

УСПЕХИ ХИМИИ

ВЫПУСК 4
МОСКВА

АПРЕЛЬ — 1976 г.

ТОМ XLV

ЖУРНАЛ ОСНОВАН В 1932 ГОДУ
ВЫХОДИТ 12 РАЗ В ГОД

УДК 542.8 : 541.49

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ЭЛЕКТРОДНЫХ РЕАКЦИЙ
КОМПЛЕКСОВ МЕТАЛЛОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ
ЭЛЕКТРОЛИТОВ*B. I. Кравцов*

Рассмотрены кинетика и механизм электродных реакций комплексов металлов, которые включают быстро протекающие процессы реорганизации внешней и внутренней координационных сфер. Обсуждены критерии, позволяющие различать внешне- и внутрисферные механизмы электрохимической стадии. На основании имеющихся в литературе данных рассмотрен механизм простых электродных реакций, не осложненных изменением состава внутренней координационной сферы реагирующих комплексов, и более сложных реакций, при протекании которых состав внутренней координационной сферы комплексов изменяется частично или полностью. В работе рассмотрены в основном электродные реакции комплексов, содержащих электрохимически неактивные лиганды.

Библиография — 258 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	579
II. Состояние комплексов металлов в растворах электролитов	580
III. Электродные реакции комплексов металлов и их стадии	581
IV. Электродные реакции, не сопровождающиеся изменением состава внутренней сферы	583
V. Электродные реакции, сопровождающиеся изменением состава внутренней сферы	589

I. ВВЕДЕНИЕ

Центральным и в то же время наименее изученным вопросом кинетики электродных процессов является механизм электрохимических стадий, а также взаимосвязь кинетических параметров электрохимических стадий со свойствами реагирующих частиц, электрода и окружающей среды. При обсуждении природы и механизма электрохимических и других стадий электродных реакций (в частности, при выборе модели переходного состояния) необходимо учитывать имеющиеся сведения о кинетике и механизме сходных гомогенных реакций. Плодотворность подобного подхода неоднократно отмечалась в литературе¹⁻⁸ и подтверждена экспериментально^{4, 9-11} на примере некоторых реакций комплексов металлов. В ряде работ^{5, 12-17} обсуждается соотношение между константами скорости гомогенных и гетерогенных реакций электронного переноса комплексов металлов. Однако имеющиеся обширные сведения о гомогенных

реакциях комплексов металлов и их механизме¹⁸⁻³⁰ относительно мало используются в электрохимической кинетике. Между тем подобный подход особенно перспективен при изучении механизма электродных реакций комплексов металлов, в частности при установлении природы непосредственно участвующих в электрохимической стадии электрохимически активных комплексов (ЭАК) и характера их взаимодействия с электродом³¹. Иллюстрация этого положения является одной из задач данного обзора. Формальная кинетика электродных реакций комплексов металлов и диффузионные ограничения неоднократно обсуждались^{4, 32-34} и здесь подробно не рассматриваются. Не обсуждаются также кинетические и каталитические токи, которые рассмотрены в монографиях³³⁻³⁶ и ряде обзоров^{4, 32, 37-39}.

Преимущественное внимание в обзоре уделяется электродным реакциям комплексов металлов, осложненным процессами внешнесферной ассоциации либо быстро протекающей реорганизацией внутренней сферы, которые могут иметь место, в частности, при адсорбции комплексов на электродах. Поскольку для получения обоснованных заключений о природе и механизме электрохимических стадий сложных электродных реакций важно сопоставлять кинетические параметры катодного и противоположного анодного процессов⁴⁰⁻⁴³, значительное внимание в обзоре уделяется работам этого направления. В обзоре обсуждаются электродные реакции, которые протекают в водных растворах с участием комплексов металлов, образованных электрохимически неактивными неорганическими и простейшими органическими лигандами.

II. СОСТОЯНИЕ КОМПЛЕКСОВ МЕТАЛЛОВ В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Подавляющее большинство исследований гомогенных и гетерогенных реакций комплексов металлов проводят в присутствии посторонних электролитов. В концентрированных растворах так называемых «инертных» солей комплексы существуют в виде сложных ассоциатов⁴⁴⁻⁴⁸, которые содержат различное число лигандов X, катионов В и анионов А фона и молекул воды. Общую концентрацию часто изучаемых одноядерных комплексов MX_i , в которых на один центральный ион металла M^{2+} приходит-ся i лигандов X, можно выразить следующим образом *:

$$[MX_i] = \sum_x \sum_y \sum_z [MX_i(B)_x(A)_y(H_2O)_z], \quad (1)$$

где суммирование проводится как по внутрисферным, так и по внешнесферным частицам. Приводимые в литературе⁵⁰ концентрационные константы устойчивости комплексов вида $\beta_i = [MX_i] \cdot [M^{2+}] \cdot [X]^{-i}$ являются эффективными величинами, описывающими сложные равновесия между различными формами ассоциатов и частиц, из которых они образуются⁴⁴⁻⁴⁹. Многообразие и различная реакционная способность присутствующих в растворах комплексов определяют сложный характер их реакций. При изучении механизма последних должны использоваться по возможности более разнообразные методы, позволяющие определять термодинамические и кинетические параметры изучаемых процессов. Внешнесферную ассоциацию удобно изучать с высокозарядными инертными комплексами вида $Co(NH_3)_6^{3+}$, $Fe(CN)_6^{3-}$, у которых за время измерения не происходит замещения внутрисферных лигандов⁴⁶⁻⁴⁹.

* Возможный заряд лигандов и комплексов металлов ради простоты опущен. В дальнейшем в ряде случаев не будут записываться и молекулы воды, входящие в состав комплексов металлов.

Внутрисферные комплексы образуют с ионами фона либо свободными лигандами ассоциаты типа ионных пар или внешнесферных комплексов^{45–51}. Ионными парами принято называть ассоциаты, которые образуются при взаимодействии двух противоположно заряженных ионов, причем между этими ионами может сохраняться прослойка молекул воды. Если последняя отсутствует, то образуются так называемые «контактные ионные пары», устойчивость которых может определяться не только электростатическими, но и специфическими донорно-акцепторными взаимодействиями. Контактные ионные пары, в которых внутрисферный отрицательно заряженный комплекс непосредственно связан с катионом фона, являются, в сущности, двухъядерными комплексами^{47, 48}. Если внутрисферный положительно заряженный комплекс присоединяет один или несколько анионов фона либо нейтральные лиганды, то образуются внешнесферные комплексы, для которых часто характерны специфические взаимодействия между внешней и внутренней координационными сферами^{45–49}.

III. ЭЛЕКТРОДНЫЕ РЕАКЦИИ КОМПЛЕКСОВ МЕТАЛЛОВ И ИХ СТАДИЙ

Протекающие на электродах электродные реакции описываются уравнениями, в которые входят исходные частицы и окончательные продукты. При записи электродных реакций комплексов металлов часто ограничиваются учетом их внутренней сферы, т. е. принимаются во внимание электрохимические и внутрисферные химические * стадии. Это отчасти связано с недостаточной изученностью процессов внешнесферной ассоциации, которые, однако, играют важную роль при протекании многих гомогенных^{5, 28–28} и гетерогенных^{4, 31} реакций, в особенности реакций, протекающих с участием высокозарядных частиц. Соответственно в электрохимической кинетике наряду с внутрисферными необходимо учитывать внешнесферные стадии — процессы образования и разрушения ионных пар и внешнесферных комплексов, реорганизацию внешнесферных молекул растворителя и другие, которые могут протекать как в объеме раствора, так и на поверхности электрода.

Принятое при изучении кинетики электродных и гомогенных окисительно-восстановительных реакций комплексов металлов выделение из суммарной реакции стадий электронного переноса основывается, в сущности, на принципе Франка-Кондона и следующем из него принципе симметрии Либби^{52, 53}. Согласно последнему, в стадии электронного переноса участвуют комплексы, структура тяжелых частиц (ядер атомов) которых является промежуточной между структурами основных состояний реагирующих окисленной и восстановленной форм. По аналогии с гомогенными реакциями электронного переноса различают внешнесферные и внутрисферные электрохимические стадии^{4, 5, 7, 31}. Если поверхностные атомы металлического электрода отделены от внутрисферных лигандов ЭАК одним или несколькими лигандами (молекулами растворителя), то реализуется внешнесферный механизм. Если поверхностные атомы металла непосредственно связаны с внутрисферным лигандом (лигандами) ЭАК либо с его центральным ионом, то реализуется внутрисферный механизм³¹ (например, при ионизации атомов металла).

* Химическими стадиями электродных реакций называют стадии, которые включают процессы разрыва и образования химических связей и не включают перенос заряда, в результате которого происходит взаимное превращение окисленной и восстановленной форм. Процессы адсорбции ионов и молекул на электродах, которые включают частичный перенос заряда, можно рассматривать как гетерогенные химические стадии.

При электровосстановлении комплексов могут реализоваться как внутри-, так и внешнесферный механизмы. В общем случае при медленном протекании электрохимической стадии скорость электровосстановления одноядерных комплексов металла можно выразить уравнением

$$i = \sum_{j=1}^n k_j^0 [MX_j]_s \exp \left[-\frac{\alpha_j F (\varphi - \psi_1)}{RT} \right], \quad (2)$$

где $[MX_j]_s$ — концентрация ЭАК, находящихся во внутренней или внешней плоскостях Гельмгольца; α_j — кажущийся коэффициент переноса; ψ_1 — потенциал в точке, где находится электрический центр реагирующей частицы в переходном состоянии^{54, 55}; φ — потенциал электрода, отсчитываемый от потенциала электрода сравнения; k_j^0 — константа скорости. При определенных условиях, зависящих в первую очередь от природы реагирующих комплексов, материала и потенциала электрода, могут иметь место либо внутри-, либо внешнесферный механизмы. Если во внешнесферной электрохимической стадии участвует один вид комплексов, например высшие комплексы MX_n , то уравнение (2) превращается в уравнение Фрумкина⁵⁴

$$i = k [MX_n] \exp \left(-\frac{z_0 F \psi_1^0}{RT} \right) \exp \left[-\frac{\alpha F (\varphi - \psi_1^0)}{RT} \right], \quad (3)$$

где $[MX_n]$ — объемная концентрация комплекса MX_n , а z_0 — его заряд; ψ_1^0 — потенциал во внешней плоскости Гельмгольца. Предполагается, что диффузионные ограничения отсутствуют.

Чтобы отличать внешне- и внутрисферный механизмы электрохимической стадии, целесообразно использовать следующие критерии^{7, 31}.

1. Влияние строения двойного слоя на кинетику электрохимической реакции⁵⁴. Критерий основан на использовании уравнения (3), справедливого при внешнесферном механизме, и широко применяется в электрохимической кинетике^{35, 55}.

2. Подвижность внутрисферных лигандов. Если скорость замещения внутрисферных лигандов в комплексе и частиц, непосредственно адсорбированных на электроде *, мала (по сравнению со скоростью электрохимической стадии), то это свидетельствует о внешнесферном механизме.

3. Влияние материала электрода. При внутрисферном механизме кинетические параметры электрохимической стадии должны больше зависеть от материала электрода, чем при внешнесферном механизме. Это связано с тем, что при внутрисферном механизме в отличие от внешнесферного имеет место специфическое взаимодействие реагирующих комплексов с электродом.

4. Энтропия активации. При внешнесферном механизме должны наблюдаться более отрицательные значения энтропии активации, чем при внутрисферном механизме (у сходных реакций).

Три последних критерия сходны с критериями, используемыми при изучении механизма гомогенных реакций электронного переноса⁶. Следует, однако, подчеркнуть существенное отличие условий образования переходного состояния гомогенных и гетерогенных реакций электронного переноса, в которых участвуют инертные комплексы. Если быстрый перенос электронов происходит между двумя инертными комплексами в

* Непосредственно адсорбированные на поверхности электрода ионы и молекулы можно рассматривать как «внутреннюю координационную сферу электрода»⁵⁶, а адсорбированные частицы — как внутрисферные лиганды.

растворе, то реализуется внешнесферный механизм^{5, 28, 57}. В случае же быстро протекающих электрохимических реакций инертных комплексов могут иметь место как внешне-, так и внутрисферный механизмы. Это связано с тем, что в большинстве случаев непосредственно адсорбированные на металлических электродах ионы и молекулы (в том числе молекулы растворителя) лабильны. Подобное заключение можно сделать на основании того, что подвижность внутрисферных лигандов, как правило, сильно возрастает при уменьшении степени окисления центрального иона металла, причем она особенно велика в случае однозарядных катионов^{19, 28}. Величина же формального заряда, приходящегося на один атом металла на поверхности металлического электрода, при обычных отклонениях от точки нулевого заряда составляет небольшую часть единичного заряда. Очень низкая подвижность установлена для кислорода, адсорбированного на платине в первом и втором монослоях в области потенциалов кислородного участка кривой заряжения^{58, 59}.

Можно различать две группы электродных реакций: 1) простые реакции, при протекании которых состав внутренней сферы комплексов не изменяется; 2) сложные реакции, включающие изменение состава внутренней сферы комплексов. Заключение о принадлежности электродной реакции к той или иной группе может быть сделано на основании зависимости равновесного потенциала системы от концентрации внутрисферного лиганда (лигандов) либо на основании данных химического анализа. Если равновесный потенциал изучаемой системы может быть измерен, то из зависимости его от концентрации внутри- и внешнесферных частиц можно установить состав присутствующих в растворе комплексов, а также оптимальные условия для проведения кинетических измерений⁶⁰.

Принятое обычно^{4, 33, 34} деление электродных реакций комплексов металлов на включающие и не включающие химические стадии менее удобно при рассмотрении экспериментальных данных, так как требует знания механизмов реакций, которые часто спорны и могут изменяться при изменении условий опыта.

IV. ЭЛЕКТРОДНЫЕ РЕАКЦИИ, НЕ СОПРОВОЖДАЮЩИЕСЯ ИЗМЕНЕНИЕМ СОСТАВА ВНУТРЕННЕЙ СФЕРЫ

Изменение заряда внутрисферного комплекса, которое происходит в результате электродной реакции, приводит к реорганизации внешней координационной сферы. Соответственно скорость рассматриваемых электродных реакций может определяться процессами реорганизации внешнесферных ассоциатов^{7, 31} и структуры окружающего растворителя^{12–15, 61}, строением двойного электрического слоя и адсорбционными явлениями^{35, 55}, а в некоторых случаях перестройкой структуры внутренней сферы комплекса⁴. В связи с большими скоростями внешнесферных процессов^{62, 63} реорганизация внешней сферы протекает в обратимых условиях.

При изучении механизма реакций заряженных комплексов необходимо знать состав и устойчивость присутствующих в растворе их внешнесферных ассоциатов. Эти сведения получают при исследовании равновесий соответствующих объемных процессов, в частности, с помощью электрохимических методов^{46–49, 64–67}. Изучение протекающих в объеме внешнесферных процессов важно не только для установления стехиометрии суммарной электродной реакции, но и для оценки возможных сходных внешнесферных взаимодействий, которые могут иметь место в двойном слое и предшествовать электрохимической стадии.

Реакционная способность внешнесферных ассоциатов часто существенно отличается от реакционной способности неассоциированных час-

тиц^{68–70}. Одной из причин этого являются различные условия сольватации (гидратации) реагирующих частиц. В неконтактных ионных парах, которые возникают, например, при взаимодействии трех- и менее зарядных анионных комплексов с гидратированными катионами щелочных и щелочно-земельных металлов⁴⁶, электрическое поле ионной пары, по-видимому,⁷⁰ оказывает упорядочивающее влияние на окружающие внутрисферный комплекс молекулы воды. Это приводит к торможению реакции активации комплексов вида IrCl_6^{3-} ^{71–74}, IrBr_6^{3-} ^{75, 76} ионами водорода, щелочных и щелочно-земельных металлов, которое возрастает с увеличением атомной массы и заряда катиона.

Сходным образом внешнесферные ионы могут влиять и на скорости электрохимических стадий⁷⁰. Если в результате электрохимической реакции заряд внутрисферного комплекса возрастает, то предшествующая ассоциация исходным комплексом противоположно заряженного иона должна увеличивать скорость электрохимической стадии, поскольку структура растворителя в ионной паре будет приближаться к структуре растворителя, окружающего продукт реакции. Примером подобных реакций являются процессы электровосстановления анионов в области отрицательных зарядов поверхности электродов, скорость которых возрастает в ряду $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Cs}^+$ и при увеличении заряда катиона фона^{77–85} (см. также^{83–85, 55}).

Если в результате электрохимической реакции заряд внутрисферного комплексного иона уменьшается, то предшествующая ассоциация исходным комплексом противоположно заряженного иона должна тормозить электрохимическую стадию, поскольку структура растворителя, окружающего «свободный» комплекс, ближе к структуре продукта реакции (по сравнению с ионной парой). Примером подобного рода реакции является электровосстановление инертных комплексов вида $\text{CO}(\text{NH}_3)_6^{3+}$, реакционная способность которых уменьшается при образовании ими ионных пар с анионами фона^{4, 86–89}. Необходимость учета ориентации молекул воды, окружающих ионные пары в переходном состоянии электрохимической реакции, и влияние этого фактора на ее энергию активации отмечались ранее⁹⁰. Большое влияние на скорость электровосстановления отрицательно заряженных комплексов и других анионов оказывает строение двойного электрического слоя^{55, 77–85}.

В последнее время опубликован ряд работ^{91–94}, в которых обсуждается влияние строения двойного слоя на кинетику электродных реакций, осложненных образованием ионных пар в растворе.

Система железо (III) — железо (II)

Поляграмммы восстановления $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ на ртутном капающем электроде в растворах, содержащих катионы щелочных металлов, при достаточно больших отрицательных зарядах поверхности, при которых проявляется электростатическое отталкивание анионов электродом, подчиняются уравнению (3) и следующей из него исправленной тафелевской зависимости (и. т. з.)^{95, 96}. Из линейных участков и. т. з. получены коэффициенты переноса α , равные 0,16; 0,17 и 0,19 соответственно для Li^+ , K^+ и Cs^+ ⁹⁵. В случае восстановления $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ и. т. з., как и при восстановлении $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, не зависят от природы отрицательно заряженного электрода^{85, 97}. Недавно показано⁹⁸, что и. т. з. процессов электровосстановления $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ на отрицательно заряженных висмуте, кадмии, свинце и индии совпадают. Вместе с ранее полученными результатами⁸⁵ это доказывает отсутствие специфической адсорбции реагирующих комплексов, т. е. внешнесферный механизм электрохимической стадии.

Влияние природы катионов фона на скорость электровосстановления анионов объясняется⁷⁸⁻⁸² специфической адсорбцией катионов на электроде. Адсорбированные катионы притягивают восстановляющиеся анионы, т. е. являются «мостиками», уменьшающими электростатическое отталкивание анионов отрицательно заряженной поверхностью электрода, и тем самым ускоряют процесс.

Установлено⁹⁹, что сходное ускоряющее влияние катионов щелочных металлов наблюдается в 1 M растворах их хлоридов при перезарядке комплексов $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ и $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ на положительно заряженном платиновом электроде. При переходе от 1 M LiCl к 1 M NaCl плотность тока обмена i_0 системы $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ возрастает в ~3 раза, а при переходе от 1 M NaCl к 1 M KCl — в 15 раз, т. е. имеют место эффекты, аналогичные наблюдавшимся при отрицательных зарядах поверхности электрода (при концентрациях катионов ~10⁻³ M)^{85, 96}.

Большое влияние природы катиона щелочного металла в их 1 M растворах на скорость перезарядки отрицательно заряженных комплексов железа на платине (табл. 1), вероятно, связано главным образом с раз-

ТАБЛИЦА 1

Стандартные гетерогенные константы скорости * k_s процессов перезарядки комплексов железа при 25°

Система	Фон (M)	k_s , см/сек	Ссылки на литературу
$\text{Pt}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}, \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	1KCl	0,24	103
	1LiCl	0,0032	99
	1NaCl	0,01	99
	1KCl	0,15	99
$\text{Pt}/\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NH}_3^{2-}, \text{Fe}(\text{CN})_5\text{NH}_3^{3-}$	1LiCl	0,024	99
	1NaCl	0,032	99
	1KCl	0,08	99
$\text{Pt}/\text{Fe}(\text{CN})_5\text{H}_2\text{O}^{2-}, \text{Fe}(\text{CN})_5\text{H}_2\text{O}^{3-}$	1LiCl	0,0032	99
	1KCl	0,012	99
α —Ag/; β —Au/;	0,5K ₂ C ₂ O ₄ (20° C)	α —0,001; β —0,005;	
α — $\text{Pt}/\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}, \text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{4-}$		α —0,009	104
Hg/Fe(C ₂ O ₄) ₃ ³⁻ , Fe(C ₂ O ₄) ₃ ⁴⁻	1K ₂ C ₂ O ₄ ; 0,5H ₂ C ₂ O ₄	1,29	105

* Константы скорости k_s для некоторых систем⁹⁹ рассчитаны из плотности тока обмена в предположении, что сумма коэффициентов переноса катодного и анодного процессов равна 1. (коэффициенты переноса катодного процесса α для первой и последней из представленных в таблице систем равны 0,50¹⁰⁰ и 0,84¹⁰⁰ соответственно).

личной природой присутствующих в растворе внешнесферных ассоциатов окисленной и восстановленной форм. Согласно имеющимся в литературе данным^{46, 100, 101}, ассоциация комплексов $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ с катионами щелочных металлов происходит с разрушением гидратной оболочки катиона, что в случае $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ не имеет места. Соответственно среди ионов щелочных металлов ионы Li^+ образуют наиболее устойчивые ассоциаты с $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, а с $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ — наименее устойчивые, поскольку радиус гидратированных ионов возрастает при переходе от Cs^+ к Li^+ ¹⁰². В связи со сказанным концентрация ЭАК гексацианидов железа, которые в соответствии с принципом Франка — Кондона должны иметь одинаковую структуру внутренней и внешней координационных сфер, будет увеличиваться в ряду $\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+$. Это, очевидно, и определяет увеличение константы скорости k_s (плотности тока обмена) в системе $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}, \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ при переходе от 1 M LiCl к 1 M KCl (табл. 1).

С приведенным объяснением согласуется и факт меньшего влияния природы катиона щелочного металла на скорость перезарядки комплексов $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{X}^{2-}$ и $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{X}^{3-}$ ($\text{X}=\text{NH}_3$, H_2O)⁹⁹ (табл. 1), которые, как и другие двух- и трехзарядные комплексы, по-видимому, ассоциируют гидратированные ионы щелочных металлов. Устойчивость образующихся при этом ионных пар растет в ряду $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+$ ⁴⁶.

При изучении перезарядки гексацианидных и сходных комплексов железа в 1 M растворах посторонних солей обнаружены⁹⁹ нарушения следующей из теории замедленного разряда линейной зависимости плотности тока обмена от концентраций окисленной (c_o) и восстановленной (c_v) форм

$$\lg i_0 = \lg zFk_s + \beta \lg c_o + \alpha \lg c_v. \quad (4)$$

Это объясняется⁹⁹ участием в процессах перезарядки присутствующих в растворе димеров — продуктов полимеризации комплексов Fe(III) и Fe(II). Однако этот вывод не согласуется с данными работы¹⁰³, в которой установлена справедливость соотношения (4) в широком интервале концентраций гексацианидных комплексов железа (III) и железа (II). Полученные в работе¹⁰³ значения $*k_s$ и α согласуются с данными других исследователей (см.¹⁰³). Об отсутствии в растворах гексацианидных комплексов железа (III) и железа (II) заметных количеств димеров свидетельствуют и результаты исследований их гомогенных реакций электронного переноса¹⁰⁶, скорость которых, однако, чувствительна к величине pH нейтральных и близких к ним растворов. Подобный эффект, вероятно, может иметь место при перезарядке гексацианидных комплексов железа на электродах. При перезарядке гексацианидных комплексов железа на вращающемся графитовом электроде¹⁰⁷ в области тафелевских участков найдены порядки реакции по реагирующему комплексам, меньшие единицы, и кажущиеся коэффициенты переноса катодного (0,2) и анодного (0,2) процессов, сумма которых существенно меньше единицы. Вблизи равновесного потенциала на графитовом¹⁰⁷ и платиновом¹⁰³ электродах кажущиеся коэффициенты переноса равны 0,5. Это свидетельствует о существенном влиянии потенциала электрода на условия переноса заряда в относительно простых электродных реакциях, не осложненных изменением состава внутренней сферы. В работе¹⁰⁷ сделан вывод, что перезарядка гексацианидных комплексов железа на графите происходит в адсорбированном состоянии.

Значительная зависимость от материала электрода константы k_s , полученной при перезарядке триоксалатных комплексов железа (III) и железа (II)^{104, 105}, свидетельствует в пользу внутрисферного механизма электрохимической стадии.

Система кобальт (III) — кобальт (II)

Плотности тока обмена, наблюдавшиеся при перезарядке на платиновом электроде высших комплексов Co(III) и Co(II) с аммиаком^{86, 88, 89}, этилендиамином (en)⁸⁷, диэтилентриамином (dien)^{108, 109}, циклогександиамином (chdn)^{110, 111}, фенантролином (phen)¹¹² подчиняются уравнению (4), если c_o и c_v равны концентрациям соответственно окисленной и восстановленной форм с одинаковым составом внутренней и внешней координационной сфер и если отсутствует торможение процесса, вызываемое адсорбцией лигандов, комплексов и продуктов их гидролиза. При увеличении концентрации лиганда X ток обмена вначале возрастает в

* В табл. 1 приведены значения k_s и α , полученные в работе¹⁰³ для восстановленной поверхности платинового электрода. Для окисленной платины найдены значения $k_s=0,028$ см/сек и $\alpha=0,46$.

связи с образованием в растворе из низших комплексов восстановленной формы высших комплексов (например, $\text{Co}(\text{en})_3^{2+}$ из $\text{Co}(\text{en})_2^{2+}$), а затем перестает зависеть от $[\text{X}]$, либо уменьшается (при увеличении концентрации dien, chn, phen). Это связывается с адсорбцией органических диаминов, блокирующих часть поверхности электрода. Аналогичное влияние оказывает адсорбция продуктов гидролиза комплексов Co(III). Электрохимическая неактивность комплексов $\text{Co}(\text{en})_i^{2+}$ с $i < 3$ при протекании электродной реакции, в которой участвуют комплексы $\text{Co}(\text{en})_3^{3+}$ и $\text{Co}(\text{en})_2^{2+}$, установлена также в работах^{113, 114}.

ТАБЛИЦА 2

Константы скорости k_s и коэффициенты переноса катодного процесса α процессов перезарядки комплексов кобальта при 25° С

Система	Фон (N)	$k_s \cdot 10^2$, см/сек	α	Ссылки на литературу
$\text{Pt}/\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}, \text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$	$1\text{NH}_4\text{Cl} + 7\text{NH}_3$	0,0525	0,58	86
	$1(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 7\text{NH}_3$	0,021	0,59	88
$\text{Hg}/\text{Co}(\text{en})_3^{3+}, \text{Co}(\text{en})_3^{2+}$	$1\text{Na ClO}_4 + 0,1 \text{ en}$	9 (19° С)	—	115
	$1\text{Na ClO}_4 + 0,1 \text{ en}$	2,9	—	87
$\text{Pt}/\text{Co}(\text{en})_3^{3+}, \text{Co}(\text{en})_3^{2+}$	$1\text{KCl} + 0,1 \text{ en}$	2,1	0,24	87
	$1\text{Br}^- + 0,1 \text{ en}$	0,62	—	87
	$1\text{SO}_4^{2-} + 0,1 \text{ en}$	1,64	—	87
	$1\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 0,1 \text{ en}$	0,46	—	87
	NaClO_4	14,7-43	—	116
$\text{Pt}/\text{Co}(\text{dien})_2^{3+}, \text{Co}(\text{dien})_2^{2+}$	$1\text{KCl} + 0,1 \text{ dien}$	7,7	0,23	108
$\text{Pt}/\text{Co}(\text{chn})_3^{3+}, \text{Co}(\text{chn})_3^{2+}$	$1\text{KCl} + 0,1 \text{ chn}$	0,075	0,23	110, 111
$\text{Pt}/\text{Co}(\text{phen})_3^{3+}, \text{Co}(\text{phen})_3^{2+}$	$1\text{KCl} + 4 \cdot 10^{-3} \text{ phen}$	4,8	0,23	112

Из табл. 2 видно, что величина k_s уменьшается при переходе от хлоридного фона к сульфатному, а у *трис*-этилендиаминовых комплексов кобальта в последовательности $\text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$. В указанной последовательности возрастает устойчивость внешнесферных комплексов, образующихся при взаимодействии $\text{Co}(\text{en})_3^{3+}$ с анионами фона^{117, 118}, которые в соответствии со сказанным ранее (гл. IV) электрохимически менее активны, чем свободные комплексы $\text{Co}(\text{en})_3^{3+}$.

Сведения о характере взаимодействия электрохимически активных комплексов двух- и трехвалентного кобальта с материалом электрода очень ограничены. Лайтинен и Рэндлс¹¹⁵ на основании анализа фарадеевского импеданса системы $\text{Hg}/\text{Co}(\text{en})_3^{3+}, \text{Co}(\text{en})_3^{2+}$ пришли к выводу, что в реакции участвуют как адсорбированные, так и неадсорбированные комплексы кобальта. На основании этого можно предполагать, что в указанной системе электрохимическая стадия протекает по двум механизмам — внутри- и внешнесферному. Близость значений констант k_s , определенных для *трис*-этилендиаминовых и *бис*-диэтилентриаминовых комплексов кобальта на ртутном и платиновом электродах (табл. 2) не противоречит предположению о внешнесферном механизме электрохимической стадии либо о его существенной роли.

Значения k_s , полученные для гексаммиакатов и *трис*-фенантролиновых комплексов кобальта (табл. 2) и константы скорости соответствующих гомогенных реакций электронного переноса подчиняются^{89, 112} соот-

ношению Маркуса¹², которое должно быть справедливым при внешнесферном механизме. Однако в случае *тристри-этилендиаминовых комплексов кобальта* указанное соотношение не выполняется. Это связывается⁶⁷ с возможным осложняющим влиянием на электрохимическую стадию продуктов гидролиза либо поверхности электрода, которая может изменять, например⁸⁹, мультиплетность спина комплексов. Высокоспиновая конфигурация преобладающих в растворе комплексов Co(II) ($t_{2g}^5 e_g^2$) и низкоспиновая преобладающих в растворе комплексов Co(III) (t_{2g}^6) обусловливают необходимость перестройки электронной конфигурации реагирующих комплексов, что определяет* медленный перенос электронов между одинаковыми по составу внутренней сферы комплексами Co(III) и Co(II) в гомогенных^{122, 20, 28, 121} и, возможно, гетерогенных⁴ реакциях электронного переноса.

В связи с невыполнением соотношения Маркуса¹² между константами скорости гомогенной и гетерогенной реакций электронного переноса в системе Cr(bipy)_3^+ , Cr(bipy)_3 , в работе¹²³ обсуждаются другие имеющиеся данные о соотношении между константами скорости реакций электронного переноса.

Другие системы

Гетерогенные константы скорости k_s системы MnO_4^{2-} , MnO_4^- ($1,2 \cdot 10^{-2}$; $6,4 \cdot 10^{-3}$; $8 \cdot 10^{-3}$ и $2 \cdot 10^{-2}$ см/сек для электродов из Pt, Pd, Au и графита) и коэффициенты переноса катодного процесса (0,30 для Pt, Pd; 0,25 для графита и 0,35 для Au), определенные¹²⁴ с вращающимися дисковыми электродами в 1 M KOH (20° С), мало зависят от материала электрода. Учитывая это, большие значения k_s , инертность комплексов и атомов кислорода, адсорбированных в области равновесного потенциала системы MnO_4^{2-} , MnO_4^- (0,610 в по н. в. э. в 1 M NaOH¹²⁵), по крайней мере в случае платинового электрода, можно сделать заключение о внешнесферном механизме электрохимической стадии. На основании анализа катодных и анодных поляризационных кривых, снятых при разных концентрациях MnO_4^{2-} и MnO_4^- (1 M NaOH), сделан вывод^{125, 126} об адсорбированном состоянии ЭАК, адсорбция которых на электроде сопровождается частичным переносом заряда^{55, 127-137}. Следует отметить, что внешнесферный механизм электрохимической стадии не исключает специфического взаимодействия между электродом и реагирующими на нем частицами (по аналогии с процессами внешнесферного комплексообразования в объеме раствора).

Установление механизма электрохимических стадий в области потенциалов, которым отвечают большие скорости обмена с раствором непосредственно адсорбированных на электроде частиц, представляет сложную задачу. В подобных случаях необходимы систематические исследования влияния на кинетику электродной реакции строения двойного слоя, материала электрода, природы посторонних электролитов и других параметров. Исследование кинетики перезарядки на ртутном электроде аквакомплексов европия (III) и европия (II) в 1 M растворах KCl и KI, включавшее учет влияния строения двойного слоя, свидетельствует о локализации ЭАК в области внешней плоскости Гельмгольца¹³⁸, т. е. о внешнесферном механизме электрохимической стадии.

* Медленный обмен электронов между сходными по составу комплексами Co(III) и Co(II) ранее¹¹⁹ связывался со значительным изменением длины связи кобальт — лиганд при изменении валентного состояния кобальта. Однако позже было установлено¹²⁰, что различие длин связей в гексаммиакатах Co(III) и Co(II) составляет 0,15 Å, а это мало отличается от других сходных систем.

Заключение о механизме электрохимической стадии иногда можно сделать на основании сопоставления кинетических параметров сходных гомогенных и гетерогенных реакций электронного переноса. Так, скорость электровосстановления на ртутном катоде инертных комплексов $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}^{2+}$ (X — однозарядный анион) и других сходных комплексов $\text{Co}(\text{III})$ зависит от природы внутрисферного лиганда X таким же образом, как и скорость их восстановления инертными комплексами $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{2+}$. Так как в последнем случае имеет место внешнесферный механизм, сделан вывод¹⁰ о внешнесферном механизме восстановления комплексов $\text{Co}(\text{III})$ на ртутном электроде. Предположение о внешнесферном механизме подобных электрохимических реакций высказывалось ранее⁴.

V. ЭЛЕКТРОДНЫЕ РЕАКЦИИ, СОПРОВОЖДАЮЩИЕСЯ ИЗМЕНЕНИЕМ СОСТАВА ВНУТРЕННЕЙ СФЕРЫ

Последовательность химических и электрохимических стадий сложных электродных реакций зависит в первую очередь от природы реагирующих комплексов и может изменяться в зависимости от условий опыта например, при изменении потенциала электрода. Так, нитрилотриуксусные комплексы кадмия^{139, 140} и других металлов³² при достаточно отрицательных потенциалах непосредственно восстанавливаются на ртутном капающем электроде, а при более положительных потенциалах электрохимической стадии катодного процесса предшествует отщепление аниона нитрилотриуксусной кислоты.

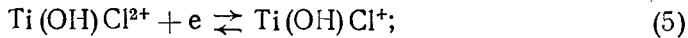
Заключение о наличии предшествующих химических стадий и их обратимости обычно делают на основании характера влияния концентрации лиганда на скорость электродной реакции^{4, 32–35}. Для уменьшения (или устранения) осложняющего влияния диффузного строения двойного электрического слоя подобные исследования обычно проводят при высокой и постоянной концентрации (ионной силе μ) раствора. При интерпретации порядка электродной реакции по лиганду обычно принимается, что константы равновесия химических стадий постоянны в изучаемом интервале концентраций лиганда, однако при переменной ионной силе или значительном изменении состава раствора это требует специальных доказательств.

Рассмотрим вначале реакции, в которых участвуют растворенные в электролите окисленная и восстановленная формы, т. е. так называемые окислительно-восстановительные системы, а затем процессы электроосаждения и анодного растворения металлов.

1. Окислительно-восстановительные системы

Система титан (IV) — титан (III)

При перезарядке ионов титана на ртутном капающем электроде в кислых хлоридных^{141–144}, бромидных^{144, 145} и сульфатных¹⁴⁶ растворах наблюдаются необратимые катодные и анодные волны. По зависимости потенциала полуволны от концентрации ионов водорода и хлорид-ионов при $\mu=1$ сделан вывод^{141–144}, что протекает электрохимическая стадия



ЭАК, участвующие в реакции (5), образуются в результате обратимых предшествующих химических стадий из преобладающих в растворе окисленной ($\text{Ti(OH)}_2\text{Cl}_2$, TiOCl^+) и восстановленной (Ti^{3+}) форм. Сумма коэффициентов переноса $\alpha' + \beta'$ равна $1,00 \pm 0,05$ (α' изменяется от 0,34

до 0,45). Перезарядка ионов титана изучалась^{144, 145} в 1 M растворе HBr + KBr и в растворе 0,06 M HBr + xM KBr ($x=0,02-0,80$), т. е. в последнем случае при переменной ионной силе. Сделан вывод, что в электрохимической стадии участвуют комплексы TiBr^{3+} и TiBr^{2+} , которые обратимо получаются из преобладающих в растворе форм соответственно $\text{Ti(OH)}\text{Br}_2^+$ и Ti^{3+} . Кажущиеся коэффициенты переноса α' и β' несколько изменяются при изменении состава раствора и сумма их составляет $\sim 1,1 \div 1,2$. В кислых сульфатном и сульфатно-перхлоратном электролитах ($\mu=1$)¹⁴⁶ в электрохимической стадии участвуют комплексы TiHSO_4^{3+} и TiHSO_4^{2+} , которые находятся в равновесии с преобладающими в растворе комплексами $\text{Ti(OH)}\text{HSO}_4^{2+}$ и Ti^{3+} .

Система хром (III) — хром (II)

Окисление лабильных гидратированных ионов Cr^{2+} на ртутном электроде катализируют галогенид-ионы и другие анионы, причем каталитический эффект уменьшается в ряду $\text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^-$ ^{147, 148}, т. е. так же, как уменьшается специфическая адсорбция галогенид-ионов на ртути. Продуктом окисления Cr^{2+} в присутствии достаточно высоких концентраций Cl^- является инертный комплекс CrCl^{2+} ¹⁴⁷⁻¹⁴⁹. В присутствии Br^- образуются инертные комплексы Cr^{3+} и CrBr^{2+} , причем соотношение их концентраций зависит от потенциала электрода¹⁴⁸. Состав продуктов реакции, хронопотенциометрические и другие измерения показывают, что адсорбированные на ртути ионы Cl^- и Br^- являются мостиковыми лигандами в ЭАК Hg...X...Cr(II) . Последние возникают непосредственно на поверхности ртутного электрода, а не при адсорбции комплексов CrX^+ , образующихся в результате предшествующей гомогенной химической реакции, как это можно предполагать⁶. Результаты работы¹⁴⁸ доказывают, что при окислении Cr^{2+} хлорид- и бромид-ионы не являются немостиковыми лигандами, которые оказывают большое влияние на кинетику гомогенных реакций электронного переноса¹⁵⁰⁻¹⁵⁸, в частности, в системе $\text{Cr(III)}, \text{Cr(II)}$ ^{151, 152, 154-158}. Отмечается¹⁵⁷ возможность влияния немостиковых лигандов на скорость электрохимических реакций.

Внутрисферный механизм имеет место при окислении Cr^{2+} на ртути в присутствии роданид-ионов¹⁵⁹. Образующиеся при этом инертные комплексы Cr(NCS)_3^{3-i} содержат от 1 до 4—5 роданид-ионов, число которых увеличивается со смещением потенциала в положительную сторону и при увеличении $[\text{NCS}^-]$. Продукты *cis*- $\text{Cr}(\text{NCS})_2^+$ и $\text{Cr}(\text{NCS})_3$, образующиеся в условиях, когда комплексы CrNCS^+ в растворе практически отсутствуют, свидетельствуют об участии в электрохимической стадии полимостиковых ЭАК. В них ионы хрома связаны с атомами азота двух или трех роданид-ионов, которые в свою очередь связаны с ртутью через атом серы. Образующиеся комплексы хрома (III) адсорбируются на положительно заряженной поверхности ртути сильнее, чем роданид-ионы. Проведено детальное исследование кинетики электровосстановления на ртути инертных комплексов $\text{Cr}(\text{NCS})_3(\text{H}_2\text{O})_3^{160}$ и других сходных комплексов Cr(III) ¹⁶¹, которое включало независимое изучение адсорбции реагирующих комплексов. Показана необходимость учета в кинетических уравнениях коэффициентов активности как преобладающих адсорбированных комплексов, так и переходного состояния электрохимической стадии¹⁶⁰.

Изучено^{4, 65} большое число процессов электровосстановления инертных комплексов Cr(III) , включающих последующие химические стадии, в результате которых изменяется состав внутренней сферы образующихся лабильных комплексов Cr(II) (см., также¹⁶²⁻¹⁷⁰).

Система европий (III) — европий (II)

Анализ кинетики восстановления Eu(III) на ртутном электроде в растворах с различной концентрацией роданид-ионов (в основном $\mu=1$, NaClO_4), включающий учет ψ_1 -эффекта⁵⁴, свидетельствует⁸ о соизмеримом участии в катодном процессе ионов Eu^{3+} и EuNCS^{2+} при их соизмеримых количествах в растворе. Комплексу EuNCS^{2+} отвечает значительно большая стандартная гетерогенная константа скорости, чем гидратированному иону Eu^{3+} ($8 \cdot 10^{-4}$ и $4 \cdot 10^{-5}$ см/сек соответственно). Однако при переходе из толщи раствора в приэлектродное пространство отрицательно заряженного электрода отношение $[\text{Eu}^{3+}]/[\text{EuNCS}^{2+}]$ возрастает. Это и обусловливает соизмеримый вклад в катодный процесс частиц Eu^{3+} и EuNCS^{2+} , что не учитывалось ранее¹⁷¹. Результаты работ^{8, 171} свидетельствуют о внешнесферном механизме восстановления Eu^{3+} и EuNCS^{2+} . Последний комплекс теряет лиганд NCS^- , вероятно, после электрохимической стадии.

В присутствии избытка этилендиаминететрауксусной кислоты (ЭДТА) при $\text{pH } 9,5$ в электрохимической стадии участвуют монолигандные комплексы Eu(III)L и Eu(II)L , а в растворе преобладают Eu(III)L_2 и Eu(II)L (L — анион ЭДТА)¹⁷².

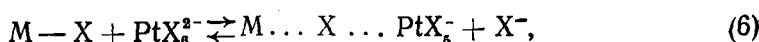
Система платина (IV) — платина (II)

Стационарные поляризационные и другие измерения^{173—185} свидетельствуют о медленном протекании электрохимической стадии при перезарядке комплексов PtX_6^{2-} и PtX_4^{2-} ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)^{173—183, 185} и других сходных по структуре комплексов^{181—184} на платиновом электроде. На основании результатов, полученных при изучении перезарядки хлоридных комплексов платины на платиновом, родиевом и иридевом электродах ($0,4—1 \text{ M NaCl}$, $3 \text{ M H}_2\text{SO}_4$) высказано предположение^{176, 180}, что в электрохимической стадии участвуют адсорбированные комплексы вида $\text{M...Cl}_{\text{адс}}\dots\text{PtCl}_5^{3-}$ (анодный процесс) и $\text{M...Cl}_{\text{адс}}\dots\text{PtCl}_5^-$ (катодный процесс), где M — атом металла на поверхности электрода. Предполагалось, что плоский комплекс PtCl_4^{2-} обратимо ассоциирует адсорбированный на электроде хлорид-ион и свободный хлорид-ион, которые дополняют его конфигурацию до октаэдрической^{176, 180}. Аналогичный механизм предложен¹⁸¹ для анодного окисления $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ в присутствии хлорид- и бромид-ионов, а также для других комплексов Pt(II)^{177, 182—184}. Он согласуется с наблюдаемым при больших концентрациях Cl^- и Br^- ($\sim 0,3—1 \text{ M}$) порядком анодного окисления PtX_4^{2-} по лиганду (Cl^-, Br^-), близким к 1^{174—177, 180}. При небольших концентрациях галогенид-ионов с ними конкурируют молекулы воды, причем эта конкуренция в случае отрицательно заряженных комплексов платины(II) более успешна, чем у положительно заряженных и нейтральных вида $\text{Pt}(\text{NH}_3)_i\text{X}_{4-i}^{i-2}$, где $\text{X}=\text{Cl}, \text{NO}_2$; $i=2, 4$ ^{181, 182}.

Механизм окисления комплексов PtCl_4^{2-} на платине различен в двойнослоевой области кривой заряжения и при более положительных потенциалах, при которых адсорбируется кислород (1 M NaCl , $3 \text{ M H}_2\text{SO}_4$)^{185, 186}. При переходе от потенциалов $0,7—0,85 \text{ в}$ (н. в. э.), при которых мостиковыми лигандами являются хлорид-ионы, к потенциалам $\sim 1,1—1,3 \text{ в}$ кажущийся коэффициент переноса анодного процесса уменьшается от 0,9 до 0,48¹⁸⁵. Это объясняется¹⁸⁶ уменьшением эффективного отрицательного заряда адсорбированных хлорид-ионов, что стабилизирует электроны на орбитали d_{z^2} в адсорбированных комплексах платины(II), которые переносятся в электрохимической стадии. При по-

тенциалах $\sim 1,1$ — $1,3$ в вследствие депротонизации адсорбированных молекул воды на платине появляются атомы кислорода (ионы гидроксила), имеющие значительный отрицательный заряд. Это, вероятно, и определяет их преимущественное участие в анодном процессе окисления комплексов PtCl_4^{2-} в качестве внутрисферных мостиков. Соответственно при окислении комплексов PtCl_4^{2-} в 1 M HCl при потенциалах $\sim 0,8$ — $1,0$ в методом тонкослойной вольтамперометрии¹⁷⁹ среди продуктов обнаружены комплексы $\text{PtCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2$ (70%) и PtCl_6^{2-} (30%). Изменение состояния адсорбированных на платине молекул воды при переходе от двойнослоиной области к более положительным потенциалам, вероятно, определяет сходное изменение механизма анодного процесса в системах SbCl_6^- , SbCl_6^{187} и As(V), As(III)¹⁸⁸.

Тормозящее влияние лиганда X на процессы электровосстановления на платине комплексов PtX_6^{2-} (X=Cl, Br) объясняется^{178, 185} наличием обратимой предшествующей гетерогенной химической реакции



которая может протекать по механизму, сходному с механизмом взаимного обмена.

Образующийся в результате реакции (6) поверхностный комплекс участвует в медленной электрохимической стадии. Близкие значения коэффициентов переноса катодного и анодного процессов в системах PtCl_6^{2-} , PtCl_4^{2-} ¹⁷⁴⁻¹⁷⁶ и PtBr_6^{2-} , PtBr_4^{2-} ¹⁷⁷, сумма которых при потенциалах двойнослоиной области платинового электрода не сильно отличается от 2, свидетельствуют об одновременном или практически одновременном переносе двух электронов в электрохимической стадии. Сходный механизм ранее предложен¹⁸⁹⁻¹⁹³ для переноса электронов между октаэдрическими комплексами Pt(IV) и плоскими комплексами Pt(II) в объеме раствора.

Об исключительно высокой неустойчивости комплексов Pt(III) свидетельствует тот факт^{194, 195}, что при восстановлении комплексов четырехвалентной платины $\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}^{3+}$ ионами Cr^{2+} происходит одновременный перенос двух электронов от хрома к платине через внутрисферный мостиковый хлорид-ион. Образующийся неустойчивый комплекс четырехвалентного хрома CrCl^{3+} восстанавливается затем двухвалентным хромом. В связи с этим предположение о последовательном переносе электронов в электродных реакциях комплексов Pt(IV) и Pt(II)^{173, 183, 184} нуждается в дополнительном обосновании. Судя по отсутствию влияния ионов Cl^- (при концентрациях 0,3—1 M) на скорость электровосстановления PtCl_6^{2-} и небольшому значению кажущегося коэффициента переноса катодного процесса (0,44), механизм восстановления комплексов PtCl_6^{2-} ¹⁸³ отличался от предложенного в работах^{176, 180}, что, возможно, связано с различным состоянием поверхности платиновых электродов. В работе¹⁸⁴ исследовано влияние на кинетику электродных реакций комплексов платины хемосорбции чужеродных частиц.

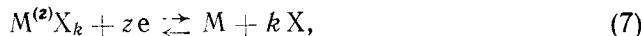
Другие системы

Процессы электровосстановления инертных комплексов Co(III) и Rh(III)^{4, 64-66, 169, 196, 197}, как и комплексов Cr(III), обычно включают последующие химические стадии, в результате которых происходит реорганизация образующихся лабильных комплексов восстановленных форм. Недавно установлено¹⁹⁸ наличие обратимых химических стадий, в результате которых из преобладающих в ацетатном растворе форм двух- и

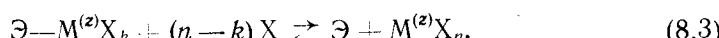
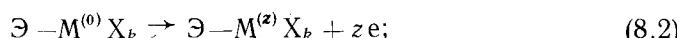
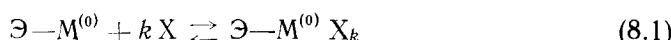
трехвалентного железа образуются их ацетатные комплексы, непосредственно участвующие в медленной электрохимической стадии на платиновом электроде. В электрохимической стадии, протекающей при перезарядке ионов железа на платиновом электроде в присутствии салицилат-ионов (10^{-2} — $10^{-1} M$) и ацетатного буфера, участвуют комплексы FeSal^+ и FeSal_2 , которые образуются в результате обратимых предшествующих химических реакций из преобладающих в растворе частиц окисленной (FeSal_2^-) и восстановленной (Fe^{2+}) форм¹⁹⁹.

2. Электроосаждение и анодное растворение металлов

Процессы электроосаждения и анодного растворения металлов в комплексообразующих растворах, как и в некомплексных средах^{40-43, 200} могут включать последовательно протекающие электрохимические стадии. Рассмотрим вначале более простые одно- и двухэлектронные электродные реакции, которые включают одну электрохимическую стадию, не осложненную процессами роста и разрушения кристаллической решетки. Подобные реакции, протекающие на поверхности амальгам металлов, Геришер⁶⁰ рассматривал как высокомолекулярные реакции вида



где $\text{M}^{(z)}\text{X}_k$ — комплекс, непосредственно участвующий в электрохимической стадии. Однако при $k > 1$ одностадийное протекание реакции (7) мало вероятно^{32, 33}. Следует ожидать сходную структуру у активированных комплексов единственной электрохимической стадии катодного и анодного процессов⁵². Исходя из этого и учитывая, что стадии ионизации атомов металла предшествует образование их комплексов на поверхности электрода (адсорбция лигандов)²⁰¹⁻²⁰³, протекающую на электроде анодную реакцию можно представить³⁰⁴ в виде следующей последовательности стадий:



где \mathcal{E} — электрод, с которым непосредственно связаны ионизирующиеся формально «нульзарядные» атомы металла и их комплексы ($\text{M}^{(0)}$ и $\text{M}^{(0)}\text{X}_k$). Адсорбция лигандов и комплексов сопровождается вытеснением адсорбированных на электроде молекул воды или других частиц, что ради простоты в уравнениях (8.1)–(8.3) не учитывается. Концентрацию преобладающего в растворе комплекса металла $\text{M}^{(z)}\text{X}_n$ будем считать совпадающей с общей концентрацией ионов металла в растворе.

Если анодный и катодный процессы включают одни и те же стадии (8.1)–(8.3), то при медленном протекании электрохимической стадии (8.2) и обратимом протекании химических стадий (8.1), (8.3) должно выполняться равенство²⁰⁴

$$\left| \partial \lg \frac{i}{i_{d,k} - i} / \partial \lg [\text{X}] \right|_{(\varphi - \varphi_0) < 0} + \left| \partial \lg \frac{i}{i_{d,a} - i} / \partial \lg [\text{X}] \right|_{(\varphi - \varphi_0) > 0} = n, \quad (9)$$

где i — плотность поляризующего тока при потенциале электрода φ ; $i_{d,k}$ и $i_{d,a}$ — предельные диффузионные токи соответственно катодного и анодного процессов; φ_0 — равновесный потенциал системы $\text{M}/\text{M}^{(z)}\text{X}_n$. Предполагается, что $[\text{X}] \gg [\text{M}^{(z)}\text{X}_n]$ и что степень заполнения поверхнос-

ти электрода электрохимически активными комплексами незначительна. Соотношение (9) должно выполняться независимо от того, являются ли константы равновесия β_{0k} и β_{kn} гетерогенных химических стадий (8.1) и (8.3) функцией φ . Если зависимостью β_{0k} и β_{kn} от φ можно пренебречь, то наряду с (9) должно выполняться соотношение

$$\left| \partial \lg \frac{i}{i_{d,k} - i} / \partial \varphi \right|_{(\varphi - \varphi_0) < 0} + \left| \partial \lg \frac{i}{i_{d,a} - i} / \partial \varphi \right|_{(\varphi - \varphi_0) > 0} = \frac{zF}{2,3RT}, \quad (10)$$

поскольку при одной электрохимической стадии сумма кажущихся коэффициентов переноса равна общему числу переносимых электронов²⁰⁻²².

Соотношения (9) и (10) удобно использовать в качестве критерiev при изучении механизма процессов электроосаждения и анодного растворения металлов в комплексных электролитах. Так как ЭАК процесса ионизации атомов металла включают связи металл — металл, то и противоположному катодному процессу в соответствии с механизмом (8.1) — (8.3) должна отвечать сходная структура переходного состояния. Рассмотрение имеющихся в литературе данных показывает, что соотношение (9) выполняется чаще, чем соотношение (10). Одной из причин этого, по-видимому, является зависимость констант равновесия реакций (8.1), (8.3) от потенциала электрода²⁰, что может, в частности, обусловливаться изменением ψ_1 -потенциала.

ТАБЛИЦА 3

Параметры электродных реакций, для которых выполняется соотношение (9);
 k — число лигандов в электрохимически активном комплексе; α' и β' — кажущиеся коэффициенты переноса катодного и анодного процессов (25°C)

Система	Состав комплексов в растворе	k	α'	β'	Ссылки на литературу
Zn(Hg)/Zn(II), $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$	$\text{Zn}(\text{P}_2\text{O}_7)_2^{6-}$	1	0,62	1,26	205
Zn(Hg)/Zn(II), NH_3 ; $\Delta\varphi \geq 50 \text{ мв}$	$\text{Zn}(\text{NH}_3)_i^{2+}$, $i=3, 4$	2	1,10	0,80	206
Pb(Hg)/Pb(II), $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$	$\text{Pb}(\text{P}_2\text{O}_7)_2^{6-}$	1	0,80	1,18—1,28	207
Au/Au(I), CN^-	$\text{Au}(\text{CN})_3^-$	1	0,50	0,45	210, 211
Pd/Pd(II), Cl^-	PdCl_4^{2-}	2	0,84	0,84	208
Pd/Pd(II), Br^-	PdBr_4^{2-}	2	0,82	0,82	209

В табл. 3 приведены параметры электродных реакций, у которых в соответствии с механизмом (8.1) — (8.3) наблюдаются целочисленные или близкие к ним * порядки катодного и анодного процессов по лиганду и выполняется соотношение (9). Удовлетворительное выполнение соотношений (9) и (10) у четырех первых систем в табл. 3 свидетельствует в пользу механизма (8.1) — (8.3), который включает внутрисферную электрохимическую стадию (8.2). Изменение φ либо не влияет на концентрацию ЭАК изучаемого процесса, либо оказывает противоположное влияние на наклоны катодной и анодной тафелевских прямых в указанных системах, и противоположные эффекты компенсируются.

* Значительное отклонение порядка реакции от целочисленного значения наблюдается при ионизации цинка из его амальгамы в пирофосфатном электролите (порядок анодного процесса по $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ равен 0,76 при $-1,28 \text{ в}$ по н. к. э.). Соответствующее значение $\beta' = 1,26$ (табл. 3) получено при $[\text{P}_2\text{O}_7^{4-}] = 0,025 \text{ M}$ ²⁰⁵.

Зависимость от концентрации комплексов и образующих их частиц величины плотности тока обмена, измерявшегося вблизи равновесного потенциала амальгам цинка⁶⁰, кадмия и других металлов (см.^{33, 34}) также согласуется с механизмом (8.1) — (8.3).

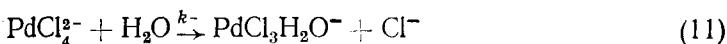
Пропорциональность между скоростью электровосстановления комплексов PdCl_4^{2-} ^{208, 212-214} и $\text{PdB}_{\text{r}}_4^{2-}$ ^{209, 212, 215} и их концентрацией, установленная с палладиевым^{208, 209, 214} и ртутным капающим* электродами^{212, 213, 215}, свидетельствует о незначительном заполнении поверхности электрода восстанавливающимися комплексами.

Порядок анодного процесса ионизации палладия по хлорид-иону, равный 2, наблюдался ранее^{216, 217}. Близкие к целочисленному значению (—2) порядки по лиганду процессов электровосстановления PdX_4^{2-} ($\text{X}=\text{Cl}$ ^{208, 213}, Br ^{209, 215, 218}) наблюдаются с палладиевым и ртутным капающим электродами. Вывод о непосредственном восстановлении комплексов PdCl_2 при электроосаждении палладия сделан в работах^{219, 220}.

Сумма кажущихся коэффициентов переноса $\alpha' + \beta'$ системы $\text{Pd}/\text{Pd}(\text{II})$ несколько меньше 2 (табл. 3), что в предположении об одновременном участии двух электронов в медленной электрохимической стадии может быть связано с уменьшением концентрации ЭАК при увеличении поляризации электрода. Так, с увеличением положительного значения потенциала палладиевого анода может уменьшаться концентрация поверхностных комплексов PdX_2^{2-} в связи с вытеснением из них лигандов X-молекулами воды²⁰⁴. Определяемый из тафелевской зависимости коэффициент α' может иметь пониженное значение в связи с нарушением равновесия предшествующей химической стадии.

О медленном протекании предшествующей химической стадии при электровосстановлении комплексов PdCl_4^{2-} на палладиевом электроде при высокой концентрации хлорид-ионов свидетельствует уменьшение произведения $i\tau^{1/2}$ с увеличением плотности поляризующего тока i (τ — переходное время)²²¹. Медленной стадией является отщепление хлорид-иона от комплекса PdCl_4^{2-} ; для нее гальваностатическим методом²²¹ определена константа скорости $5 \cdot 10^2 \text{ сек}^{-1}$ ($0,06-1 M \text{ HCl}$, $3 M \text{ H}_2\text{SO}_4$, 25°C).

Для объемной реакции акватации



найдены меньшие значения k (сек^{-1} , 25°C): $8,9 \pm 0,8$ ($0,5 M \text{ HClO}_4$, спектрофотометрический метод)²²² и $5,6 \pm 0,5$ ($0,3 M (\text{Li}, \text{H})\text{ClO}_4$, метод температурного скачка)²⁵¹. Это расхождение может быть связано с катализитическим влиянием поверхности палладиевого электрода на скорость диссоциации хлоридных комплексов палладия. Поскольку в работе²²¹ сделан вывод об объемном характере предшествующей химической стадии, этот вопрос требует дополнительных исследований.

В связи с диффузионной природой предельных токов, наблюдаемых при восстановлении комплексов PdCl_4^{2-} на ртутном капающем электроде, сделан вывод²¹³ о катализитическом ускорении предшествующей химической реакции ионами или атомами ртути. При переходе к палладиевому электроду скорость электровосстановления комплексов PdCl_4^{2-} и $\text{PdB}_{\text{r}}_4^{2-}$ резко возрастает, что свидетельствует о внутрисферном механизме электрохимической стадии. В ней, по-видимому, участвуют адсор-

* При концентрациях PdCl_4^{2-} и $\text{PdB}_{\text{r}}_4^{2-} \geq 2 \cdot 10^{-4} M$ их электровосстановление на ртутном капающем электроде тормозится продуктами восстановления, которые накапливаются на ртутной капле за время ее жизни^{212, 213, 215}.

бированные на поверхности электрода комплексы, которые содержат два галогенид-иона и атомы палладия, непосредственно связанные с атомами металла на поверхности электрода^{213, 215}, что согласуется с механизмом (8.1) — (8.3).

Вывод об участии двух электронов в медленной электрохимической стадии при восстановлении комплексов $\text{Pd}(\text{py})_4^{2+}$, $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$, $\text{Pd}(\text{en})_2^{2+}$ (ру — пиридин) сделан на основании анализа нестационарных гальванических кривых²²³. Для вышеперечисленных комплексов определен²²³ кажущийся коэффициент переноса катодного процесса, равный соответственно 0,91; 0,85 и 1,46, а также установлено отсутствие медленных предшествующих химических стадий. При осциллополярографическом окислении продуктов восстановления комплексов $\text{Pd}(\text{CN})_4^{2-}$ на ртутном катоде обнаружены промежуточные комплексы одно- и нульвалентного палладия²²⁴, которые, вероятно, стабилизируются цианид-ионами. Сходная ситуация имеет место при электровосстановлении цианидных комплексов кобальта(II)²²⁵, никеля(II)²²⁶ и других подобных комплексов, образованных лигандами с сильным полем⁴. В то же время наклоны тафелевской прямой, отвечающей восстановлению на ртути аммиачных (NH_3 — лиганд со слабым полем) комплексов никеля(II) (42 мв²²⁷ и 60 мв²²⁸), указывают на одновременный перенос двух электронов в электрохимической стадии. В последней участвуют комплексы $\text{Ni}(\text{NH}_3)_2^{2+}$, которые образуются в результате быстрой химической реакции из более богатых аммиаком комплексов, что свидетельствует в пользу механизма (8.1) — (8.3).

В отличие от систем, приведенных в табл. 3, кинетические параметры системы $\text{Zn}(\text{Hg})/\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$, определенные^{207, 229—231} при изучении необратимо протекающих катодного и анодного процессов, не подчиняются уравнению (9), а также (10). Это объясняется^{229, 230} разной природой электрохимических стадий катодного и анодного процессов. Близкие к —2 и 1 порядки по гидроксил-ионам соответственно катодного и анодного процессов говорят об участии в их медленных электрохимических стадиях комплексов $\text{Zn}(\text{OH})_2$ и ZnOH^- . Вблизи равновесного потенциала системы $\text{Zn}(\text{Hg})/\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ порядок анодного процесса по гидроксил-ионам равен 2⁶⁰. Уменьшение примерно в два раза порядка по лиганду процесса ионизации атомов цинка при переходе от небольших анодных поляризаций к большим наблюдается также при растворении амальгамы цинка в присутствии молекул аммиака²⁰⁶ и цинка в цитратном электролите²³². Это, вероятно, связано с конкуренцией с адсорбированными лигандами молекул воды, значительная часть которых при небольших отрицательных зарядах поверхности электрода, характерных для больших анодных поляризаций, ориентируется атомами кислорода к поверхностным атомам цинка, что должно уменьшать концентрацию ЭАК и порядок анодного процесса по лиганду. Наблюданное одновременно с понижением порядка по лиганду уменьшение в ~2 раза кажущегося коэффициента переноса анодного процесса^{206, 232}, возможно, связано с переходом от медленной двухэлектронной стадии к одноэлектронной. Найденные для системы $\text{Zn}(\text{Hg})/\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ в растворе 4 М $\text{K}(\text{OH}, \text{F})$ кажущиеся коэффициенты переноса катодного (0,82) и анодного (0,34) процессов* связывают²³¹ со стадийным переносом электронов в случае катодного и анодного процессов. Однако указанные значения не против

* В растворе 3 М ($\text{KOH} + \text{NaCl}$) потенциодинамическим методом для системы $\text{Zn}(\text{Hg})/\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ определены²⁰⁷ кажущиеся коэффициенты переноса $\alpha' = 0,80$ и $\beta' = 0,52$.

воречат и предположению о двухэлектронной природе электрохимической стадии при катодных поляризациях и о медленном отщеплении первого электрона при больших анодных поляризациях. Сделан вывод об адсорбции на цинке промежуточных частиц одновалентного цинка при электроосаждении и анодном растворении цинка в присутствии малонат-ионов ($\text{pH } 6\text{--}7$)²³³ и в щелочных растворах^{234, 235}.

Последовательный перенос электронов, по-видимому, всегда имеет место в случае трехэлектронных реакций, стадийный механизм которых подробно изучен на примере систем $\text{Bi}(\text{Hg})/\text{Bi}(\text{III})$ и $\text{In}(\text{Hg})/\text{In}(\text{III})$ ^{21–43, 200}. Кинетика и механизм анодного растворения индия в различных средах рассмотрены в обзоре²⁰⁰. Электровосстановление комплексов $\text{In}(\text{III})$ осложняется медленными химическими стадиями, а также зависимостью от потенциала электрода концентрации адсорбированных комплексов и лигандов (см. обзоры^{38, 200, 236}), что затрудняет определение кинетических параметров катодного процесса и последующий анализ, основанный на использовании уравнений (9) и (10).

Трехэлектронные катодные процессы восстановления комплексов $\text{Rh}(\text{III})$ также включают одно- или двухэлектронные стадии^{223, 237–241}. При электровосстановлении комплексов RhCl_6^{3-} и $\text{RhCl}_5\text{H}_2\text{O}^{2-}$ на ртутном^{238, 241} и родиевом²⁴⁰ электродах медленной электрохимической стадии предшествует обратимое отщепление от исходных комплексов части хлорид-ионов. Быстрое замещение внутрисферных лигандов в инертных комплексах может обусловливаться каталитическим влиянием поверхности электрода или промежуточных продуктов реакции. Гетерогенный катализ процессов замещения лигандов в инертных комплексах изучен²⁴² на примере комплексов $\text{Co}(\text{III})$.

Характер связи с электродом ЭАК различных электрохимических стадий одной и той же многоэлектронной реакции может существенно различаться. В соответствии с изложенным выше для последней электрохимической стадии катодного процесса электроосаждения, в результате которой образуются атомы металла (их поверхностные комплексы), должен быть характерен немостиковый внутрисферный механизм, который, например, имеет место при последовательном протекании стадий (8.3), (8.2), (8.1). В случае начальных электрохимических стадий процесса электроосаждения, в результате которых из исходных комплексов образуются промежуточные комплексы одно- или двухвалентных металлов, может иметь место внешнесферный или мостиковый внутрисферный механизм*. Следует отметить, что наличие мостиковых лигандов, входящих в состав адсорбированных на ртутном электроде комплексов $\text{Zn}(\text{II})$, $\text{Cd}(\text{II})$, $\text{Pb}(\text{II})$ ^{243–246} (см. также литературу в^{247, 248}), не исключает немостиковый внутрисферный механизм электрохимической стадии процесса восстановления указанных комплексов. Преобладающие на поверхности электрода адсорбированные через лиганд комплексы могут превращаться в ЭАК, включающие связь металл — металл, в результате быстрой предшествующей химической реакции.

Из изложенного выше следует, что при медленном протекании электрохимической стадии, осложненной процессами комплексообразования, основные закономерности электрохимической кинетики одинаковы на жидких и твердых электродах. Кинетика практически важных процессов электроосаждения твердых металлов из комплексных электроли-

* При мостиковом внутрисферном механизме один или несколько внутрисферных лигандов электрохимически активного комплекса непосредственно связаны с атомами металла на поверхности электрода. Мостиковые лиганды при протекании как гетерогенных, так и гомогенных реакций электронного переноса могут выполнять разнообразные функции⁵.

тов рассматривается в монографии²⁴⁹. Недавно опубликован обзор²⁵⁰ по электроосаждению благородных металлов.

* * *

Очень важным, но малоизученным вопросом является взаимосвязь между кинетическими параметрами электродной реакции и электронным строением комплексов. Выше рассмотрены электродные реакции, включающие перенос электронов с электрода на орбитали, локализованные в основном на ионе металла, либо противоположный перенос (см.⁴). Перенос t_{2g} -электронов с низколежащих орбиталей металла или на них происходит быстрее, чем перенос e_g -электронов^{252, 253}. Это объясняется большим изменением длины связи металл — лиганд в последнем случае и, соответственно, большей энергией реорганизации внутренней координационной сферы (при ее неизменном составе).

При электровосстановлении комплексов электроны могут переноситься и на орбитали внутрисферных лигандов. Для выяснения механизма реакции в подобных случаях необходимо проводить параллельное изучение кинетики электровосстановления координированных и свободных лигандов^{254—257}.

Проведенные исследования кинетики электродных реакций *тристи-ди-пиридилиловых* и сходных комплексов железа в воде и диметилформамиде²⁵⁸ и *тристи-ди-пиридилиловых* комплексов ртутина, осмия хрома, титана, ванадия и молибдена в диметилформамиде^{254—256} позволили выделить две группы электродных реакций. Одной группе комплексов, в случае которых переносится t_{2g} -электрон, отвечают константы скорости $k_s = 0,8 \div 1,3 \text{ см/сек}$. Другой группе комплексов, у которых переносится электрон, локализованный на π^* -орбитали лиганда, отвечают константы $k_s = 0,1 \div 0,3 \text{ см/сек}$. Отсутствие значительного влияния на величину k_s природы электрода (ртуть, платина), растворителя (вода, диметилформамид), степени окисления металла и заряда комплекса свидетельствует об определяющей роли процесса реорганизации внутренней координационной сферы для скорости электрохимической стадии²⁵⁶. В пользу переноса электрона на орбитали лиганда у второй группы комплексов свидетельствует близость полученных для них значений k_s к значениям k_s , найденным для системы $\text{bipy}/\text{bipy}^-$ (0,13 для ртутного и 0,21 см/сек для платинового электрода). Окислительно-восстановительные свойства координированных ионами металлов лигандов в последнее время интенсивно изучаются. Этот вопрос представляет самостоятельный интерес и здесь не рассматривается.

ЛИТЕРАТУРА

1. E. H. Lyons, Jr., J. Electrochem. Soc., **101**, 363, 376 (1954).
2. A. H. Фрумкин, Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности, Изд-во АН СССР, М., 1955, стр. 402.
3. A. H. Фрумкин, Изв. АН СССР, отд. хим. наук, 1429 (1957).
4. A. A. Vlček, Progress in Inorg. Chem., Interscience, N. Y., 1963, p. 211.
5. W. L. Reynolds, R. W. Lumry, Mechanisms of Electron Transfer, The Ronald Press Comp., N. Y., 1966.
6. N. Sutin, Electrochim. Acta, **13**, 1175 (1968).
7. В. И. Кравцов, Электрохимия, **6**, 275 (1970).
8. R. S. Rodgers, F. C. Anson, J. Electroanal. Chem., **42**, 381 (1973).
9. J. P. Candler, J. Halpern, D. C. Trimm, J. Am. Chem. Soc., **86**, 1019 (1964).
10. J. F. Endicott, H. Taube, Там же, **86**, 1686 (1964).
11. I. R. Jonasson, D. R. Stranks, Electrochim. Acta, **13**, 1147 (1968).
12. R. A. Marcus, J. Phys. Chem., **67**, 853 (1963).
13. R. A. Marcus, Annual Rev. Phys. Chem., **15**, 155 (1964).
14. R. A. Marcus, J. Chem. Phys., **43**, 679 (1965).

15. R. A. Marcus, *Electrochim. Acta*, **13**, 995 (1968).
16. A. Giacomelli, A. Indelli, *Trans. Faraday Soc.*, **64**, 2160 (1968).
17. J. F. Endicott, R. R. Schroeder, D. H. Chidester, D. R. Ferrier, *J. Phys. Chem.*, **77**, 2579 (1973).
18. А. А. Грибберг, Введение в химию комплексных соединений, изд. 3-е, «Химия», М.—Л., 1966.
19. Е. Колдин, Быстрые реакции в растворах, «Мир», М., 1966.
20. N. Sutin, *Annual Rev. Phys. Chem.*, **17**, 119 (1966).
21. A. G. Sykes, *Adv. in Inorg. Chem. and Radiochem.*, **10**, 153 (1967).
22. F. Basolo, *Pure and Appl. Chem.*, **17**, 37 (1968).
23. Л. И. Бударин, К. Б. Яцмировский, Успехи химии, **37**, 469 (1968).
24. A. McAuley, *J. Will, Quarterly Rev.*, **23**, 18 (1969).
25. H. Taube, E. S. Gould, *Accounts of Chem. Research*, **2**, 321 (1969).
26. К. Ленфорд, Г. Грей, Процессы замещения лигандов, «Мир», М., 1969.
27. Дж. Кендлин, К. Тейлор, Д. Томсон, Реакции координационных соединений переходных металлов, «Мир», М., 1970.
28. Ф. Басоло, Р. Пирсон, Механизмы неорганических реакций, «Мир», М., 1971.
29. H. Taube, *Electron Transfer Reactions of Complex Ions in Solution* Acad. Press, N. Y., 1970.
30. H. Taube, *Pure and Appl. Chem.*, **24**, 289 (1971).
31. В. И. Кравцов, Докт. дисс., ЛГУ, Л., 1971.
32. J. Koryta, *Adv. in Electrochem. and Electrocatalysis*, Interscience, N. Y., 1967, p. 289.
33. В. И. Кравцов, Электродные процессы в растворах комплексов металлов, Изд-во ЛГУ, Л., 1969.
34. D. R. Crows, *Polarography of Metal Complexes*, Acad. Press, London, 1969.
35. Я. Гейровский, Я. Кута, Основы полярографии, «Мир», М., 1965.
36. С. Г. Майрановский, Каталитические и кинетические волны в полярографии, «Наука», 1966.
37. В. Ф. Горопова, Я. И. Турьян, Г. К. Будников, Электросинтез и механизм органических реакций, «Наука», М., 1973, стр. 256.
38. Я. И. Турьян, Успехи химии, **42**, 969 (1973).
39. В. Н. Павлов, В. В. Бондарь, Там же, **42**, 987 (1973).
40. К. Феттер, Электрохимическая кинетика, «Химия», М., 1967.
41. В. В. Лосев, Автореферат докт. дисс., НИФХИ им. Л. Я. Карпова, М., 1968.
42. В. В. Лосев, Итоги науки, сер. хим. Электрохимия, **6**, 65 (1971).
43. А. И. Молодов, В. В. Лосев, Там же, Электрохимия, **7**, 65 (1971).
44. Ф. Россотти, Х. Россотти, Определение констант устойчивости и других констант равновесия в растворах, «Мир», М., 1965.
45. G. R. Nancollas, *Interactions in electrolyte solutions*, Elsevier Publ. Comp., Amsterdam, 1966.
46. В. Е. Миронов, Успехи химии, **35**, 1102 (1966).
47. M. T. Beck, *Coord. Chem. Rev.*, **3**, 91 (1968).
48. В. Е. Миронов, Успехи химии, **39**, 703 (1970).
49. М. Бек, Химия равновесий реакций комплексообразования, «Мир», М., 1973.
50. L. G. Sillen, A. E. Martell, *Stability Constants of Metal-Ion Complexes*, Special Publ. N 17, London, 1964; Supplement I, Special Publ. N 25, London, 1971.
51. М. Шварц, Успехи химии, **39**, 1260 (1970).
52. W. F. Libby, *J. Phys. Chem.*, **56**, 863 (1952).
53. W. F. Libby, *J. Chem. Phys.*, **38**, 420 (1963).
54. A. N. Frumkin, *Z. phys. Chem.*, **A164**, 121 (1933).
55. П. Делахей, Двойной слой и кинетика электродных процессов, «Мир», М., 1967.
56. Р. А. Маркус, Основные вопросы современной теоретической электрохимии, «Мир», М., 1965, стр. 11.
57. H. Taube, *Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry*, Acad. Press, N. Y., v. 1, 1959, p. 1.
58. Л. А. Ханова, Э. В. Касаткин, В. И. Веселовский, Электрохимия, **9**, 562 (1973).
59. Л. А. Ханова, Э. В. Касаткин, В. И. Веселовский, Там же, **10**, 800 (1974).
60. H. Gerischer, *Z. phys. Chem.*, **202**, 292, 302 (1953).
61. Р. Р. Догонадзе, А. М. Кузнецов, Итоги науки, сер. хим. Электрохимия, **5** (1969).
62. A. Elder, S. Petrucci, *Inorg. Chem.*, **9**, 19 (1970).
63. A. Fanelli, S. Petrucci, *J. Phys. Chem.*, **75**, 2649 (1971).
64. N. Tanaka, K. Ogino, G. Sato, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **39**, 366 (1966).
65. N. Tanaka, A. Yamada, Z. Anal. Chem., **224**, 117 (1967).
66. N. Tanaka, K. Koseki, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **41**, 2067 (1968).
67. Я. В. Дурдин, В. И. Кравцов, В. В. Малев, Вестник Ленингр. ун-та, № 4, 80 (1970).
68. A. R. Olson, J. R. Simonson, *J. Chem. Phys.*, **17**, 1167 (1949).
69. Э. Амис, Влияние растворителя на скорость и механизм химических реакций, «Мир», М., 1968.

70. В. И. Кравцов, Электрохимия, 8, 739 (1972).
71. В. И. Кравцов, Е. Г. Цвентарный, Г. П. Цаюн, В. А. Юсупова, Ж. неорган. химии, 15, 81 (1970).
72. В. И. Кравцов, Г. П. Цаюн, Электрохимия, 6, 1485 (1970).
73. В. И. Кравцов, Е. Г. Цвентарный, А. Н. Кочеткова, Ж. неорган. химии, 18, 1998 (1973).
74. И. Лакатош-Варшани, А. Н. Кочеткова, Е. Г. Цвентарный, В. И. Кравцов, Там же, 18, 3014 (1973).
75. В. И. Кравцов, Н. В. Титова, Г. П. Цаюн, Электрохимия, 6, 573 (1970).
76. В. И. Кравцов, Е. Г. Цвентарный, Н. Б. Чамаева, Ж. неорган. химии, 16, 2498 (1971).
77. J. Žežula, Chem. Listy, 47, 492, 969 (1953).
78. А. Н. Фрумкин, Труды 4-го совещ. по электрохимии, М., 1956, Изд-во АН СССР, М., 1959, стр. 7.
79. Н. В. Николаева-Федорович, Б. Б. Дамаскин, Там же, стр. 151.
80. А. Н. Фрумкин, Н. В. Николаева-Федорович, Вестн. Моск. ун-та, 4, 169 (1957).
81. А. Н. Фрумкин, Б. Б. Дамаскин, Н. В. Николаева-Федорович, ДАН СССР, 115, 751 (1957).
82. A. N. Frumkin, Trans. Faraday Soc., 55, 156 (1959).
83. E. Fischerova, O. Fischer, Coll. Czech. Chem. Comm., 26, 2570 (1961).
84. A. N. Frumkin, N. V. Nikolaeva-Fedorovich, Progress in Polarography, Interscience, N. Y., v. 1, 1962, p. 223.
85. Н. В. Федорович, Автограферат докт. дисс., МГУ, 1968.
86. H. Bartelt, S. Landazury, J. Electroanal. Chem., 22, 105 (1969).
87. H. Bartelt, M. Skilandat, Там же, 23, 407 (1969).
88. H. Bartelt, Z. phys. Chem., 245, 330 (1970).
89. H. Bartelt, Electrochim. Acta, 16, 307 (1971).
90. L. Gierst, L. Vandenberghen, E. Nicolas, A. Fraboni, J. Electrochem. Soc., 113, 1025 (1966).
91. L. Gierst, E. Nicolas, L. Tytgat-Vandenberghen, Croat. Chem. Acta, 42, 117 (1970).
92. Дж. И. Джапаридзе, В. В. Шавгуладзе, Электрохимия, 8, 1837 (1972); 9, 1390 (1973).
93. D. J. Bieman, W. R. Fawcett, J. Electroanal. Chem., 34, 27 (1972).
94. О. А. Петрий, Б. Б. Дамаскин, Электрохимия, 10, 756 (1974).
95. О. А. Петрий, А. Н. Фрумкин, ДАН СССР, 146, 1121 (1962).
96. A. N. Frumkin, O. A. Petry, N. V. Nikolaeva-Fedorovich, Electrochim. Acta, 8, 177 (1963).
97. Н. В. Федорович, А. Н. Фрумкин, Х. Э. Кейс, Coll. Czech. Chem. Comm., 36, 722 (1971).
98. А. Н. Фрумкин, Н. В. Федорович, С. И. Кулаковская, Электрохимия, 10, 330, 837 (1974).
99. K. D. Schleinitz, R. Landsberg, G. V. Lowis of Menar, J. Electroanal. Chem., 28, 287 (1970).
100. В. Е. Миронов, Ю. И. Рутковский, Ж. неорган. химии, 11, 1792 (1966).
101. W. A. Eaton, P. George, G. Hananita, J. Phys. Chem., 71, 2016 (1967).
102. P. Robinson, P. Stokes, Растворы электролитов, ИЛ, М., 1963.
103. P. M. Daum, C. G. Enke, Anal. Chem., 41, 653 (1969).
104. J. E. B. Randles, K. W. Somerton, Trans. Faraday Soc., 48, 937 (1952).
105. F. Van Der Pol, M. Sluyters-Rehbach, J. H. Sluyters, J. Electroanal. Chem., 45, 377 (1973).
106. R. J. Campion, C. F. Deck, P. King, Jr., A. C. Wahl, Inorg. Chem., 6, 672 (1967).
107. R. Sohr, L. Müller, R. Landsberg, J. Electroanal. Chem., 50, 55 (1974).
108. H. Bartelt, M. Prügel, Electrochim. Acta, 16, 1815 (1971).
109. H. Bartelt, M. Prügel, J. Electroanal. Chem., 32, 309 (1971).
110. H. Bartelt, Там же, 25, 79 (1970).
111. H. Bartelt, M. Prügel, Там же, 29, 293 (1971).
112. H. Bartelt, Electrochim. Acta, 16, 629 (1971).
113. D. Konrad, A. A. Vlček, Coll. Czech. Chem. Commun., 28, 808 (1963).
114. O. Fischer, J. Bezdek, Там же, 38, 1907 (1973).
115. H. A. Laitinen, J. E. B. Randles, Trans. Faraday Soc., 51, 54 (1955).
116. P. J. Sherwood, H. A. Laitinen, J. Phys. Chem., 74, 1757 (1970).
117. R. Larsson, J. Tobiasson, Acta Chem. Scand., 16, 1919 (1962).
118. R. Larsson, Там же, 16, 2267 (1962).
119. Д. Странкс, Современная химия координационных соединений, ИЛ, М., 1963, стр. 80.
120. M. T. Barnett, B. M. Craven, G. C. Freeman, N. E. Kine, J. A. Ibers, Chem. Commun., 1966, 307.
121. N. S. Biradar, D. R. Stranks, M. S. Vaidya, Trans. Faraday Soc., 58, 2421 (1962).
122. N. Sutin, Oxidases and Related Redox Systems, by J. Wiley, N. Y., 1, 37 (1965).

123. T. Saji, S. Aoyagui, Bull. Chem. Soc. Japan, 47, 389 (1974).
124. R. Thiele, R. Landsberg, Z. phys. Chem., 236, 261 (1967).
125. W. J. Plieth, K. J. Vetter, Coll. Czech. Chem. Comm., 36, 816 (1971).
126. W. J. Plieth, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 74, 1042 (1970).
127. W. Lorenz, Z. phys. Chem., 218, 272 (1961); 242, 138 (1969).
128. G. Salie, W. Lorenz, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 68, 197 (1964).
129. W. Lorenz, H. Gaunitz, Coll. Czech. Chem. Comm., 31, 1389 (1966).
130. W. Lorenz, G. Krüger, Z. phys. Chem., N. F., 56, 268 (1967).
131. W. Lorenz, G. Krüger, Z. phys. Chem., 236, 253 (1967).
132. G. Salie, Там же, 239, 411 (1968).
133. W. J. Plieth, K. J. Vetter, Z. phys. Chem., N. F., 61, 282 (1968).
134. W. Lorenz, K. H. Lubert, Z. phys. Chem., 241, 285 (1969).
135. K. J. Vetter, W. J. Plieth, Z. phys. Chem., N. F., 65, 181 (1969).
136. Б. Б. Дамаскин, Электрохимия, 5, 771 (1969).
137. B. M. Grafov, E. V. Pekar, O. A. Petry, J. Electroanal. Chem., 40, 179 (1972).
138. C. W. de Kreuk, M. Sluyters-Rehbach, J. H. Sluyters, Там же, 28, 391 (1970).
139. J. Koryta, Proc. I Intern. Polarogr. Congr. Prague, Přírodovědecké nakladatelství, Prague, v. 1, 1951, p. 798.
140. J. Koryta, Coll. Czech. Chem. Comm., 24, 3057 (1959).
141. A. Г. Стромберг, А. И. Картушинская, Ж. физ. химии, 35, 1058 (1961).
142. A. Г. Стромберг, А. И. Картушинская, Изв. СО АН СССР, 1961, № 11, 88.
143. A. Г. Стромберг, А. И. Картушинская, Теория и практика полярографического анализа, «Штиппица», Кийинев, 1962, стр. 341.
144. A. Г. Стромберг, А. И. Картушинская, Физико-химический анализ, труды юбилейной конф. Изд-во СО АН СССР, Новосибирск, 1963, стр. 315.
145. A. И. Картушинская, А. Г. Стромберг, Ж. неорган. химии, 7, 291 (1962).
146. A. Г. Стромберг, А. И. Картушинская, Ж. физ. химии, 37, 1793 (1963).
147. D. A. Aikens, J. W. Ross, J. Phys. Chem., 65, 1213 (1961).
148. J. J. Ulrich, F. C. Anson, Inorg. Chem., 8, 195 (1969).
149. J. C. Jones, F. C. Anson, Analys. Chem., 8, 195 (1964).
150. A. Haim, J. Am. Chem. Soc., 85, 1016 (1963); 86, 2352 (1964).
151. A. Haim, N. Sutin, Там же, 88, 434 (1966).
152. D. E. Pennington, A. Haim, Inorg. Chem., 5, 1887 (1966).
153. C. Bifano, R. G. Link, J. Am. Chem. Soc., 89, 3945 (1967).
154. J. M. Dechant, J. B. Hunt, Там же, 89, 5988 (1967).
155. J. M. Dechant, J. B. Hunt, Там же, 90, 3695 (1968).
156. A. Adin, J. Doyle, A. G. Sykes, J. Chem. Soc., A1967, 1504.
157. A. G. Sykes, A. Adin, J. Doyle, Electrochim. Acta, 13, 1181 (1968).
158. J. E. Earley, Inorganic Reaction Mechanism, Interscience, N. Y., 1970, p. 243.
159. D. J. Barclay, E. Passeron, F. C. Anson, Inorg. Chem., 9, 1024 (1970).
160. F. C. Anson, R. S. Rodgers, J. Electroanal. Chem., 47, 287 (1973).
161. M. J. Weaver, F. C. Anson, Там же, 58, 81, 95 (1975); 60, 19 (1975).
162. N. Tanaka, E. Itabashi, R. Tamamushi, G. Sato, Bull. Chem. Soc. Japan, 37, 226 (1964).
163. N. Tanaka, A. Yamada, R. Tamamushi, Там же, 37, 1821 (1964).
164. E. Fischerova, O. Dracka, O. Fischer, Coll. Czech. Chem. Comm., 30, 10 (1965).
165. E. Fischerova, Там же, 30, 177 (1965).
166. K. Ogino, N. Tanaka, Bull. Chem. Soc. Japan, 40, 1119 (1967).
167. А. В. Памфилов, А. В. Лопушанская, Т. С. Зуева, Электрохимия, 3, 50 (1967).
168. I. Watanabe, E. Itabashi, S. Ikeda, Inorg. Chem., 7, 1920 (1968).
169. H. Yamaoka, J. Electroanal. Chem., 25, 381 (1970).
170. M. Zielinska-Ignaciuk, Z. Galus, Там же, 50, 41 (1974).
171. C. W. de Kreuk, M. Sluyters-Rehbach, J. H. Sluyters, Там же, 33, 267 (1971).
172. L. Kisova, M. Sluyters-Rehbach, J. H. Sluyters, Там же, 40, 29 (1972).
173. J. J. Lingane, Там же, 7, 94 (1964).
174. B. И. Кравцов, Б. В. Симаков, Вестн. Ленингр. ун-та, № 10, 76 (1964).
175. V. I. Kravtsov, B. V. Simakov, Electrochim. Acta, 9, 1211 (1964).
176. B. И. Кравцов, Б. В. Симаков, Вестн. Ленингр. ун-та, № 10, 761 (1965).
177. B. И. Кравцов, Б. В. Симаков, Электрохимия, 2, 406 (1966).
178. B. И. Кравцов, Б. В. Симаков, Там же, 2, 646 (1966).
179. A. T. Hubbard, F. C. Anson, Analys. Chem., 38, 1887 (1966).
180. Б. В. Симаков, Автореферат канд. дисс., ЛГУ, 1967.
181. W. R. Mason, R. S. Johnson, J. Electroanal. Chem., 14, 345 (1967).
182. J. P. Cushing, A. T. Hubbard, Там же, 23, 183 (1969).
183. A. L. Y. Lau, A. T. Hubbard, Там же, 24, 237 (1970).
184. A. L. Y. Lau, A. T. Hubbard, Там же, 23, 77 (1971).
185. B. И. Кравцов, Б. В. Симаков, Электрохимия, 7, 1069 (1971).
186. B. И. Кравцов, Двойной слой и адсорбция на твердых электронах, III симпозиум, ТГУ, Тарту, 1972, стр. 133.

187. M. V. Vojnović, D. B. Šepa, J. Electroanal. Chem., 31, 413 (1971).
188. H. A. Catherino, J. Phys. Chem., 70, 1338 (1966); 71, 268 (1967).
189. F. Basolo, P. H. Wilks, R. G. Pearson, R. G. Wilkinson, J. Inorg. Nucl. Chem., 6, 161 (1958).
190. H. R. Ellison, F. Basolo, R. G. Pearson, J. Am. Chem. Soc., 83, 3943 (1961).
191. R. D. Dreyer, Kernenergie, 5, 559 (1962).
192. R. Dreyer, I. Dreyer, D. Retting, Z. phys. Chem., 224, 199 (1963).
193. R. Dreyer, I. Dreyer, Z. Chem., 3, 151 (1963).
194. J. K. Beattie, F. Basolo, Inorg. Chem., 6, 2069 (1967).
195. J. K. Beattie, F. Basolo, Там же, 10, 586 (1971).
196. N. Tanaka, G. Sato, R. Tamamushi, Rev. Polarography (Kyoto), 12, 127 (1964).
197. F. C. Anson, Ten-Liang Chang, Inorg. Chem., 5, 2092 (1966).
198. C. C. Young, H. A. Laitinen, Analyt. Chem., 44, 457 (1972).
199. В. И. Кравцов, В. А. Шаблина, Электрохимия, 10, 1410 (1974).
200. В. В. Лосев, А. И. Молодов, Итоги науки, Электрохимия, 8, 25 (1972).
201. Ja. M. Kolotyrkin, Trans. Faraday Soc., 55, 455 (1959).
202. Я. М. Колотыркин, Защита металлов, 3, 131 (1967).
203. Я. М. Колотыркин, Успехи химии, 31, 322 (1962).
204. В. И. Кравцов, Электрохимия, 9, 1702 (1973).
205. C. Furlani, A. Furlani, Ricerca scient., 32 (III-A), 411 (1962).
206. А. И. Молодов, В. В. Лосев, Электрохимия, 1, 149 (1965).
207. А. Г. Стромберг, Л. Н. Попова, Там же, 4, 39 (1968).
208. В. И. Кравцов, М. И. Зеленский, Там же, 2, 1138 (1966).
209. В. И. Кравцов, М. И. Зеленский, Вестн. Ленингр. ун-та, № 22, 127 (1966).
210. K. J. Cathro, D. F. A. Koch, J. Electrochem. Soc., 111, 1416 (1964).
211. J. A. Harrison, J. Thompson, J. Electroanal. Chem., 40, 113 (1972).
212. В. И. Кравцов, И. И. Шерешевская, Электрохимия, 5, 985 (1969).
213. В. И. Кравцов, И. И. Шерешевская, Там же, 7, 618 (1971).
214. Р. К. Астахова, Б. С. Красиков, Вестник Ленингр. ун-та, № 22, 116 (1969).
215. В. И. Кравцов, И. И. Шерешевская, Электрохимия, 7, 99 (1971).
216. T. Heumann, R. Schürmann, Z. Electrochem., 67, 601 (1963).
217. T. Heumann, R. Schürmann, Z. phys. Chem., 226, 193 (1964).
218. Л. Ф. Козин, Т. И. Сапрыкина, Н. В. Грушшина, Кинетика и механизм электродных процессов, Тр. Ин-та органического катализа и электрохимии, Алма-Ата, 7, 15 (1974).
219. D. J. Astley, J. A. Harrison, H. R. Thirsk, Trans. Faraday Soc., 64, 192 (1968).
220. J. A. Harrison, R. P. J. Hill, J. Thompson, J. Electroanal. Chem., 47, 431 (1973).
221. М. И. Зеленский, В. И. Кравцов, Электрохимия, 6, 793 (1970).
222. L. I. Elding, Inorgan. Chim. Acta, 6, 683 (1972).
223. S. I. Woodburn, T. J. Cardwell, R. J. Magee, Recueil trav. chim., 88, 1167 (1969).
224. M. Hirota, S. Fujiwara, J. Inorg. Nucl. Chem., 35, 3883 (1973).
225. D. N. Hume, J. M. Kolthoff, J. Am. Chem. Soc., 71, 867 (1949).
226. A. Vlček, Coll. Czech. Chem. Comm., 22, 948, 1736 (1957).
227. H. Matsuda, Y. Ayabe, Bull. Chem. Soc. Japan, 29, 134 (1956).
228. W. Davison, J. A. Harrison, J. Electroanal. Chem., 36, 399 (1972).
229. А. Г. Стромберг, Ж. физ. химии, 38, 2999 (1964).
230. Л. Н. Попова, А. Г. Стромберг, Электрохимия, 4, 1147 (1968).
231. De Witt A. Payne, A. J. Bard, J. Electrochem. Soc., 119, 1665 (1972).
232. В. И. Кравцов, В. Н. Чамаев, Вестник Ленингр. ун-та, № 16, 92 (1971).
233. K. E. Heusler, R. Knödler, Electrochim. Acta, 18, 855 (1973).
234. J. P. G. Farr, N. A. Hampson, J. Electroanal. Chem., 13, 433 (1967).
235. R. D. Armstrong, M. F. Bell, Там же, 55, 201 (1974).
236. R. de Levie, J. Electrochem. Soc., 118, 185C (1971).
237. R. D. Gillard, J. A. Osborn, G. Wilkinson, J. Chem. Soc., 1965, 4107.
238. В. И. Кравцов, И. И. Шерешевская, Электрохимия, 7, 407, 1677 (1971).
239. R. D. Gillard, B. T. Heaton, D. H. Vaughan, J. Chem. Soc., A1971, 734.
240. В. И. Кравцов, Е. Г. Цвентарный, Н. Ю. Лызлов, Электрохимия, 8, 941 (1972).
241. J. A. Harrison, J. Thompson, J. Electroanal. Chem., 43, 405 (1973).
242. M. D. Archer, M. Spiro, J. Chem. Soc., A, 1970, 68, 73, 78.
243. G. W. O'Dom, R. W. Murray, J. Electroanal. Chem., 16, 327 (1968).
244. F. C. Anson, D. J. Barclay, Anal. Chem., 40, 1791 (1968).
245. M. Caselli, P. Papoff, J. Electroanal. Chem., 23, 41 (1969).
246. Z. Kowalski, F. C. Anson, J. Electrochem. Soc., 116, 1208 (1969).
247. D. J. Barclay, F. C. Anson, J. Electroanal. Chem., 28, 71 (1970).
248. A. M. Bond, J. Electrochem. Soc., 119, 1503 (1972).
249. Р. М. Вишомирскис, Кинетика электроосаждения металлов из комплексных электролитов, «Наука», М., 1969.
250. J. A. Harrison, J. Thompson, Electrochim. Acta, 18, 829 (1973).

251. *M. H. Варгафтик, В. А. Игошин, Я. К. Сыркин*, Изв. АН СССР, сер. хим., 1972, 1426.
252. *R. A. Marcus*, Background Material and Lecture Note for First and Second International Summer School on Quantum Mechanical Aspects of Electrochemistry, Ohrid, Yugoslavia, 1971—1972, p. 72.
253. *T. Saji, T. Yamada, S. Aoyagui*, Bull. Chem. Soc. Japan, 48, 1641 (1975).
254. *T. Saji, S. Aoyagui*, J. Electroanal. Chem., 58, 401 (1975).
255. *T. Saji, S. Aoyagui*, Там же, 60, 1 (1975).
256. *T. Saji, S. Aoyagui*, Там же, 63, 31 (1975).
257. *Г. К. Будников*, Автореферат докт. дисс., КГУ, Казань, 1975.
258. *T. Saji, S. Aoyagui*, J. Electroanal. Chem., 61, 147 (1975).

Ленинградский государственный университет
им. А. А. Жданова, Химфак