

УДК 541.13

## БЕЗБАРЬЕРНЫЕ ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ

*Л. И. Кришталик*

Теория замедленного разряда, развитая и обоснованная в работах Фрумкина и его школы, хорошо описывает основные закономерности целого ряда электрохимических процессов (см. например<sup>1</sup>). При этом представления, впервые развитые на примере разряда ионов водорода, получили широкое применение и для объяснения других типов реакций, например электрохимической десорбции адсорбированного водорода, восстановления анионов и нейтральных молекул и т. д. В последние годы удалось показать, что представления теории замедленного разряда приводят к выводу о существовании в некоторых предельных случаях новых типов электродных реакций, обладающих некоторыми интересными особенностями<sup>2-4</sup>. Рассмотрению этих предельных случаев посвящен настоящий обзор.

Отличительной особенностью электрохимической реакции является зависимость энергии активации от потенциала — по мере удаления от равновесного потенциала в катодную (или анодную) сторону энергия активации соответствующего электродного процесса снижается. Это обстоятельство удобнее всего выразить соотношением

$$A = A_0 - \alpha \eta F \quad (1)$$

где  $A$  — энергия активации при перенапряжении  $\eta$  (мы будем пользоваться везде величинами реальных энергий активации<sup>5</sup>),  $A_0$  — то же при равновесном потенциале. Коэффициент переноса  $\alpha$ , как показывает опыт, в некотором интервале потенциалов постоянен. Во многих случаях он близок к  $1/2$ .

Если энергия активации прямого процесса с ростом перенапряжения снижается, то для обратной реакции она растёт

$$A' = A'_0 + \beta \eta F \quad (2)$$

При одном и том же потенциале, как это следует из термодинамики,  $\alpha + \beta = 1$ \*.

Соотношения, связанные с величинами энергий активации, удобно рассматривать с помощью диаграмм потенциальной энергии. На рис. 1 схематически изображено сечение поверхности потенциальной энергии вдоль пути реакции. Кривая 2 соответствует более высокому потенциалу, чем кривая 1. Поскольку с ростом потенциала энергия активированного состояния растёт медленнее, чем энергия начального состояния, разность их, т. е. энергия активации, уменьшается.

Рассмотрим некоторую реакцию разряда, например, катодную. Поскольку ее энергия активации при каком-либо заданном потенциале ко-

\* Здесь мы рассматриваем только одноэлектронные процессы.

нечна и поскольку с ростом перенапряжения она уменьшается, в конце концов при достаточно большой величине перенапряжения она обратится в нуль. При этом скорость реакции будет максимальной и дальнейший рост потенциала уже не вызовет увеличения тока. Иными словами, для такого безактивационного процесса  $\alpha=0$ . Для обратной же реакции ионизации при этих потенциалах получим  $\beta=1$ . Схема потенциальных кривых для рассмотренного случая дана на рис.1, кривые 3, 4.

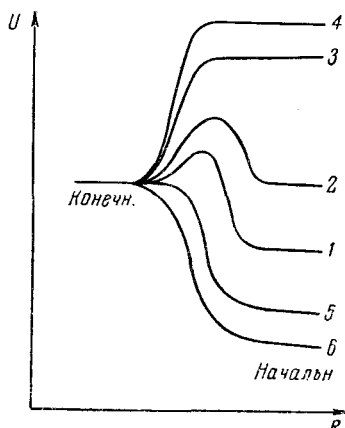


Рис. 1. Схема профиля потенциальной энергии для обычного (1, 2), безактивационного (3, 4) и безбарьерного (5, 6) разрядов

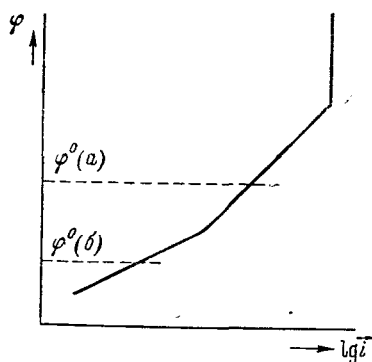


Рис. 2. Схема поляризационной кривой (по оси абсцисс отложен ток, соответствующий протеканию реакции только в одном направлении)

Представим себе теперь, что мы уменьшаем перенапряжение. Это ведет к росту энергии активации разряда, но одновременно и к снижению энергии активации ионизации. При достаточно низком катодном, т. е. достаточно высоком анодном потенциале, энергия активации ионизации обратится в нуль. При этом  $\beta=0$ ,  $\alpha=1$ . Соответствующий профиль диаграммы потенциальной энергии изображен кривыми 5, 6 рис. 1.

В отличие от безактивационных процессов, процессы, соответствующие  $\alpha=1$  (или  $\beta=1$ ), требуют значительной энергии активации. Вместе с тем, в отличие от соотношений при обычном разряде, эта энергия активации равна теплоте элементарного акта реакции, ибо энергия активации обратного процесса равна нулю\*. На потенциальной диаграмме процесса отсутствует обычный горб — активационный барьер, и поэтому такие процессы нами были названы безбарьерными<sup>2</sup>.

Таким образом, в принципе можно ожидать, что каждый электродный процесс может осуществляться в трех формах — безбарьерной, обычной и безактивационной. При этом поляризационная кривая, если отвлечься от усложнений, связанных с наложением других стадий реакции, будет иметь вид, изображенный на рис. 2.

Удастся ли наблюдать такую форму зависимости тока от потенциала, зависит прежде всего от расположения кривой рис. 2 по отношению к равновесному потенциалу. Так, если область перехода от  $\alpha=1$  к  $\alpha=1/2$

\* Еще раз отметим, что поскольку мы рассматриваем реальную энергию активации, под теплотой элементарного акта подразумевается реальная теплота, т. е. величина, не включающая в себя скрытую равновесную теплоту электродного процесса в целом. Мы могли бы провести все рассмотрение для идеальных энергий активации, но на результатах это не отражается.

лежит ниже равновесного потенциала (этот случай отмечен на рис. 2 буквой *a*), то безбарьерный разряд наблюдать не удастся, ибо ниже равновесного потенциала будет преобладать обратная реакция — ионизация. Этот случай, по-видимому, является весьма распространенным. Если же область перегиба лежит выше равновесного потенциала (случай *b* на рис. 2), то безбарьерный разряд становится доступным непосредственному наблюдению.

Для осуществления безбарьерного процесса необходимо, чтобы элементарный акт реакции происходил с поглощением тепла, ибо энергия активации — величина существенно положительная. Иными словами, энергетический уровень конечного состояния должен быть выше, чем начального.

Отсюда следует, что, например, для медленного разряда ионов водорода безбарьерный процесс может быть в принципе обнаружен только для металлов, плохо адсорбирующих водород. Действительно, для этих катодов энергетический уровень конечного состояния медленной стадии — адсорбированного водорода (и молекул воды на поверхности электрода) — лежит намного выше уровня энергии, соответствующего газообразному молекулярному  $H_2$  (и воде в объеме). Последний же при равновесном потенциале практически совпадает с уровнем начального состояния — ионов  $H_3O^+$  в двойном слое (как и раньше, исключена скрытая равновесная теплота процесса) (см. рис. 3).

С другой стороны, для медленной электрохимической десорбции водорода безбарьерный процесс становится принципиально возможным только при большой энергии связи водорода с металлом. В этом случае конечным состоянием является физически адсорбированная молекула  $H_2$ , энергетический уровень которой близок к уровню газообразного водорода, а энергия исходного состояния, включающего в себя адсорбированный атом  $H$ , тем ниже, чем больше теплота адсорбции водорода.

Кроме указанного выше условия для осуществления безбарьерного процесса необходимо, чтобы активационный барьер в области обычного разряда был бы не слишком велик, т. е. чтобы энергия активации обратной реакции могла бы обратиться в нуль при еще не очень большом снижении потенциала. Сделанные ранее модельные оценки высоты активационных барьеров<sup>6</sup> позволили надеяться, что для металлов с высоким перенапряжением водорода будет возможно наблюдать безбарьерный процесс. К такому же заключению приводило и сопоставление данных по энергии активации обычного разряда на ртути с вероятными оценками теплоты адсорбции водорода на ней.

Эти соображения послужили основой для постановки экспериментального исследования перенапряжения водорода на ртути в условиях, когда можно было ожидать осуществления безбарьерного разряда. Однако прежде чем перейти к изложению экспериментальных данных, целесообразно рассмотреть, каковы характерные особенности кинетических закономерностей, свойственных этому новому типу электродных реакций.

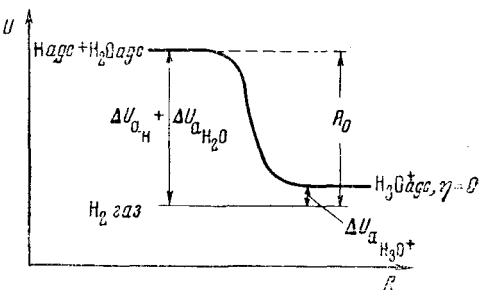


Рис. 3. Схема профиля потенциальной энергии для безбарьерного разряда иона  $H_3O^+$  при равновесном потенциале.  $\Delta U_a$  — энергия адсорбции соответствующих частиц,  $A_0$  — кажущаяся реальная энергия активации при равновесном потенциале. Горизонтальной прямой отмечен уровень энергии, соответствующий газообразному  $H_2$

Скорость процесса разряда ионов водорода при постоянном потенциале и неизменном строении двойного слоя пропорциональна их концентрации (или активности — см. ниже). Это положение справедливо, разумеется, для любого процесса разряда — как обычного, так и безбарьерного. Однако если мы будем проводить сравнение не при постоянном потенциале, а при постоянном перенапряжении, то соотношения оказываются существенно различными. Повышение концентрации разряжающихся частиц, например, ионов  $\text{H}_3\text{O}^+$ , снижает равновесный потенциал, благодаря чему при постоянном перенапряжении скорость растет не пропорционально  $C_{\text{H}_3\text{O}^+}$ , а пропорционально  $C_{\text{H}_3\text{O}^+}^{1-\alpha}$ . Для обычного разряда  $\alpha = 1/2$  и плотность тока оказывается пропорциональной  $C_{\text{H}_3\text{O}^+}^{1/2}$ . Для безбарьерного же разряда  $\alpha = 1$  и скорость реакции при постоянном перенапряжении оказывается независимой от концентрации — ускорение разряда благодаря увеличению числа разряжающихся частиц в точности компенсируется его торможением из-за понижения равновесного потенциала.

Аналогичное положение имеет место и для влияния  $\psi_1$ -потенциала. Сдвиг  $\psi_1$ -потенциала в отрицательную сторону, с одной стороны, ускоряет разряд благодаря повышению поверхностной концентрации  $\text{H}_3\text{O}^+$ -ионов, но, с другой стороны, — тормозит его из-за уменьшения скачка потенциала в плотной части двойного слоя. Для обычного разряда преобладающее влияние оказывает первый фактор, поскольку в тормозящий эффект  $\psi_1$ -потенциал входит с коэффициентом  $\alpha = 1/2$ . В случае же безбарьерного разряда  $\alpha = 1$  и эти два эффекта в точности компенсируют друг друга.

Если вывод о независимости перенапряжения от концентрации разряжающегося вещества справедлив и для разряда ионов, и для разряда молекул, то компенсация  $\psi_1$ -эффектов возможна только при восстановлении однозарядного катиона (или окислении однозарядного аниона). В других случаях влияния  $\psi_1$ -потенциала на поверхностную концентрацию и скачок потенциала могут и не компенсироваться.

Следует подчеркнуть, что независимость перенапряжения от  $C_{\text{H}_3\text{O}^+}$  и строения двойного слоя в данном случае отнюдь не противоречит представлению о замедленности стадии разряда. Действительно, если мы сравним скорость выделения водорода при постоянном потенциале, то обнаружится ее пропорциональность концентрации ионов  $\text{H}_3\text{O}^+$ . Если же мы могли бы сравнить перенапряжения в разных растворах при постоянной поверхностной концентрации ионов водорода, то весьма четко проявилось бы влияние  $\psi_1$ -потенциала.

Рассмотренные выше закономерности безбарьерного разряда могут быть описаны следующим уравнением, полученным нами ранее методом теории абсолютных скоростей реакций<sup>2</sup>:

$$i = e \frac{kT}{h} \frac{\kappa}{\gamma^{\neq}} 10^{18} a_{\text{H}_2\text{O}} p_{\text{H}_2}^{1/2} (1 - \theta) \exp \left\{ -\frac{1}{RT} \left[ \Delta H_{\text{aH}} + \right. \right. \\ \left. \left. + \Delta H_{\text{aH}_2\text{O}} + T \left( \frac{1}{2} S_{\text{H}_2}^0 - \Delta S_{\text{aH}_2\text{O}}^0 \right) - \eta F \right] \right\} \quad (3)$$

Здесь  $e$  — заряд электрона,  $\kappa$  — трансмиссионный коэффициент,  $\gamma^{\neq}$  — коэффициент активности активированного комплекса,  $a_{\text{H}_2\text{O}}$  — активность воды,  $\theta$  — степень заполнения поверхности адсорбированным водородом (для ртути  $\theta \ll 1$ ), нижний индекс  $a$  при  $\Delta H$  и  $\Delta S$  означает, что соответствующие величины относятся к процессу адсорбции, верхний индекс 0 отмечает стандартные значения. Остальные обозначения — обычные.

В дальнейшем будут внесены некоторые уточнения в это уравнение.

Из приведенных выше рассуждений и уравнения (3) следует, что при безбарьерном разряде перенапряжение практически не зависит от состава раствора, что и является, наряду с  $\alpha=1$ , т. е.  $b=59$  мВ, наиболее характерным признаком замедленного безбарьерного разряда. Вместе с тем, для обычного разряда зависимость перенапряжения от состава раствора может быть, как известно, весьма сильной.

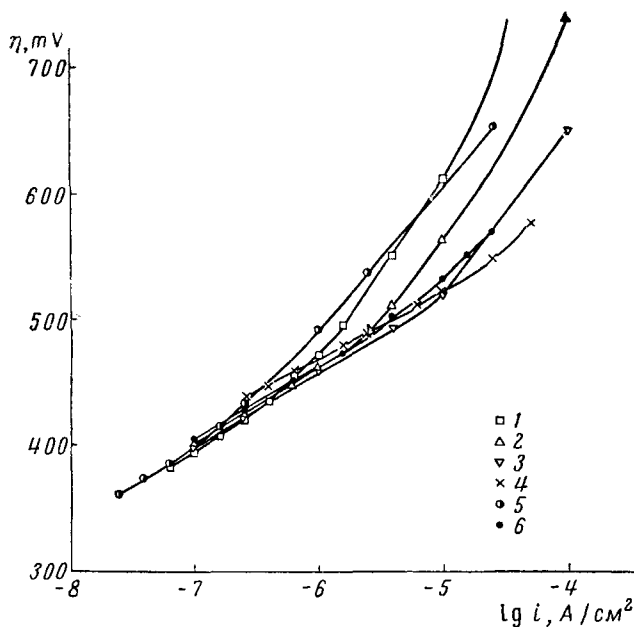


Рис. 4. Поляризационные кривые в растворах следующего состава: 1 — 3,2 KI, 0,15 HCl; 2 — 3,2 KI, 0,45 HCl; 3 — 6 KI, 0,55 HCl; 4 — 3 KI, 0,9 HCl,  $1,3 \cdot 10^{-3}$  N(Bu)<sub>4</sub>Br; 5 — 6,6 NaBr, 0,85 HCl; 6 — 11,8 LiBr, 0,1 HCl

Чем ниже проходит поляризационная кривая для обычного разряда, тем при более высокой плотности тока и более высоком перенапряжении пересечет она ветвь, соответствующую безбарьерному разряду, т. е. тем легче будет обнаружить это явление на опыте. Поэтому мы исследовали перенапряжение водорода на ртути в концентрированных растворах солей сильно адсорбирующихся анионов — иодида и бромиды, в которых перенапряжение для обычного разряда наиболее низко.

Методика исследований подробно описана в<sup>3</sup>. Поскольку нам требовалось получить надежные, не искаженные деполяризацией кислородом и т. п. эффектами данные при низких плотностях тока, особое внимание было обращено на очистку веществ и растворов. При этом для повышения эффективности электролитической очистки раствора она производилась в относительно тонком слое жидкости при интенсивном перемешивании. В результате нам удалось получить хорошо воспроизводимые поляризационные кривые без деполяризационного спада вплоть до плотностей тока  $10^{-7}$  А/см<sup>2</sup> в иодидных,  $10^{-7,5}$  А/см<sup>2</sup> в бромидных и  $10^{-8}$  А/см<sup>2</sup> в хлоридных растворах.

Некоторые типичные поляризационные кривые представлены на рис. 4. Их форма вполне соответствует предсказываемой теорией для

перехода от безбарьерного разряда к обычному \*. Резкий перегиб кривой и переход к низкому значению  $b$  не связан, как это подробно показано в <sup>3</sup>, с какими-либо экспериментальными ошибками и может рассматриваться, как твердо установленный факт.

Описанная картина наблюдалась в 23 различных по составу растворах KI с концентрацией KI от 0,8 до 6,0 М/л и концентрацией HCl от 0,1 до 1,2 М/л (3 из них — с добавкой от  $10^{-4}$  до  $1,3 \cdot 10^{-3}$  М/л соли тетрабутиламмония), в трех растворах LiBr 6,5—11,8 М/л и 0,1—0,9 М/л HCl и в двух растворах NaBr 6,6 и 7 М/л и 0,85 М/л HCl. Во всех случаях коэффициент  $b$  для нижней ветви кривой близок к 60 мВ — низшее наблюдавшееся значение равно 52 мВ, высшее — 63 мВ, причем для 21 из 28 опытов  $b$  колеблется в пределах 55—60 мВ. Среднее по всем опытам значение  $b=58,5$  мВ, т. е. практически совпадает с теоретическим значением 59,1 мВ.

В верхней части кривых — в области обычного разряда — наблюдается сильная зависимость перенапряжения от состава раствора — от концентрации кислоты, концентрации адсорбирующегося аниона, добавки соли тетрабутиламмония \*\*. Разница перенапряжений в изучавшихся нами растворах различного состава достигает в этой области 200 мВ и выше. Вместе с тем, в области, где  $b \approx 60$  мВ, все кривые лежат в интервале около 20 мВ, причем для 18 из 28 кривых этот интервал сужается до 10 мВ. Не обнаруживается какой-либо закономерной связи перенапряжения с составом раствора. Расхождение кривых, полученных с разными растворами, по порядку величины такое же, как расхождение кривых, полученных в независимых опытах с растворами одинакового состава. Поэтому можно считать, что в области с  $b \approx 60$  мВ перенапряжение практически не зависит от состава раствора.

Значение  $b=58,5$  мВ и независимость перенапряжения от состава раствора полностью соответствуют предсказаниям теории и позволяют утверждать, что на ртути при низких плотностях тока имеет место замедленный безбарьерный разряд ионов  $H_3O^+$ .

Разные авторы наблюдали на некоторых катодах наклоны полулогарифмических прямых порядка 60 мВ. Однако предложенные ими объяснения, не доказанные строго и для исследованных ими случаев, для ртутного катода явно неприменимы.

Так, Томас <sup>8</sup> связывает этот наклон с логарифмической изотермой адсорбции водорода, что для ртути явно не имеет места. Так же маловероятно для ртути предположение о медленной поверхностной диффузии адсорбированного водорода или медленном отрыве его от центров прочной адсорбции <sup>9</sup>. Другое объяснение, данное Бокрисом и сотрудниками <sup>9</sup>, связывающее появление низкого значения  $b$  с изменением  $\psi_1$ -потенциала вблизи точки нулевого заряда, вообще маловероятно <sup>10</sup>, а в нашем случае опровергается еще и тем, что перегиб кривой происходит на заметном расстоянии от точки нулевого заряда (в концентрированной HCl — до 0,4 в <sup>4</sup>), причем уже после того, как закончились изменения формы поляризационной кривой для обычного разряда (см. рис. 4).

Ранее <sup>11</sup> нами было показано, что если медленной стадией является безактивационная электрохимическая десорбция, а разряд и ионизация практически равновесны, должен наблюдаться наклон 59 мВ. Однако в

\* Повышенный наклон в верхней части некоторых кривых в иодидных растворах обусловлен хорошо известным для этих растворов сильным изменением  $\psi_1$ -потенциала при приближении к точке нулевого заряда.

\*\* Последний, как показали Иофа и Тза Чюан-синь <sup>7</sup>, при положительном заряде поверхности значительно усиливает адсорбцию  $I^-$ .

данном случае это объяснение неприменимо, так как оно требует существенной зависимости перенапряжения от состава раствора.

Таким образом, из всех обсуждавшихся в литературе механизмов, объясняющих значение  $b = 59 \text{ mV}$ , только безбарьерный разряд согласуется со всей совокупностью экспериментальных данных.

Величина  $\alpha = 1$  означает, что в том же интервале потенциалов  $\beta = 0$ , т. е. процесс ионизации проходит как безактивационный. Поэтому, хотя прямыми измерениями безактивационные электрохимические процессы еще не обнаружены, приведенные выше данные можно рассматривать как косвенное доказательство их существования. Следовательно, в общем случае кинетические закономерности любой электродной реакции выражаются, по всей вероятности, кривой типа изображенной на рис. 2. Возможность же экспериментального обнаружения того или иного участка этой кривой определяется количественными соотношениями, имеющими место в каждом конкретном случае.

Важная особенность безбарьерного разряда ионов водорода — независимость его скорости от концентрации  $\text{H}_3\text{O}^+$  и  $\psi_1$ -потенциала — позволяет использовать это явление для решения некоторых общих вопросов, которые иными методами решить довольно трудно.

В литературе обсуждался вопрос об экранирующем влиянии катионов тетраалкиламмония на разряд других ионов<sup>12</sup>. В случае обычного разряда сильное влияние этих катионов на  $\psi_1$ -потенциал и, благодаря этому, на перенапряжение, может замаскировать их экранирующий эффект (если, разумеется, последний не очень велик). Для безбарьерного разряда  $\psi_1$ -эффекты отсутствуют, однако экранирование, если бы оно имело место, должно проявляться так же, как и при обычном разряде. По нашим данным, добавка соли тетрабутиламмония почти не изменяет перенапряжения. Правда, некоторое повышение потенциала, особенно при наиболее низких плотностях тока, наблюдается, но оно имеет порядок  $10\text{--}15 \text{ mV}$ , т. е. лежит на границе ошибки опыта. Вопрос этот требует, по-видимому, дополнительного исследования, но во всяком случае ясно, что эффект экранировки для разряда ионов водорода сравнительно невелик.

Более интересным является вопрос о кинетическом факторе активности. В свое время Фрумкин и Иофа<sup>13</sup> нашли, что перенапряжение выделения водорода из кислых концентрированных растворов хлоридов при постоянных концентрациях кислоты и ионов  $\text{Cl}^-$ , т. е., по<sup>13</sup>, при практически постоянном  $\psi_1$ -потенциале, не изменяется при замене катиона  $\text{Li}^+$  на  $\text{K}^+$ , хотя коэффициент активности  $\text{H}_3\text{O}^+ \gamma_{\text{H}_3\text{O}^+}$  в этих растворах существенно отличается. Отсюда был сделан вывод о том, что при изменении  $\gamma_{\text{H}_3\text{O}^+}$  изменяется и коэффициент активности активированного комплекса  $\gamma^\ddagger$ , что приводит к соответствующей компенсации. Отношение  $\gamma_{\text{H}_3\text{O}^+}^\beta / \gamma^\ddagger$ , входящее в уравнение обычного замедленного разряда, было найдено равным единице.

Однако, строго говоря, кинетический фактор активности не сводится только к отношению  $\gamma_{\text{H}_3\text{O}^+}^\beta / \gamma^\ddagger$ . В уравнение разряда — как обычного, так и безбарьерного, входит также активность воды в степени  $\alpha^*$ , так что полное выражение для кинетического фактора активности равно  $\gamma_{\text{H}_3\text{O}^+}^\beta \gamma_{\text{H}_2\text{O}}^\alpha / \gamma^\ddagger$ . Обычно  $\gamma_{\text{H}_2\text{O}}$  близко к единице, так что на точности расчета кинетического фактора активности эта поправка существенно не сказывается. Однако она имеет большое принципиальное значение, поскольку результаты Фрумкина

\* Этот сомножитель обусловлен влиянием активности воды на равновесный потенциал.

и Иофа были затем обобщены Темкиным<sup>11</sup> на случай изменения температуры (см. ниже).

Строгая экспериментальная оценка эффектов, связанных с активностью воды, для обычного разряда представляется практически неосуществимой. Действительно, заметные отклонения  $\gamma_{\text{H}_2\text{O}}$  от единицы можно наблюдать только в очень концентрированных растворах, в которых ошибка в оценке  $\psi_1$ -эффекта, связанная со специфической адсорбцией, по-видимому, существенно больше, чем возможные сдвиги потенциала, обусловленные влиянием активности воды. Для безбарьерного же разряда, для которого  $\psi_1$ -эффект отсутствует, условия для обнаружения влияния активности воды весьма благоприятны.

С этой целью мы исследовали перенапряжение в высококонцентрированных подкисленных растворах LiBr, в которых активность воды весьма низка — до 0,1 и ниже, хотя мольная доля превышает 0,6. Если бы перенапряжение непосредственно зависело от активности воды, то в этих растворах следовало бы ожидать повышения его на 50—60 mV по сравнению с 3—4 N растворами KI. В действительности же, как видно из рис. 4, в пределах ошибки опыта соответствующие кривые совпадают. Если же весь ожидаемый эффект сводится к влиянию мольной доли воды, то соответствующий рост перенапряжения должен составлять 6—8 mV, т. е. величину порядка ошибки опыта, и потому его трудно обнаружить. Таким образом, приведенные данные позволяют сделать вывод, что коэффициент активности воды не оказывает влияния на перенапряжение водорода при безбарьерном разряде. Отсюда, рассуждая аналогично Фрумкину и Иофа, приходим к заключению, что  $\gamma_{\text{H}_2\text{O}}/\gamma^\neq = 1$ . Обобщая этот результат и результат Фрумкина и Иофа на случай любого процесса разряда ионов водорода, можно записать следующее приближенное равенство

$$\gamma^\neq = \gamma_{\text{H}_3\text{O}^+}^\beta \gamma_{\text{H}_2\text{O}}^\alpha \text{ или } RT \ln \gamma^\neq = \beta RT \ln \gamma_{\text{H}_3\text{O}^+} + \alpha RT \ln \gamma_{\text{H}_2\text{O}} \quad (4)$$

Для безбарьерного разряда легко убедиться, в том, что  $\gamma^\neq \simeq \gamma_{\text{H}_2\text{O}}$ . Действительно, особенностью безбарьерного разряда является совпадение активированного и конечного состояний — ведь именно конечному состоянию соответствует наивысшая точка профиля потенциальной энергии. Конечным состоянием для разряда ионов гидроксония являются адсорбированный атом водорода и молекула воды в двойном слое. Коэффициент активности адсорбированного водорода равен единице (малые  $\theta$ ) и, следовательно, в качестве коэффициента активности переходного состояния следует принять коэффициент активности адсорбированной воды  $\gamma_{\text{H}_2\text{O}_{\text{адс}}} \simeq \gamma_{\text{H}_2\text{O}}$ . Таким образом, исходя из отождествления конечного и активированного состояний для безбарьерного разряда мы пришли к тому же результату, как и из рассмотрения экспериментальных данных по перенапряжению в высоко-концентрированных растворах.

Темкин<sup>14</sup>, исходя из аналогии между переносом частицы из концентрированного раствора в разбавленный и переносом ее из одного растворителя в другой и рассматривая воду при двух близких температурах как два различных растворителя, нашел энтропию активированного комплекса. Действительно, согласно Фрумкину и Иофа<sup>13</sup>,  $RT \ln \gamma^\neq \simeq \beta RT \ln \gamma_{\text{H}_3\text{O}^+}$ , т. е.  $\Delta G^\neq \simeq \beta \Delta G_{\text{H}_3\text{O}^+}^0$ , где  $\Delta G$  — изменение стандартной свободной энергии Гиббса при переносе соответствующей частицы из идеального раствора в реальный раствор. Считая, что это соотношение справедливо и для перехода от одной



температуры к другой, разделив его на  $\Delta T$  и положив  $\Delta T \rightarrow 0$ , получим

$$S^{\neq} \simeq \beta S_{\text{H}_2\text{O}}^0 \quad (5)$$

Аналогичные рассуждения для безбарьерного разряда, основанные на равенстве  $\gamma^{\neq} \simeq \gamma_{\text{H}_2\text{O}}$ , приведут к соотношению

$$S^{\neq} \simeq S_{\text{H}_2\text{O}}^0 \quad (6)$$

Соотношение типа (6) может быть получено и другим путем, не прибегая к найденной выше приближенной зависимости для коэффициентов активности и к аналогии между изменением температуры и переменной растворителя. Действительно, как отмечалось выше, для безбарьерного разряда активированный комплекс совпадает с конечным состоянием, т. е. с адсорбированным атомом Н и молекулой  $\text{H}_2\text{O}$ . Отсюда

$$S^{\neq} = S_{\text{H}_{\text{адс}}}^0 + S_{\text{H}_2\text{O}_{\text{адс}}}^0 \quad (7)$$

$S_{\text{H}_{\text{адс}}}^0$  включает в себя только колебательную составляющую. Так как частоты колебаний для практически всех химических связей Н достаточно велики\*, то соответствующая функция распределения близка к единице и  $S_{\text{H}_{\text{адс}}}^0$  практически равна нулю. Следовательно

$$S^{\neq} = S_{\text{H}_2\text{O}_{\text{адс}}}^0 \quad (7a)$$

Поскольку  $\Delta S_{a_{\text{H}_2\text{O}}}^0$  невелико\*\*

$$S^{\neq} \simeq S_{\text{H}_2\text{O}}^0 \quad (6)$$

Выше было отмечено, что соотношения между коэффициентами активности, найденные экспериментально для обычного и безбарьерного разряда, можно обобщить в виде (4). Применяя к этой обобщенной форме те же рассуждения, что и раньше, получим

$$S^{\neq} \simeq \beta S_{\text{H}_2\text{O}}^0 + \alpha S_{\text{H}_2\text{O}}^0 \quad (8)$$

Уравнение (8) отличается от данного Темкиным уравнения (5) членом, содержащим энтропию воды. Как уже отмечалось выше, использо-

\* Ниже будет показано, что энергия адсорбционной связи имеет порядок 30 ккал, что соответствует частоте колебаний  $\sim 1100 \text{ см}^{-1}$ , т. е.  $S_{\text{H}_{\text{адс}}}^0 \simeq 0,06$  э. е.

\*\*  $\Delta G_{a_{\text{H}_2\text{O}}}^0$  может быть найдено, как  $N \cdot 10^{-15} (\sigma_{\text{Hg}/\text{H}_2\text{O}} - \sigma_{\text{Hg}})$ , где  $N$  — число Авогардо,  $10^{-15}$  — площадь в  $\text{см}^2$ , приходящаяся на молекулу воды в поверхностном слое,  $\sigma_{\text{Hg}/\text{H}_2\text{O}}$  — пограничное натяжение ртуть — вода,  $\sigma_{\text{Hg}}$  — поверхностное натяжение ртути. Дифференцируя это выражение по температуре, найдем  $\Delta S_{a_{\text{H}_2\text{O}}}^0$ . Используя данные по температурной зависимости поверхностного натяжения ртути<sup>16</sup> и пограничного натяжения в максимуме электрокапиллярной кривой<sup>18</sup>, мы получили  $\Delta S_{a_{\text{H}_2\text{O}}}^0 = -1,15$  э. е. Можно сомневаться в том, насколько точно эта величина, относящаяся к адсорбции воды при потенциале точки нулевого заряда, характеризует состояние молекулы воды, образовавшейся в результате разряда  $\text{H}_3\text{O}^+$ , однако порядок величины безусловно правилен, и  $\Delta S_{a_{\text{H}_2\text{O}}}^0$  значительно меньше  $S_{\text{H}_2\text{O}}^0 = 16,72$  э. е.<sup>17</sup>

ванное Темкиным в качестве исходного выражение для  $\gamma^\neq$  не учитывает коэффициента активности воды, который в большинстве случаев практически равен единице. Учет же этого фактора приводит к появлению дополнительного слагаемого в выражении для энтропии активированного комплекса. Фактически уравнение (8) означает, что энтропия активированного комплекса есть величина средняя между энтропиями начального ( $\text{H}_2\text{O}^+ + e_{\text{мет.}}$ ) и конечного ( $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_{\text{адс}}$ ) состояний (здесь учитывается, что  $S_{e_{\text{мет.}}} \approx 0$  и  $S_{\text{H}_{\text{адс}}} \approx 0$ ). Такой вывод кажется разумным, поскольку активированный комплекс соответствует некоей конфигурации, промежуточной между начальным и конечным состояниями. Как хорошо известно, в общем случае энтропия активированного комплекса не равна среднему из энтропий начального и конечного состояний. Однако в данном случае, как было отмечено Темкиным<sup>14</sup> применительно к уравнению (5), слагаемые энтропии, связанные с колебательными функциями распределения для активированного комплекса и частиц в начальном и конечном состояниях, весьма малы, и величина энтропии активированного комплекса определяется практически целиком его взаимодействием с растворителем, что и отражается уравнением (8).

Если рассматривать энтропию активированного комплекса как среднее из соответствующих величин для начального и конечного состояний, то правильнее записать уравнение (8) в виде

$$S^\neq = \beta S_{\text{H}_2\text{O}^+}^0 + \alpha S_{\text{H}_2\text{O}_{\text{адс}}}^0 \quad (8a)$$

При  $\alpha = 1$  и  $\beta = 0$  это выражение обращается в (7a), т. е. в выражение, полученное прямым путем для энтропии активированного комплекса при безбарьерном разряде.

Для безактивационного разряда переходное состояние совпадает с начальным, откуда непосредственно следует, что

$$S^\neq = S_{\text{H}_2\text{O}_{\text{адс}}}^0 \quad (9)$$

Но соотношение (9) может быть также получено из (8a) при  $\alpha = 0$  и  $\beta = 1$ .

То обстоятельство, что в предельных случаях уравнение (8a) дает правильные, полученные независимым методом результаты, позволяет думать, что использованное при его выводе обобщение экспериментальных данных разумно, и что уравнение (8a) может быть применено и для случая  $\alpha = \beta = 1/2$ , т. е. для обычного разряда.

При выводе приведенного выше кинетического уравнения (3) была учтена тождественность активированного и конечного состояний<sup>2</sup>, в частности, для величины энтропии активированного комплекса [согласно (7a)], но не было раскрыто значение кинетического фактора активности. После введения соответствующего уточнения оно принимает следующий вид (отношение  $\gamma_{\text{H}_2\text{O}}/\gamma_{\text{H}_2\text{O}_{\text{адс}}}$  принято равным единице):

$$i = \varepsilon \frac{kT}{h} \times 10^{15} x_{\text{H}_2\text{O}} p_{\text{H}_2}^{1/2} (1 - \theta) \exp \left\{ -\frac{1}{RT} \left[ \Delta H_{\text{aH}_2\text{O}} + \Delta H_{\text{aH}} + \right. \right. \\ \left. \left. + T \left( \frac{1}{2} S_{\text{H}_2}^0 - \Delta S_{\text{aH}_2\text{O}}^0 \right) - \eta F \right] \right\} \quad (10)$$

Реальная энергия активации  $A$  определяется из наклона кривой  $\ln i - 1/T$  при постоянном перенапряжении<sup>5\*</sup>.

Соответствующее выражение для  $A$  получим, дифференцируя (10):

$$A = -R \left( \frac{\partial \ln i}{\partial 1/T} \right) = \Delta H_{a_{H_2O}} + \Delta H_{a_H} - \eta F + RT \quad (11)$$

Из (10) и (11) находим реальный предэкспоненциальный множитель  $K$

$$K = \varepsilon \frac{kT}{h} \exp 10^{15} x_{H_2O} \rho_{H_2}^{1/2} (1 - \theta) \exp \left( - \frac{1/2 S_{H_2}^0 - \Delta S_{a_{H_2O}}^0}{R} \right) \quad (12)$$

На рис. 5, на котором показаны некоторые типичные кривые  $\lg i - 1/T$  для различных растворов, видно хорошее соблюдение прямолинейной зависимости. Из полученных таким образом экспериментальных прямых находились величины  $K$  и  $A$ . Последние приводились по уравнению (1) к равновесному потенциалу, т. е. к  $\eta = 0$ . Всего было получено 16 независимых наборов величин—один в растворе LiBr, два—в NaBr и остальные—в KI (два из них—с добавкой тетрабутил-аммония). Средние по всем опытам величины  $\lg K = 3,0 (\pm 0,4)$  и  $A_0 = 22,9 (\pm 0,5)$  ккал/моль (в скобках указаны средние значения отклонений от среднего).

Уравнение (12) позволяет рассчитать значение предэкспоненциального множителя, если принять, как это делается обычно, значение трансмиссионного коэффициента  $\kappa = 1$  (адиабатический процесс). Все необходимые для этого константы известны, значение  $\Delta S_{H_2O}$  оценено выше (даже если ошибка этой оценки—порядка самой величины, вносимая этим неточность в расчет  $K$  меньше ошибки опыта).

В результате расчета получается  $\lg K = 5,7$ . Таким образом, имеет место расхождение теории с опытом, выходящее за пределы ошибки опыта.

Для обычного разряда Темкина<sup>14</sup> из данных Иофа и Микулина<sup>18</sup> нашел величины  $\lg K$  2,6—3,3 (для двух разных растворов); по данным Поста и Хиски<sup>19</sup>  $\lg K = 4$ . Таким образом, для обычного разряда предэкспоненциальный множитель близок к найденному нами значению для безбарьерного разряда (расхождение порядка ошибки опыта).

Расчет Темкина<sup>14</sup> дал для обычного разряда  $\lg K = 5$ , причем согласие этой величины с экспериментом рассматривалось как вполне удов-

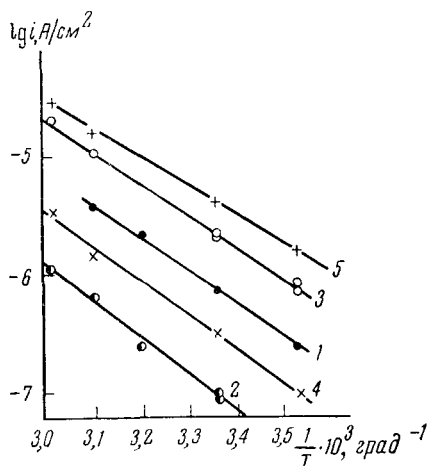


Рис. 5. Температурная зависимость тока при постоянном перенапряжении для растворов различного состава: 1—11,8 LiBr, 0,1 M HCl при  $\eta = 460$  mV; 2—7 NaBr, 0,85 HCl,  $\eta = 400$  mV; 3—4,2 KI, 0,45 HCl,  $\eta = 470$  mV; 4—3 KI, 0,9 HCl,  $1,3 \cdot 10^{-3}$  N(Bu)<sub>4</sub>Br,  $\eta = 500$  mV; 5—тот же раствор,  $\eta = 440$  mV

\* Поскольку сравнение  $i$  при разных температурах производится при постоянной концентрации  $H_3O^+$  в объеме, а не на поверхности, постольку определяемая таким образом энергия активации является так называемой кажущейся величиной и не включает члена, связанного с энергией адсорбции  $H_3O^+$  (см. рис. 3)

летворительное. Небольшое расхождение приписывалось, с некоторыми оговорками, влиянию туннельного перехода протона. Если, однако, воспользоваться для расчета предэкспонента не соотношением (5), как в работе Темкина, а соотношениями (8) или (8а), что нам представляется теперь более обоснованным, то предэкспоненциальный множитель существенно возрастает, и  $\lg K$  станет равным 6,7—6,8. Полученная таким расчетом величина  $K$  на порядок больше, чем теоретическое значение для безбарьерного разряда.

Таким образом, и для обычного, и для безбарьерного разряда наблюдается заметное расхождение теории и эксперимента. При этом его нельзя объяснить туннель-эффектом, поскольку для безбарьерного разряда отсутствует потенциальный барьер, сквозь который должен был бы проникать протон. Возможно, что в какой-то мере туннель-эффект проявляется при обычном разряде (расхождение теории с опытом здесь как-будто несколько сильнее), однако делать достаточно определенные заключения на основании изложенных данных нам не представляется возможным.

Следует отметить, что по крайней мере для безбарьерного разряда расхождение теории с опытом не связано с допущениями, сделанными при оценке свойств активированного комплекса — здесь мы имеем случай, когда возможен точный расчет и не требуется вводить дополнительные предположения. Поэтому причину расхождения следует искать, по-видимому, в тех приближениях, которые лежат в основе теории абсолютных скоростей реакции.

Выше приводилось найденное нами значение энергии активации безбарьерного разряда при равновесном потенциале  $A_0 = 22,9$  ккал/моль. Как видно из уравнения (11) (и из схемы потенциальных кривых рис. 3), эта величина позволяет определить энергию адсорбции водорода. Последнюю до сих пор не удавалось найти экспериментально из-за очень низкой адсорбируемости водорода на ртути.

В уравнение (11) входит величина  $\Delta H_{a_{H_2O}}$ . Ее можно найти из данных по  $\sigma_{Hg/H_2O}$  и  $\sigma_{Hg}$  и их температурной зависимости, использованных выше для оценки  $\Delta S_{a_{H_2O}}$ . Значение  $\Delta H_{a_{H_2O}} = -1,0$  ккал/моль, ошибка в его определении для дальнейших выводов особой роли не играет.

Используя экспериментальную величину  $A_0$  и данную выше оценку  $\Delta H_{a_{H_2O}}$ , находим  $\Delta H_{aH} = 23,3$  ккал/моль. Ошибка в определении этой величины вряд ли превышает 1,5 ккал (считая, что  $\Delta H_{a_{H_2O}}$  определено с точностью порядка самой величины). Зная теплоту адсорбции водорода и теплоту его диссоциации<sup>17</sup>, можно найти энергию адсорбционной связи  $Hg-H$ . Она оказалась равной 29 ккал. Эта величина близка к той оценке, которая давалась ранее на основании некоторых аналогий и ориентировочных расчетов<sup>2,6,20</sup>.

Большой интерес представляет случай, когда безбарьерному разряду подвергаются не ионы  $H_3O^+$ , а нейтральные молекулы. Такое явление было обнаружено нами при выделении водорода на ртути из концентрированных растворов  $HCl$  и сильнокислых концентрированных растворов  $KI$ <sup>4</sup>. В этом случае преобладает разряд нейтральных молекул кислоты. Здесь уже заметно сказывается состав раствора — как отмечалось в начале статьи, компенсация влияний  $\psi_1$ -потенциала на скачок потенциала в плотной части двойного слоя и на поверхностную концентрацию восстанавливающегося вещества имеет место лишь для однозарядного катиона, для нейтральной же молекулы второй фактор уже не действует. На рис. 6 видно, что добавка иона тетрабутиламмония, усиливающая

действие  $I^-$ , в области безбарьерного разряда заметно повышает перенапряжение, как это и должно быть для разряда нейтральных молекул. В слабо же кислых растворах, где разряжаются ионы  $H_3O^+$ , тетрабутиламмоний на перенапряжение практически не влияет (см. рис. 4). На этом примере ясно видно, что изменение строения двойного слоя оказывает на безбарьерный разряд, как и на всякий процесс разряда, весьма существенное влияние, и только компенсация двух разных эффектов является причиной того, что при безбарьерном разряде ионов водорода это влияние непосредственно не обнаруживается.

Наряду с рассмотренным нами случаем выделения водорода на ртути имеются и другие электродные реакции, для которых вероятен безбарьерный процесс.

Ряд авторов<sup>9, 21-27</sup> наблюдали при выделении водорода из кислых растворов на серебряном катоде значение тафелевской постоянной  $b$ , близкое к 60 mV, которое при более высоких плотностях тока сменяется наклоном свыше 100 mV. Зависимость перенапряжения от состава раствора в указанных работах достаточно подробно не изучалась. В работе<sup>23</sup> было найдено, что перенапряжение в чистой 0,01 N HCl и на фоне KCl (или  $BaCl_2$ ) существенно отличается в области с  $b \approx 120$  mV и практически совпадает при  $b \approx 60$  mV, как это требовалось бы для безбарьерного разряда. Правда, в другой серии опытов в той же работе наклон  $\sim 60$  mV не наблюдался. Расхождение в верхней части кривых и совпадение в нижней наблюдались также в 0,1 и 0,4 N HCl в работе<sup>9</sup>.

В настоящее время эту реакцию изучает в нашей лаборатории В. И. Быстров. По предварительным данным, изменение pH сильно сказывается на перенапряжении водорода в области с  $b \approx 120$  mV, но при более низких потенциалах, где  $b \approx 60$  mV, это влияние значительно слабее. В целом картина довольно хорошо соответствует замедленному безбарьерному разряду, сменяющемуся при повышении потенциала обычным.

Еще менее изучено выделение водорода на катодах из Au<sup>28</sup>, W<sup>9</sup>, Mo<sup>28</sup> и, в некоторых условиях, Pt<sup>9</sup> и Rh<sup>29</sup>, на которых также наблюдалось  $b \approx 60$  mV. Здесь трудно сделать определенные выводы, следует только отметить, что для таких очень сильно адсорбирующих водород металлов, как W и Mo, наиболее вероятна безбарьерная электрохимическая десорбция<sup>2</sup>. Для платиновых металлов не исключена возможность адсорбционно-электрохимического механизма, при котором скорость реакции определяется скоростью электрохимической десорбции атомов водорода, адсорбировавшихся на катоде из газовой фазы<sup>11, 30</sup>. При этом электрохимическая десорбция может быть безбарьерной<sup>2</sup>.

Выделение водорода является, по-видимому, не единственным типом реакции, в которой осуществляется безбарьерный процесс. Так, нами совместно с Ротенбергом<sup>31</sup> обнаружен вполне четко выраженный перелом поляризационных кривых для анодного выделения хлора на

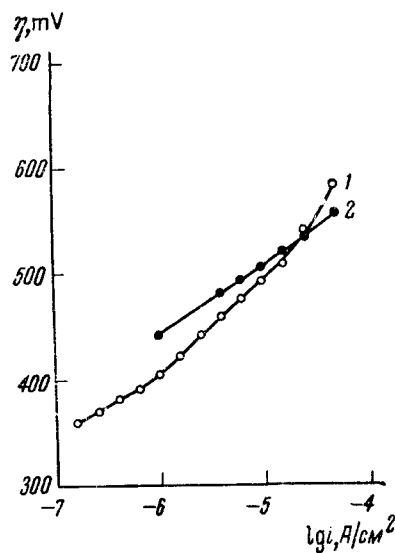


Рис. 6. Влияние добавки тетрабутиламмония на перенапряжение в сильноокислых растворах KI: 1 — 2,2 KI, 4 HCl; 2 — то же +  $1 \cdot 10^{-3}$  N  $(Bu)_4Br$

графите (см. рис. 7), причем наклон в нижней части кривой соответствует 60 mV (экспериментальный наклон вдвое больше из-за особенностей распределения тока в пористом электроде — о соотношении кажущегося и истинного наклона для пористых электродов см., например, <sup>32</sup>). Важно отметить, что, в соответствии с теорией, в нижней части поляризационных кривых практически не сказывается добавка адсорбирующихся на графите анионов  $\text{SO}_4^{2-}$  и катионов  $\text{Fe}^{+3}$ , тогда как при  $b \approx 110$  mV, в области предполагаемого обычного разряда, их влияние весьма заметно.

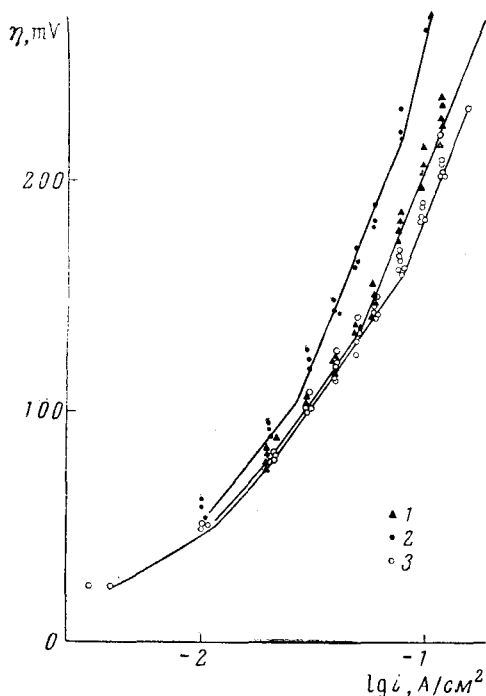


Рис. 7. Поляризационные кривые выделения хлора на графите: 1 — 4,4 Cl<sup>-</sup>, 1,5 Н<sup>+</sup>; 2 — раствор 1 с добавкой 0,2 M/l Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; 3 — раствор 1 с добавкой 0,1 M/l FeCl<sub>3</sub>

Аналогичные по форме поляризационные кривые в нескольких отличающихся условиях получены также в работах <sup>33, 34</sup>.

Менее ясны соотношения при анодном выделении кислорода. Рядом авторов на анодах из Au, Cu, Co наблюдались наклоны порядка 60—70 mV <sup>35–38</sup>, однако однозначная трактовка этих результатов представляется пока что затруднительной. Интересные данные по анодному окислению высокотемпературного пироуглерода при потенциалах ниже равновесного кислородного получены в нашей лаборатории Бардиной <sup>39</sup>. Наиболее удовлетворительное объяснение этих данных может быть дано, как нам кажется, на основе представления о безбарьерной электрохимической десорбции CO<sub>2</sub> при разряде ионов OH<sup>-</sup>.

Наклон ~60 mV неоднократно наблюдался при анодном выделении азота из рас-

творов азидов на различных анодных материалах <sup>40–42</sup>. При этом зависимость потенциала от концентрации азидов, найденная в работах <sup>40, 41</sup>, точно соответствует таковой для безбарьерного разряда (или электрохимической десорбции). Однако возможно и другое объяснение, связанное с формой изотермы адсорбции азота <sup>42</sup>. Для выбора между этими возможностями мы намерены провести дополнительное исследование этого процесса.

Таким образом, можно считать твердо установленным существование безбарьерного разряда при выделении водорода на ртути. Безбарьерный процесс представляется наиболее вероятным объяснением для закономерностей выделения водорода на серебре и хлора на графите — по-видимому, исследования ближайшего времени окончательно разрешат этот вопрос. Кроме того, как отмечалось выше, имеются многочисленные данные, позволяющие предполагать возможность безбарьерного протекания и ряда других электродных реакций.

## ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Фрумкин, В. С. Багоцкий, З. А. Иофа, Б. Н. Кабанов, Кинетика электродных процессов, Изд. МГУ, М., 1952.
2. Л. И. Кришталюк, ЖФХ, **34**, 117 (1960).
3. Л. И. Кришталюк, ЖФХ, **39**, 642 (1965).
4. Л. И. Кришталюк, ЖФХ, **39**, 1087 (1965).
5. М. И. Темкин, ЖФХ, **22**, 1081 (1948).
6. Л. И. Кришталюк, ЖФХ, **31**, 2403 (1957).
7. Тза Чюан-синь, З. А. Иофа, ДАН, **125**, 1065 (1959).
8. J. G. N. Thomas, Trans. Faraday Soc., **57**, 1603 (1961).
9. J. O'M. Bockris, I. A. Ammar, A. K. M. S. Hug, J. phys. Chem., **61**, 879 (1957).
10. R. Parsons, цит. по В. Conway, Canad. J. of Chem., **37**, 120 (1959).
11. Л. И. Кришталюк, ЖФХ, **33**, 1715 (1959).
12. F. Lamy, J. Tondeur, L. Gierst, Доклад на XIV совещании ЦИТЦЕ; М. 1963.
13. З. А. Иофа, А. Н. Фрумкин, ЖФХ, **18**, 268 (1944).
14. М. И. Темкин, Труды Совещания по электрохимии, 1950, Изд-во АН СССР, М., 1953, стр. 181.
15. Landolt-Bornstein, Physik.-chem. Tabellen, VI Ausg., Bd. II, T. 3, S. 421.
16. G. Gouy, Ann. chimie phys. (8), **9**, 138 (1906).
17. Selected Values of Chemical Thermod. Propert. Natl. Bureau of Stand. Circular 500, 1952.
18. З. А. Иофа, К. П. Микулин, ЖФХ, **18**, 137 (1944).
19. B. Post, C. F. Hiskey, J. Am. Chem. Soc., **72**, 4203 (1950).
20. А. Н. Фрумкин, З. А. Иофа, В. С. Багоцкий, ЖФХ, **25**, 1117 (1951).
21. М. А. Лошкарев, А. М. Озеров, Ж. прикл. хим., **24**, 597 (1951).
22. Я. М. Колотыркин, Л. А. Медведева, ДАН, **140**, 168 (1961).
23. J. O'M. Bockris, B. E. Conway, Trans. Faraday Soc., **48**, 724 (1952).
24. P. I. Hilson, Там же, **48**, 462 (1952).
25. A. A. Antoniou, F. E. Wetmore, Canad. J. Chem., **37**, 222 (1959).
26. I. M. Tordesillas, L. P. Bicelli, B. Rivolta, Ann. chimica, **49**, 1585 (1959).
27. B. E. Conway, Proc. Royal Soc., **A256**, 1284, 128 (1960).
28. N. Pentland, J. O'M. Bockris, E. Sheldon, J. Electrochem. Soc., **104**, 182 (1957).
29. L. P. Hodre, S. Schuldiner, J. Chem. Phys., **25**, 786 (1956).
30. H. Gerischer, Bull. soc. chim. Belges, **67**, 506 (1958).
31. Л. И. Кришталюк, З. А. Ротенберг, ЖФХ, **39**, 907 (1965).
32. О. С. Ксенжек, В. В. Стендер, ДАН, **107**, 280 (1956).
33. Ф. И. Мулина, Л. И. Кришталюк, А. Т. Колотухин, Исследования по электрохимии, Сп. выпуск Ж. прикл. хим., 1965 (в печати).
34. В. Л. Кубасов, Г. И. Волков, Электрохимия (в печати).
35. A. Hickling, S. Hill, Trans. Faraday Soc., **46**, 550 (1950).
36. А. И. Цинман, Укр. хим. м., **26**, 454 (1960); Электрохимия, **1**, 326, 409 (1965).
37. А. Л. Львов, А. В. Фортунатов, Труды 4-го Совещ. по электрохимии, 1956 г., Изд. АН СССР, М., 1959, стр. 632.
38. Я. И. Турьян, И. А. Гершкович, Ж. прикл. хим., **29**, 600 (1956); ЖФХ, **34**, 2654 (1960); **35**, 1879 (1961).
39. Н. Г. Бардина, Л. И. Кришталюк, Электрохимия (в печати).
40. E. H. Riesenfeld, F. Müller, Ztschr. Elektrochem., **41**, 87 (1935).
41. H. P. Stout, Trans. Faraday Soc., **41**, 64 (1945).
42. J. G. N. Thomas, Там же, **58**, 1412 (1962).