на два порядка в присутствии небольших количеств некоторых катионов щелочных и щелочноземельных металлов. Теоретическое рассмотрение этого явления предсказывает, что в присутствии катионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{Mg}^{2+}$  вблизи поверхности происходит переупорядочение сети водородных связей воды. Кроме того, прогнозируется, что влияние  $\text{Na}^+$  будет больше, чем  $\text{Mg}^{2+}$ , что согласуется с большим увеличением скорости растворения, наблюдаемым для  $\text{NaCl}$  по сравнению с  $\text{MgCl}_2$  [27].

Целью данной статьи является выяснение влияния радиуса катиона на течение в плотной части

ДЭС и получение на основе этих данных новых сведений о строении ДЭС.

потенциала 90–100 мВ в нейтральном растворе КСl с концентрацией  $10^{-4}$  М.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Материалы и методы

В работе использовали метод капиллярной электрокинетики, основанный на измерении потенциала и тока течения в тонком кварцевом капилляре радиусом 5–6 мкм. Измерения проводили с помощью установки, сконструированной в нашей лаборатории [28]. В контакте с водными растворами поверхность плавленого кварца заряжена отрицательно, плотность поверхностного заряда в нейтральной среде равна 1–2 мкКл/см<sup>2</sup>. Измерения проводили в капиллярах, для которых  $\kappa r > 100$  (где  $\kappa$  обратный дебаевский радиус,  $r$  радиус капилляра). Для небольших концентраций раствора, вплоть до  $10^{-2}$  М, измерение  $\zeta$ -потенциала проводилось по методике описанной в [28]. В этом случае,  $\zeta$ -потенциал рассчитывался по уравнению Гельмгольца–Смолуховского (1):

$$\xi = -\frac{\Delta E \eta \kappa^*}{\Delta P \epsilon \epsilon_0}, \quad (1)$$

где  $\epsilon$  и  $\epsilon_0$  – диэлектрические проницаемости среды и вакуума соответственно,  $\eta$  – вязкость раствора,  $\kappa^*$  – электропроводность раствора в капилляре, включающая все виды проводимости,  $\Delta E$  – потенциал течения и  $\Delta P$  – перепад давления.

В растворах с концентрациями, большими, чем 0.01 М, проводились измерения тока течения при ступенчатом изменении давления. Сначала измеряли ток течения при нулевом давлении, а затем при различных ненулевых давлениях.  $\zeta$ -потенциал в этом случае рассчитывался по формуле (2):

$$\xi = \frac{\Delta I \eta l}{\pi \epsilon \epsilon_0 r^2 \Delta P}, \quad (2)$$

где  $\Delta I$  – изменение тока течения при изменении давления  $\Delta P$ ,  $r$  – радиус и  $l$  – длина капилляра.

Ток измерялся при помощи электрометрического пикоамперметра А2-4 и оцифровывался модулем АЦП Е-140. Общая погрешность измерения, включая погрешность измерения тока и погрешность измерения давления, не превышала 5%.

Измерения тока и потенциала течения проводили в растворах хлоридов щелочных металлов: LiCl, NaCl, KCl, RbCl и CsCl.

Растворы с концентрацией 1 М готовили по навеске из реактивов марки хч. Растворы меньших концентраций получали последовательным разбавлением. Использовался бидистиллят с электропроводностью  $1.2 \text{ мкСм см}^{-1}$ .

Для экспериментов отбирали капилляры радиусом 5–6 мкм и длиной 9–10 см с величиной  $\zeta$ -по-

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

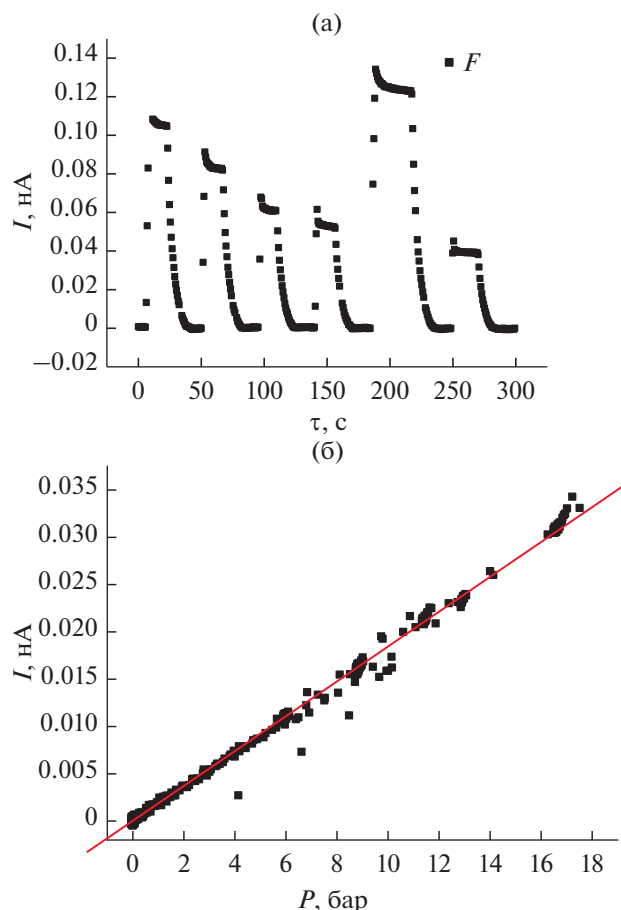
Использование тонких капилляров в методике капиллярной электрокинетики позволяет проводить измерения потенциала и тока течения при высоких перепадах давления, не выходя за пределы ламинарного режима течения. Поскольку ток течения прямо пропорционален величине давления, создается возможность измерения токов течения даже при низких значениях заряда и потенциала поверхности. При концентрации 0.01 М измерения проводили в режиме потенциала течения и  $\zeta$ -потенциал рассчитывали по уравнению (1). При больших концентрациях (кроме 1 М) измерения проводили как в режиме потенциала, так и в режиме тока течения. Значения  $\zeta$ -потенциала практически совпадали.

При высоких концентрациях электролитов цикл измерений состоял из измерения при нулевом давлении, затем давление повышалось и проводилось измерение тока течения в течение нескольких десятков секунд при выбранном давлении, потом давление уменьшалось до нуля и после установления постоянного значения тока снова подавали давление и цикл повторялся несколько раз при разных давлениях. Время измерения одного значения тока составляло 0.6 с. Таким образом, при каждом давлении ток измерялся не менее 50–100 раз. Рассматривались только промежутки с постоянным давлением (ненулевым и нулевым), интервалы с возрастающим давлением исключались из рассмотрения.

Для примера на рис. 1а и 1б представлены результаты измерений для раствора LiCl с концентрацией 0.1 М. На рис. 1а показаны исходные результаты измерения тока течения при разных давлениях, на основании которых были рассчитаны зависимости тока течения от приложенного давления (рис. 1б).

Массив данных измерения тока обрабатывался по стандартной методике методом наименьших квадратов. Как видно из рис. 1б, ток течения с достаточно хорошей точностью линейно зависит от давления, т.е. отношение ток/давление остается постоянным, что свидетельствует о постоянстве дзета-потенциала, и, следовательно, о постоянстве положения плоскости скольжения. В этом случае угловой коэффициент  $B$  линейной зависимости равен  $B = \Delta I / \Delta P$ . Для приведенного примера  $\Delta I / \Delta P = 7.45 \times 10^{-3} \text{ нА/атм}$  и  $\zeta = -48.0 \text{ мВ}$ .

Дебаевский радиус экранирования, приближенно характеризующий толщину ДЭС, рассчитывается по уравнению:



**Рис. 1.** Зависимость тока течения для раствора LiCl, 0.1 моль/л, от времени при разных перепадах давления (а) и от приложенного давления (б):  $\Delta I/\Delta P = 7.45 \times 10^{-3}$  нА/атм.

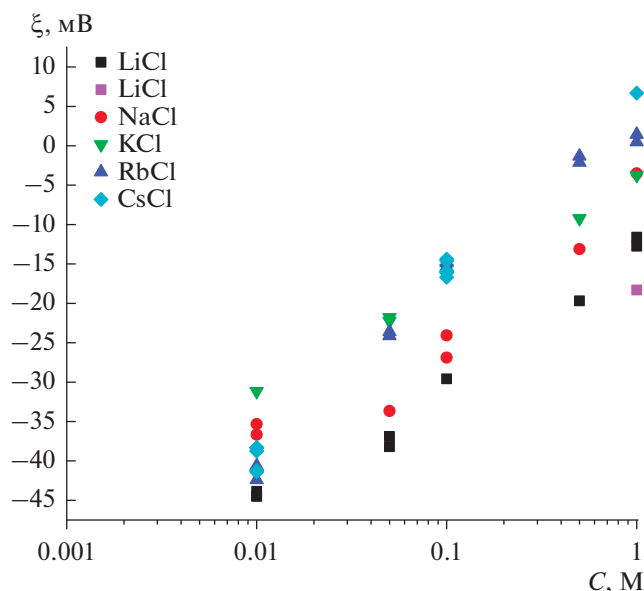
$$\delta = \sqrt{\frac{\epsilon_0 \epsilon R_0 T}{2F_0^2 I}}, \quad (3)$$

где  $F_0$  – число Фарадея,  $R_0$  – универсальная газовая постоянная,  $T$  – температура,  $I$  – ионная сила

раствора,  $I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n c_i z_i^2$ ,  $z$  – заряд иона.

Для водных растворов  $\delta \sim \frac{3 \times 10^{-10}}{\sqrt{I}}$  [м].

Для одно-одно зарядных электролитов при  $C = 10^{-1}$  М дебаевский радиус = 1 нм. При  $C = 1$  М – 0.3 нм, т.е. становится сравнимым с радиусом самих ионов и молекул растворителя, следовательно диффузный слой практически полностью отсутствует. Ранее нами было изучено влияние заряда катиона на величину тока течения при высоких концентрациях в растворах KCl, BaCl<sub>2</sub> и LaCl<sub>3</sub> [29]. В соответствии с уравнением (3) толщина диффузного слоя уменьшается с ростом ионной силы раствора. Ионная сила в растворах BaCl<sub>2</sub> в 3 раза, а в растворах LaCl<sub>3</sub> в 6 раз больше,



**Рис. 2.** Зависимости  $\zeta$ -потенциала от концентрации нейтральных растворов хлоридов щелочных металлов.

чем в растворах KCl при одинаковых концентрациях. Следовательно, в этих растворах диффузный слой отсутствует полностью. Наличие тока течения в этом случае свидетельствует о том, что в плотных слоях концентрированных растворов существует гидродинамический поток, который обеспечивает перенос ионов. В то время как в работах по измерению подвижности ионов в плотном слое был сделан вывод о том, что плотный слой ведет себя так, как будто растворитель в нем неподвижен, а подвижность ионов сохраняется [16, 17].

На рис. 2 представлены зависимости  $\zeta$ -потенциала от концентрации нейтральных растворов хлоридов щелочных металлов. Из рисунка видно, что абсолютные величины потенциалов уменьшаются в ряду LiCl > NaCl > KCl > RbCl > CsCl, что соответствует уменьшению величины тока течения в этих растворах.

Наибольшая величина тока при одинаковой концентрации наблюдается в растворах хлорида лития. Для наглядности на рис. 3 представлены результаты измерения  $\zeta$ -потенциала для растворов LiCl и CsCl. В этом случае разница в величинах радиусов катионов максимальна. Величина тока определяется числом заряженных частиц, следовательно большие значения величины  $\zeta$ -потенциала соответствуют электролиту с катионом меньшего радиуса.

На рис. 4 показаны данные, полученные в растворах RbCl и CsCl. Величины радиусов этих катионов близки и измеренные значения потенциала практически одинаковы.

Величины радиусов ионов калия и натрия отличаются друг от друга и, соответственно, различают-

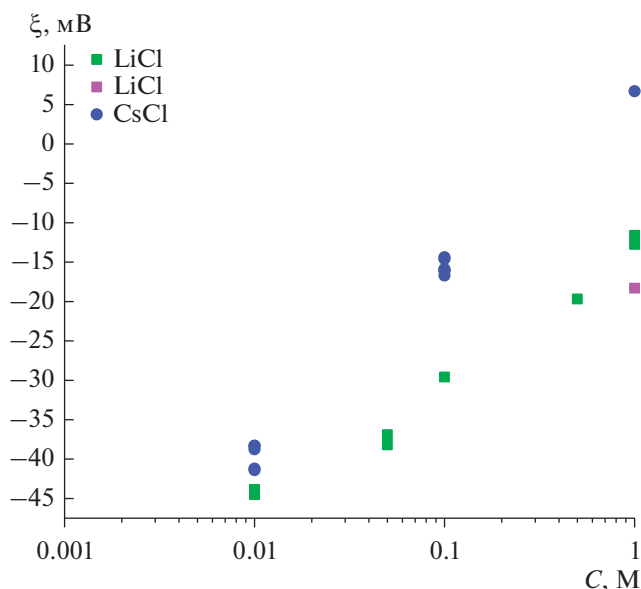


Рис. 3. Зависимости ζ-потенциала от концентрации нейтральных растворов LiCl и CsCl.

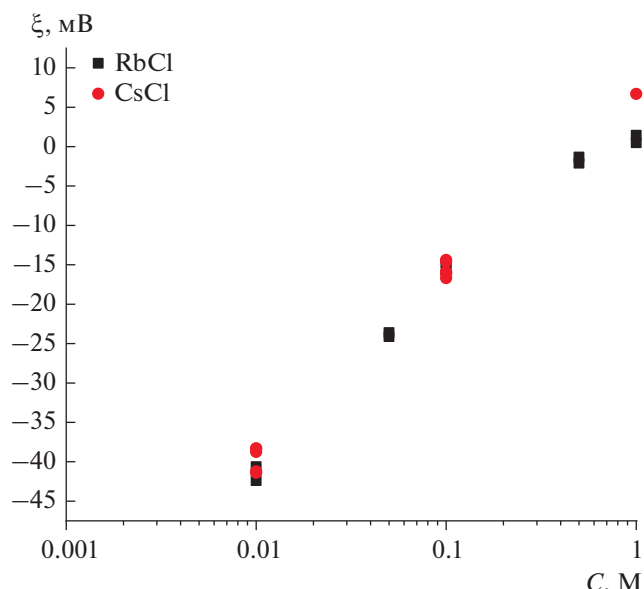


Рис. 4. Зависимости ζ-потенциала от концентрации нейтральных растворов RbCl и CsCl.

ся зависимости ζ-потенциала от концентрации (рис. 5). Причем значения потенциала меньше для катиона с большим кристаллографическим радиусом.

Результаты наших измерений свидетельствуют о том, что наибольший ток, а следовательно наибольшее число ионов в плотном слое, находится в растворе хлорида лития. В соответствии с данными табл. 1 литий имеет самый маленький кристаллизационный и самый большой радиус гидратированного катиона. На основании этого можно сделать вывод, что катионы вблизи твердой поверхности находятся в негидратированном состоянии. В противном случае зависимость потенциала от величины заряда была бы противоположной.

В большинстве работ при рассмотрении строения ДЭС утверждается, что ионы вблизи поверхности гидратированы [5, 6, 17–19, 22, 32]. Результаты нашей работы свидетельствуют о том, что ионы в плотной части двойного слоя присутствуют в негидратированном состоянии, иначе в растворах хлорида лития плотный слой содержал бы меньшее число ионов, чем в растворах с гидратированными катионами, имеющими меньший радиус, и, следовательно, ток течения был бы наименьшим. Подтверждением такому выводу могут служить результаты работы [24], в которой методом стоячих рентгеновских волн было обнаружено, что концентрация иона калия в слое Штерна в разбавленных растворах была выше, чем концентрация ионов цезия. Экспериментальные результаты подтверждены данными молекулярного моделирования. Измерение сил взаимодействия между поверхностями оксида кремния методом

АСМ [33] показало, что преимущественная адсорбция ионов цезия наблюдается при низких значениях pH, когда электростатические взаимодействия незначительны. С увеличением величины pH происходит вытеснение больших ионов ионами натрия и лития.

При расчете ζ-потенциала по уравнениям (1) и (2) помимо отношения ΔI/ΔP, полученного в эксперименте, необходимо знать величины диэлек-

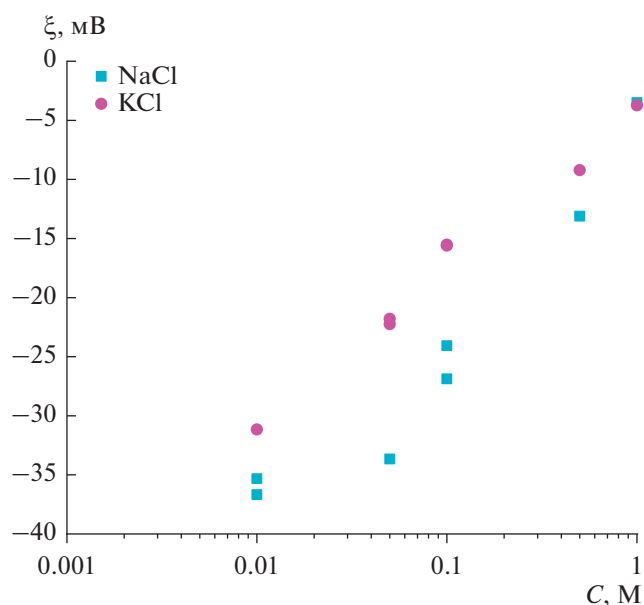


Рис. 5. Зависимости ζ-потенциала от концентрации нейтральных растворов NaCl и KCl.

**Таблица 1.** Кристаллографические радиусы ионов щелочных металлов и радиусы гидратированных ионов [30, 31], [31]\*

Ионы	Li <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Rb <sup>+</sup>	Cs <sup>+</sup>
Радиус крист., нм	0.068 0.078*	0.098 0.098*	0.133 0.133*	0.149 0.164*	0.165 0.164*
Радиус гидратир., нм	0.379 0.379*	0.339 0.339*	0.285 0.266*	0.248 0.248*	0.225 0.248*

трической константы и вязкости раствора при высоких концентрациях электролитов. Измерения вязкости растворов в зависимости от концентрации галогенидов щелочных металлов [34, 35] показали, что для LiCl и NaCl наблюдается линейный рост относительной вязкости с ростом концентрации. В растворах KCl вязкость практически не изменяется вплоть до концентрации 1 М, затем вязкость растет. В растворах RbCl и CsCl вязкость сначала уменьшается и начинает расти только при концентрациях выше 2 М. Методом ЯМР были изучены концентрационные зависимости констант диффузии ионов щелочных металлов [36]. Было установлено, что коэффициент диффузии уменьшается с ростом радиуса гидратированного иона и наименьшее значение соответствует иону лития, что согласуется с такими макроскопическими свойствами, как вязкость и ионная проводимость.

Вывод уравнения Гельмгольца–Смолуховского основан на теории Пуассона–Больцмана, которая рассматривает только электростатические взаимодействия между ионами. При этом не учитываются размеры ионов, а диэлектрическая проницаемость раствора соответствует диэлектрической проницаемости воды. Зависимость диэлектрической проницаемости от концентрации соли изучалась во многих работах как теоретически [37–40], так и экспериментально [37, 41, 42]. Теоретические расчеты и данные экспериментов показывают уменьшение диэлектрической константы с ростом концентрации соли (диэлектрический декремент). В работе [37] обнаружена также зависимость диэлектрической константы от размера катиона в ряду солей щелочных металлов. Причиной электрического декремента является тот факт, что локальное электрическое поле вокруг каждого иона больше, чем внешнее поле, и ориентирует диполи воды в его окрестности. Это создает гидратную оболочку, которая окружает ионы. В результате снижается действие внешнего поля на молекулы воды и, следовательно, понижается диэлектрическая проницаемость [39]. В результате теоретического анализа влияния концентрации электролита на ориентацию диполей воды была

предложена формула зависимости диэлектрической константы от концентрации соли [40].

Учитывая данные работы [34, 35] по измерению вязкости и результаты работы [41] по диэлектрической проницаемости, мы рассчитали поправку к уравнению Гельмгольца–Смолуховского. Поскольку в уравнение входит отношение вязкости к диэлектрической проницаемости, были рассчитаны поправочные коэффициенты для  $\zeta$ -потенциала. Оказалось, что заметное изменение потенциала соответствует 1 М раствору LiCl. С введением этой поправки влияние радиуса катиона становится еще существеннее (фиолетовые точки на рис. 2 и 3).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Измерение тока и потенциала течения в концентрированных растворах хлоридов щелочных металлов при концентрациях 0.1 и 1 М подтвердило сделанный ранее вывод об отсутствии гидродинамически неподвижных слоев вблизи твердой молекулярно гладкой поверхности [29]. Результаты нашей работы свидетельствуют о том, что величина тока и рассчитанного электрокинетического потенциала уменьшается в ряду LiCl, NaCl, KCl, RbCl и CsCl. В этом ряду соответственно увеличивается кристаллографический радиус и уменьшается радиус гидратированного иона. На основании полученных зависимостей можно сделать вывод, что катионы вблизи отрицательно заряженной поверхности находятся в негидратированном состоянии. Полученные нами результаты говорят о том, что современные представления о строении ДЭС требуют дальнейшего уточнения.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Delgado A.V., González-Caballero F., Hunter R.J., Koopal L.K., Lyklema J.* Measurement and interpretation of electrokinetic phenomena // *J. Colloid Interface Sci.* 2007. V. 309. P. 194–224.
2. *Духин С.С.* Электропроводность и электрокинетические свойства дисперсных систем. Киев: Наукова думка, 1975.

3. *Hunter R.J.* // Foundations of Colloid Science. Oxford: Univ. Press 2001. Chap. 8.
4. *Lyklema J.* Molecular interpretation of electrokinetic potentials // Current Opinion in Colloid & Interface Science. 2010. V. 15. P. 125–130.
5. *Brown M.A., Bossa G.V., May S.* Emergence of a stern layer from the incorporation of hydration interactions into the Gouy–Chapman model of the electrical double layer // Langmuir. 2015. V. 31. P. 11477–11483.
6. *Lyklema J.* Surface conduction // J. Phys. Condensed Matter. 2001. V. 13. P. 5027–5034.
7. *Erickson D., Li D., Werner C.* An improved method of determining the zeta-potential and surface conductance // J. Colloid Interface Sci. 2000. 232(1). P. 186–197.
8. *Kijlstra J., van Leeuwen H.P., Lyklema J.* Low-frequency dielectric relaxation of hematite and silica sols // Langmuir. 1993. V. 9. P. 1625–1633.
9. *Löbbus M., Van Leeuwen H.P., Lyklema J.* Streaming potentials and conductivities of latex plugs. Influence of the valency of the counterion // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2000. V. 161. P. 103–113.
10. *Leroy P., Devau N., Revil A., Bizi M.* Influence of surface conductivity on the apparent zeta potential of amorphous silica nanoparticles // J. Colloid Interface Sci. 2013. V. 410. P. 81–93.
11. *Leroy P., Tournassat C., Bernard O., Devau N., Azaroual M.* The electrophoretic mobility of montmorillonite. Zeta potential and surface conductivity effects // J. Colloid Interface Sci. 2015. V. 451. P. 21–39.
12. *Li S., Leroy P., Heberlink F., Devau N., Jougnot D., Chiaberg C.* Influence of surface conductivity on the apparent zeta potential of calcite // J. Colloid Interface Sci. 2016. V. 468. P. 262–275.
13. *Jimenez M.L., Arroyo F.J., Carrique F., Delgado A.V.* Electrokinetics in extremely bimodal suspensions // J. Colloid Interface Sci. 2007. V. 309. P. 296–302.
14. *Barchini R., van Leeuwen H.P., Lyklema J.* Electrodynamic of liposome dispersions // Langmuir. 2000. V. 16. № 22. P. 8238–8247.
15. *van der Wal A., Minor M., Norde W., Zender A.J.B., Lyklema J.* Electrokinetic potential of bacterial cells // Langmuir. 1997. V. 13. P. 165–171.
16. *Minor M., van Leeuwen H.P., Lyklema J.* Low-frequency dielectric responses, static conductivities, and streaming potentials of polymer-coated latex dispersions and porous plugs // Langmuir. 1999. V. 15. P. 6677–6685.
17. *Lyklema J., Rovillard S., de Coninck J.* Electrokinetics: the properties of the stagnant layer unraveled // Langmuir. 1998. V. 14. P. 5659–5663.
18. *Brown M.A., Abbas Z., Kleibert A., Green R.G., Goel A., May S., Squires T.M.* Determination of surface potential and electrical double layer structure at the aqueous electrolyte–nanoparticle interface // Phys. Rev. 2016. V. 6. P. 1–12.
19. *Sonnefeld J., Gobel A., Vogelsberg W.* Surface charge density on spherical silica particles in aqueous alkali chloride solutions // Colloid Polym. Sci. 1995. V. 273. P. 926–931.
20. *Karlsson M., Craven C., Dove P.M., Casey W.H.* Surface charge concentrations on silica in different 1.0 M metal-chloride background electrolytes and implications for dissolution rates // Aquatic Geochim. 2001. V. 7. P. 13–32.
21. *Dove P.M., Craven C.M.* Surface charge density on silica in alkali and alkaline earth chloride electrolyte solutions // Geochim. Cosmochim. Acta. 2005. V. 69. P. 4963–4970.
22. *Gmur T.A., Goel A., Brown M.* Quantifying specific ion effects on the surface potential and charge density at silica nanoparticle – aqueous electrolyte interfaces // J. Phys. Chem. C. 2016. V. 120. P. 16617–16625.
23. *Allen N., Machesky M.L., Wesolowsky D.J., Kabengi N.* Calorimetric study of alkali and alkaline-earth cation adsorption and exchange at quartz–solution interface // J. Colloid Interface Sci. 2017. V. 504. P. 538–548.
24. *Maloggi F. ben Jabrallah S., Girard L., Siboulet B., Wang K., Fontaine Ph., Daillant J.* X-ray Standing waves and molecular dynamics studies of ion surface interaction in water at a charged silica interface. // J. Phys. Chem. C. 2019. V. 123. P. 30294–30304.
25. *Sverjensky D.A.* Prediction of surface charge on oxides in salt solutions: revisions for 1 : 1 (M + L-) electrolytes // Geochim. Cosmochim. Acta. 2005. V. 69. P. 225–257.
26. *Sverjensky D.A.* Prediction of the speciation of alkaline earths adsorbed on mineral surfaces in salt solutions // Geochim. Cosmochim. Acta. 2006. V. 70. P. 2427–2453.
27. *Dove P.M.* The dissolution kinetics of quartz in aqueous mixed cation solutions // Geochim. Cosmochim. Acta. 1999. V. 63. P. 3715–3727.
28. *Churaev N.V., Sergeeva I.P., Sobolev V.D., Derjaguin B.V.* Examination of the surface of quartz capillaries by electrokinetic methods // J. Colloid Interface Sci. 1981. V. 84. P. 451–460.
29. *Соболев В.Д., Сергеева И.П., Саббатовский К.Г.* Электрокинетические измерения при высоких концентрациях электролитов с многозарядными катионами // Коллоидн. журн. 2019. Т. 81. С. 782–786. <https://doi.org/10.1134/S0023291219060193>
30. *Гагарин А.Н., Токмачев М.Г., Ферантонтов Н.Б.* Влияние энергии гидратации ионов на степень набухания геля сшитого поливинилового спирта // Журн. физ. хим. 2020. Т. 94. С. 82–88.
31. *Танганов Б.Б.* Характеристики сольватированных наночастиц в спиртах (сольватные числа, массы и размеры) // Фундамент. исслед. 2009. № 4. С. 29–33.
32. *Donose B.C., Vakarelski I.U., Higashitani K.V.* Silica surfaces lubrication by hydrated cations adsorption from electrolyte solutions // Langmuir. 2005. V. 21. P. 1834–1839.
33. *Morag J., Dishon M., Sivan U.* The governing role of surface hydration in ion specific adsorption to silica: an AFM-based account of the Hofmeister universality and its reversal // Langmuir. 2013. V. 29. P. 6317–6322.
34. *Takaeshi S., Koteaki H.* The viscosity of concentration aqueous solutions of strong electrolytes // Bull. Chem. Soc. Japan. 1961. V. 34. P. 1260–1264.
35. *Goldsack D.E., Franchetto R.* The viscosity of concentrated electrolyte solutions. I. Concentration depen-

- dence at fixed temperature // *Can. J. Chem.* 1977. V. 55. P. 1062–1072.
36. *Hayamizu K., Chiba Y., Haishi T.* Dynamic ionic radius of alkali metal ions in aqueous solution: a pulsed-field gradient NMR study // *RSC Adv.* 2021. V. 11. P. 20252–20257.
37. *Wei Y.-Z., Chiang P., Sridhar S.* Ion size effects on the dynamic and static dielectric properties of aqueous alkali solutions // *J. Chem. Phys.* 1992. V. 96. P. 4569–4573.
38. *Ben-Yaakov D., Andelman D., Harries D., Podgornik R.* Beyond standard Poisson–Boltzmann theory: ion-specific interactions in aqueous solutions // *J. Phys. Condens. Matter.* 2009. V. 21. P. 424106.
39. *Levy A., Andelman D., Orland H.* Dielectric constant of ionic solutions: a field-theory approach // *Phys. Rev. Lett.* 2012. V. 108. P. 227801.
40. *Gavish N., Promislov K.* Dependence of the dielectric constant of electrolyte solutions on ionic concentration: a microfield approach // *Phys. Rev. E.* 2016. V. 94. P. 012611.
41. *Hasted J.B., Ritson D.M., Colle C.H.* Dielectric properties of aqueous ionic solutions. Parts I and II // *J. Chem. Phys.* 1948. V. 16. P. 1–21.
42. *Norteman K., Hilland J., Kaatz U.* Dielectric properties of aqueous NaCl solutions at microwave frequencies // *J. Chem. Phys. A.* 1997. V. 101. P. 6864–6869.