

Б. В. ЭРШЛЕР

СТРОЕНИЕ ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ И КИНЕТИКА ЭЛЕКТРОДНЫХ РЕАКЦИЙ¹

Стремление понять детальный молекулярный механизм электродных реакций составляет отличительную черту нового направления в электрохимии, которое получило существенное развитие совсем недавно. Многие успехи были здесь достигнуты после того, как удалось воспользоваться сведениями о строении поверхностного слоя для объяснения законов кинетики электродных реакций. Эти успехи и будут освещены в настоящем сообщении.

Электродные реакции, как известно, протекают в слое, возникающем на границе соприкосновения металла и раствора. Слой этот обладает сложным строением, которое определяется наличием адсорбированных ионов, атомов, а также молекул растворителя. Адсорбция заряженных и полярных частиц на границе металл—раствор приводит к образованию весьма интенсивных электрических полей, в которых градиенты потенциала достигают десятков миллионов вольт на сантиметр. Таким образом, электродные реакции протекают в довольно сложных и своеобразных условиях. Как будет видно из дальнейшего, значение этих условий выяснилось только в результате исследований, проводившихся в последние 15 лет.

Многие электродные реакции протекают медленно, подобно известным медленным химическим реакциям. Примером такой медленной реакции может служить электролитическое выделение H_2 на ртути и других металлах, которое являлось долгое время основным объектом исследования. Для того чтобы при электролизе из ионов H^+ , находящихся в растворе, образовался газообразный водород, необходимо, во-первых, чтобы ионы потеряли свои электрические заряды и превратились в атомы:



Далее, два возникших атома должны соединиться и образовать молекулу



В течение долгого времени считали, что нейтрализация электрического заряда иона, т. е. реакция (1), происходит мгновенно. Медленность же газовой выделения объясняли медленностью реакции (2), т. е. реакции соединения атомов H с образованием H_2 . С этой точки зрения процесс газовой выделения должен подчиняться законам обычной химической кинетики, в частности скорость этого процесса должна быть пропорциональна произведению концентрации реагирующих частиц, т. е., согласно [2], пропорциональна квадрату концентрации атомов водорода на поверхности металла. Хотя эти предсказания химической или рекомбинационной теории не оправдывались на опыте, она свыше четверти века занимала господствующее положение.

¹ Доклад на заседании Отделения химических наук Академии Наук СССР, посвященном 50-летию академика А. Н. Фрумкина, 22/XI 1945 г.

В 1930 г. Фольмер предположил, что медленным может оказаться процесс нейтрализации электрического заряда иона, т. е. реакция [1]. При таком предположении следовало ожидать, что на скорость процесса должны влиять электрические поля, существующие в поверхностном слое. В самом деле, поскольку при реакции (1) электрический заряд переходит из металла на ион, то электрическое поле, благоприятствующее такому переходу, будет ускорять реакцию, а препятствующее — ее замедлять. Эти предположения имели большое значение для развития теорий. Вместе с тем нужно заметить, что новые идеи, в той форме, в какой они были изложены в первой работе Фольмера по перенапряжению [1], во многих отношениях противоречили данным опыта, пожалуй не меньше, чем представления старой химической теории. Достаточно, например, указать, что с точки зрения новых представлений реагирующей частицей является не атом, а ион водорода, и, следовательно, скорость газовой выделения при постоянном потенциале должна быть пропорциональна концентрации ионов водорода, или, по Фольмеру, пропорциональна концентрации кислоты. Однако на опыте скорость газовой выделения совсем не обнаруживала такой зависимости от концентрации кислоты, так как оказалось, что перенапряжение не зависит от последней [2]. Этот факт новая теория была не в состоянии объяснить. В то же время этот факт был совершенно понятен именно в свете старой химической теории, базирующейся на уравнении (2); в самом деле, поскольку в реакцию (2) не входит ион водорода, то естественно, что его концентрация непосредственно не должна оказывать влияния на скорость газовой выделения. По рекомбинационной теории скорость эта должна зависеть только от поверхностной концентрации атомов водорода, а эта концентрация зависит только от величины перенапряжения, а не от состава раствора¹. Отсюда сразу видно, что скорость газовой выделения при данном перенапряжении не должна зависеть от состава раствора, что и согласовалось с результатами опыта. К этому можно еще добавить, что новая теория не могла объяснить и тормозящего влияния нейтральных солей на скорость газовой выделения, которое наблюдалось на опыте [3]. Правда, новая теория давала объяснение зависимости скорости газовой выделения от потенциала, именно она приводила к правильному значению коэффициента b в формуле Тафеля $\eta = a + b \ln i$, где η — перенапряжение и i — плотность тока. Однако, если вспомнить, что совпадение с опытом достигалось здесь путем в известной мере произвольного выбора некоторой постоянной α , с помощью которой определялось $b = \frac{RT}{\alpha F}$, а при другом выборе α совпадение исчезало², то это преимущество новой теории в значительной степени теряет свою силу. Таким образом, преимущества новой разрядной теории перед старыми химическими представлениями в это время были весьма спорными.

Решительный шаг вперед был сделан только после того, как Фрумкин [4] теоретически рассмотрел вопрос об условиях, в которых протекает раз-

¹ Последнее становится очевидным, если вспомнить, что поверхностная концентрация водорода при данном перенапряжении является по химической теории равновесной по отношению к газообразному водороду, который находился бы при давлении $e^{\frac{\eta F}{2RT}}$ атмосфер, где η — «перенапряжение», т. е. разность потенциалов между обратимым водородным электродом в том же растворе и нашим электродом.

² Фольмер [1] вначале считал, что выбор $\alpha = \frac{1}{2}$ в теории замедленного разряда однозначен. Фрумкин [4] на основе термодинамического анализа показал, что величина α в рамках первоначальных представлений теории замедленного разряда может иметь любые значения между 0 и 1, и в последующей статье Фольмер [5] также указал, ссылаясь на Фрумкина, что выбор величины $\alpha = \frac{1}{2}$ действительно был произволен. Уточнение значения постоянной α возможно только на основании более глубокого квантово-механического анализа механизма элементарного акта процесса разряда [24].

ряд иона в поверхностном слое. Для того чтобы облегчить понимание результатов этого рассмотрения, напомним некоторые данные о строении поверхностного слоя.

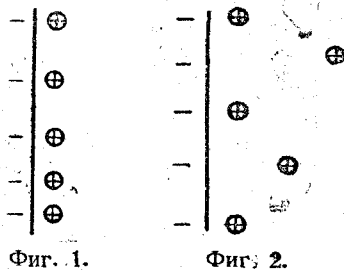
Если на поверхности металла расположены электрические заряды, то они притягивают ионы из раствора, и получается двойной электрический слой, как изображено на фиг. 1. Однако электрическое поле, развиваемое этим слоем, не обрывается на первом слое ионов, прилегающем к металлу, как может показаться при рассмотрении этого рисунка; оно простирается довольно глубоко в раствор. Происходит это потому, что часть ионов под действием теплового движения отрывается от поверхности металла и располагается на некотором расстоянии от нее, как можно видеть на рис. 2. При этом получается как бы ионное облако с размытым краем, уходящим в раствор. Зависимость свойств этого облака от концентрации раствора, валентности ионов и других факторов известна из теории ионного двойного слоя, развитой в работах Гуи, Чапмана и Штерна.

Можно думать, что при реакции (I) разряжаться могут только те ионы, которые непосредственно прилегают к металлу, т. е. расположены так, как изображено на фиг. 1. Ионы, расположенные более далеко, находятся уже вне сферы реакции. Из этого сразу видно, что на скорость разряда влияет не все электрическое поле, а только та его часть, которая расположена в сфере реакции, т. е. между металлом и первым слоем ионов; остальная же часть поля, расположенная в растворе, оказывается неэффективной.

Количественный расчет на основе этих совершенно естественных предположений, связан, однако, с трудностями. В частности при этих предположениях скорость реакции оказывается зависящей не от концентрации ионов водорода в глубине раствора, которая нам фактически известна, а от их концентрации в первом слое, которую мы не знаем. Фрумкин [4] удалось преодолеть эти трудности и построить количественную теорию, объясняющую все факты, которые были известны об электролитическом выделении H_2 на ртути в свое время и которые удалось собрать к настоящему моменту в результате многочисленных экспериментальных работ. Здесь мы рассмотрим качественно только важнейшие моменты, выяснившиеся в свете разрядной теории Фольмера—Фрумкина.

Прежде всего стало понятно отсутствие такого влияния концентрации кислоты на газовыделение, которое вытекало из первоначальной теории замедленного разряда. При увеличении концентрации кислоты происходит сжатие ионного облака у поверхности электрода и, как показывает строгая количественная теория, в результате этого получается, что хотя концентрация ионов водорода в глубине раствора растет при увеличении концентрации кислоты, но в первом слое концентрация H^+ остается постоянной. Таким образом, простой пропорциональности между объемной концентрацией кислоты и скоростью газовыделения не должно быть. Более подробный расчет показывает, что в случае слабых растворов должна наблюдаться независимость перенапряжения от концентрации, как это и имеет место на опыте.

Так же понятным стало затруднение газовыделения в присутствии нейтральных солей, которое, грубо говоря, вызывается тем, что ионы водорода вытесняются из первого слоя катионами добавляемой соли и, следовательно, разряд замедляется вследствие уменьшения концентрации ионов в первом слое. Из новой теории сразу вытекли и те условия, при соблюдении которых скорость газовыделения, должна была бы зависеть от концентрации кислоты именно так, как того требовала первоначальная теория Фольмера для любого случая. Действительно, такая зависимость будет наблюдаться в том случае, когда концентрация ионов водорода в пер-



Фиг. 1.

Фиг. 2.

вом слое будет равна их концентрации в глубине раствора, а это должно иметь место, если ионное облако станет совершенно плоским. Действительно, если сжать ионное облако у поверхности электрода, проводя опыт в концентрированном растворе соли, то скорость газовой выделения оказывается зависящей от концентрации кислоты именно так, как того требует теория. Здесь интересно указать на следующее. Неэффективная для разряда часть слоя, расположенная в глубине раствора, эквивалентна известному из коллоидной химии ζ -потенциалу. Фрумкин показал [4], что эта величина, как следует из развитой им теории, может быть непосредственно измерена при исследовании электролитического выделения водорода. В самом деле, если добавить к раствору, в котором на ртутном катоде с постоянной скоростью выделяется водород, нейтральную соль, то ионное облако сожмется и станет плоским, как на фиг. 1. От этого сжатия облака исчезнет та часть скачка потенциала, которая была не эффективна для разряда, т. е. ζ -потенциал, и в результате этого, как показывает количественная теория, потенциал катода сдвинется как раз на величину, равную исчезнувшей части скачка потенциала³. Таким образом сдвиг потенциала катода, через который пропускают ток постоянной силы, наблюдаемый при добавлении к раствору нейтральной соли, дает нам величину ζ -потенциала. Это дало возможность объединить результаты электрохимических и коллоидно-химических измерений. Эти идеи были использованы затем в работе Левиной и Заринского [6] для определения величин ζ -потенциалов на ртути и дальнейшее развитие они получили в работах Ворсиной и Фрумкина [6a].

Многочисленные результаты, достигнутые при исследовании электролитического выделения H_2 на ртути в свете теории Фольмера — Фрумкина [8—9] за последние 15 лет окончательно доказали для случая ртути правильность разрядной теории [7]. При этом основной неопровержимый довод в пользу этой теории по существу состоит в том, что все факторы, влияющие на строение электрического поля в поверхностном слое и на состав слоя, одновременно оказывают решающее влияние и на газовыделение. Это, действительно, допускает только однозначное толкование, так как очевидно, что электрическое поле не может оказать существенного влияния на реакцию (2), т. е. на реакцию между не заряженными частицами. Поэтому довольно разнообразные явления, которые обнаруживаются при изучении влияния состава раствора на газовыделение, совершенно не объяснимы с точки зрения рекомбинационной теории; эти же факты, естественно, и при том большей частью количественно предсказываются разрядной теорией.

Теперь отметим существенное расширение экспериментальной базы теории, которого удалось достигнуть в последнее время. Дело в том, что основная реакция, постулируемая разрядной теорией, т. е. реакция (1), в действительности до совсем недавнего времени не была реализована в чистом виде. На опыте всегда измерялась не скорость разряда, а скорость газовой выделения, т. е. скорость сложной реакции, в которой самый акт разряда (1) является только составной частью. С помощью убедительных доводов, которые частично здесь приводились, правда, доказывалось, что скорость газовой выделения и есть скорость разряда ионов, но все же сами измерения оставались косвенными.

Однако сравнительно недавно Фрумкину и его сотрудникам [10] удалось экспериментально исследовать реакцию (1). В этих опытах после разряда ионов и превращения их в атомы процесс вообще обрывался, т. е. возможность дальнейшей реакции между атомами с образованием молекул исключалась. Здесь удалось, таким образом, непосредственно измерить скорость реакции (1). Ввиду большого значения этих результатов для теории мы

³ При условии, что сила тока, идущего через катод, будет поддерживаться постоянной.

осветим их несколько подробнее. Метод прямого измерения скорости разряда ионов применим к металлам, хорошо адсорбирующим водород, например к платине. Как известно, водород, адсорбированный на Pt, находится на ней в виде отдельных атомов. Образование атомного слоя водорода на Pt можно осуществить и электрохимическим путем, — например, погрузить Pt в раствор и, пропуская ток, вызвать на ней разряд ионов водорода. При этом можно выбрать потенциал электрода таким образом, что процесс образования молекулярного водорода еще будет невозможен. Тогда ионы разряжаясь и превратясь в атомы, останутся на металле в виде адсорбированного атомного слоя. Измеряя в таких условиях скорость образования на Pt атомного слоя, мы измерим скорость разряда ионов на ней.

Такое измерение было осуществлено с помощью переменного тока. Довольно простые соображения показывают, что в переменном токе электрод с адсорбированным слоем атомов H должен вести себя аналогично электрическому конденсатору. Это действительно и наблюдается на опыте, причем аналогия между электродом и конденсатором заходит очень далеко. Например, при пропускании через электрод переменного тока на электроде возникают колебания потенциала, сдвинутые по фазе от колебаний вызвавшего их переменного тока, как это происходит и в случае обычного конденсатора. Точно так же сила тока, идущего через электрод, при прочих равных условиях возрастает с частотой тока, как это наблюдается и для конденсатора, но тут обнаруживается важное различие. Дело в том, что переменный ток переносится через границу Pt—раствор разряжающимися ионами⁴, а скорость разряда ионов ограничена. Поэтому при повышении частоты сила тока, идущего через электрод, не может возрастать безгранично, как в случае настоящего конденсатора, а будет возрастать только до некоторого предела, лимитируемого скоростью разряда ионов. После достижения этой предельной силы тока дальнейшее повышение частоты уже не будет повышать силу тока. Эта предельная сила переменного тока, не возрастающая дальше с частотой, и равняется непосредственно интересующей нас скорости разряда ионов, выраженной в электрических единицах.

Долину и мне, действительно, удалось обнаружить существование таких предельных токов [10]. Тем самым впервые удалось не только доказать, что ионы водорода могут разряжаться с ограниченной скоростью, но и непосредственно измерить эту скорость. Это дало возможность в прямом опыте проверить утверждения разрядной теории о том, что скорость реакции (1) должна зависеть от концентрации ионов водорода и от силы электрического поля. В ряде случаев измерения эти позволили обнаружить удовлетворительное согласие с теорией.

Таким образом, в этих опытах чисто электрохимическая кинетика стала впервые объектом прямого исследования; при этом вопрос о природе процесса газовой выделения на Pt вначале здесь не ставился. В дальнейшем удалось выяснить [11], что перенапряжение на Pt, повидимому, связано именно с медленностью разряда H⁺-иона. Это вытекало из того, что наблюдался чрезвычайно далеко идущий параллелизм между влиянием различных факторов на скорость разряда ионов, определяемую новым независимым методом, и влиянием тех же факторов на газовыделение. Опуская многочисленные примеры такого параллелизма, укажу только на один разительный пример, который наблюдался при исследовании скорости разряда иона тяжелого водорода в работе Розенталь и Долина [12]. Среди других результатов этой работы, между прочим, выяснилось, что ион дейтерия разряжается в 2—3 раза медленнее иона легкого водорода; одновременно оказалось, что электролитическое выделение дейтерия происходит тоже в 2—3 раза медленнее, чем электролитическое выделение обычного водорода. Соблю-

⁴ Здесь мы пренебрегаем той долей тока, которая расходуется на зарядку двойного слоя и которая мала и легко может быть учтена.

дение такого же параллелизма между скоростью разряда и скоростью газовой выделения в ряде других случаев заставляет с большой уверенностью считать, что медленность газовой выделения на Pt, как и на ртути, вызывается медленностью процесса разрядов ионов.

В дальнейшем целый ряд работ показал, что замедленный разряд ионов вообще оказывается довольно распространенным явлением. Среди работ советских исследователей здесь можно назвать работу Фрумкина и Аладжаловой [13], где замедленный разряд H^+ был обнаружен на Pd; в работах Ванюковой и Кабанова [14], Иофа и Кабанова [15], Левиной и Луковцева [16], Лёграна и Левиной [16a] замедленный разряд ионов водорода удалось обнаружить на свинце и никеле. В работах Есина и его учеников [17, 18], а также в работах Ройтера и его сотрудников удалось обнаружить замедленный разряд уже не ионов H , а металлических ионов Hg , Sn , Zn и, по видимому, меди. Следует отметить последние исследования Иофа и Фрумкина [19] по перенапряжению на ртути в концентрированных растворах кислот, где еще раз по-новому четко выступило особое влияние строения электрического поля на газовойделение.

Значительные успехи были достигнуты при выяснении механизма особого типа электродных процессов, именно процессов растворения металлов в кислотах. Монопольное положение здесь долгое время занимала теория локальных элементов, согласно которой растворение металла вообще не могло происходить при отсутствии на его поверхности инородных включений или особого типа неоднородностей. Новая идея, внесенная в эту область исследования Фрумкиным [20], сводилась к тому, что газовойделение на растворяющемся металле предлагалось рассматривать как процесс, подчиняющийся обычным закономерностям, установленным при изучении перенапряжения водорода, т. е. как процесс, однозначно определяемый потенциалом металла и состава раствора. Впоследствии эти идеи развивались особенно в работе Вагнера и Трауде [20]. На их основе удалось сделать ряд новых количественных предсказаний о свойствах процесса растворения металлов в кислотах, причем в дальнейшем эти предсказания успешно выдержали экспериментальную проверку в работах Колотыркина и Фрумкина [21]. С другой стороны, в самую теорию локальных элементов был сделан ценный вклад, поскольку в работе Левича и Фрумкина [22] удалось впервые математически рассчитать сопротивление локального элемента и, сопоставив результаты этой обработки с опытом, разграничить те случаи, в которых теория эта сохраняет свою силу и должна быть использована для описания кинетики электродных реакций, и случаи, когда положения этой теории должны быть заменены новыми представлениями.

Остановимся еще на одном примере электродной реакции, где была обнаружена существенная роль акта разряда для кинетики. Случай этот интересен тем, что он связан с одной из важнейших проблем электрохимии — проблемой пассивности металлов. Именно при исследовании механизма анодного растворения Pt в растворах хлоридов [23] выяснилось, что растворению атома платины предшествует разряд на этом атоме иона хлора, причем разряд хлора происходит замедленно. В результате такого разряда Cl^- образуется комплекс $Pt-Cl$, и связь атома Pt с решеткой металла ослабевает, что и создает благоприятные условия для его растворения. Таким образом, скорость растворения Pt оказалась зависящей от скорости разряда иона, и мы имеем здесь еще один пример электродной реакции, скорость которой определяется замедленным разрядом, в данном случае отрицательного иона хлора. Однако гораздо более интересные наблюдения были сделаны при изучении пассивирующего действия кислорода на процесс растворения Pt.

Давно известно, что многие металлы под действием кислорода легко теряют свою способность растворяться и переходят в так называемое пассивное состояние. Уже Фарадей объяснял это пассивирующее действие кислорода образованием слоя окисла, препятствующего дальнейшему

растворению. Ряд работ, среди которых видное место занимают работы нашего русского ученого акад. В. А. Кистяковского, подтвердили правильность гениальной догадки Фарадея. Однако не всегда было ясно, в чем заключается механизм пассивирующего действия кислорода. Иногда здесь, очевидно, имело место образование изолирующего защитного слоя окиси. С другой стороны, уже давно наблюдались случаи, когда пассивирующее действие кислорода нельзя было истолковать таким простым путем. В этих случаях такие видные электрохимики, как Леблан и Смит, пытались объяснить пассивацию металлов, вводя представление о некотором тормозящем каталитическом действии кислорода на процесс растворения, причем механизм этого каталитического торможения не уточнялся.

В описываемых опытах обнаружилось, что скорость растворения платины замедляется в десятки раз, когда на ее поверхности накапливается совершенно незначительное количество атомов кислорода, которые располагаются на поверхности на больших расстояниях друг от друга. В этом случае никакой изолирующей защитной пленки, затрудняющей растворение, вообще не образуется; скорее создается впечатление, что каждый атом кислорода затрудняет растворение металла не только на том участке, где он непосредственно расположен, но и на значительной части остальной поверхности. В дальнейшем удалось объяснить тормозящее действие кислорода в этом случае, исходя из дипольного характера связи адсорбированных атомов кислорода с металлом. Именно в комплексе атом кислорода — металл, кислород, как было установлено в независимых исследованиях, заряжен отрицательно, а металл положительно, поэтому накопление на поверхности даже незначительного количества отдельных атомов кислорода приводит к образованию нового двойного электрического слоя, на этот раз не ионного, а атомного. Возникновение электрического поля этого атомного двойного слоя, оказывается, должно затруднять разряд иона хлора, а следовательно, и тормозить растворение. Мы имеем здесь, следовательно, именно каталитическое торможение растворения под влиянием кислорода, причем механизм этого каталитического действия оказывается электрохимическим.

Для теории электрохимической кинетики большой интерес представляет вопрос о механизме влияния электрического поля на скорость разряда ионов. В этом вопросе пока еще нет достаточной ясности. Отметим только, что наиболее принятое сейчас толкование этого механизма было развито в работе Поляни [24]. При этом Поляни исходил из представлений, которые были, как он указывает, весьма близки или даже аналогичны тем, какие были высказаны А. Фрумкиным [25] по вопросу о связи между константой диссоциации кислот и их каталитической активностью. Фрумкин в этой работе вскрыл глубокую аналогию, которая существует между влиянием электрического поля на разряд ионов и тем влиянием, которое оказывает сродство аниона кислоты к протону на скорость присоединения протона к аниону.

Стоит еще упомянуть, что последнее десятилетие, которое принесло такие неоспоримые успехи для разрядной теории, принесло также некоторые успехи для более старой химической или рекомбинационной теории, поскольку удалось обнаружить отдельные случаи электродных реакций, в которых весьма отчетливо выступает наличие затрудненной рекомбинации, а иногда и затрудненной диффузии. Так, в работе Аладжаловой и Фрумкина [13] по перенапряжению на палладии было показано, что здесь наряду с замедленным разрядом ионов водорода совершенно отчетливо наблюдается и торможение на другой стадии процесса, именно на диффузионной. Замедленная рекомбинация обнаруживается в случае платины [11]: на поверхности Pt доказано наличие участков с замедленной рекомбинацией. Эти участки не влияют существенно на механизм газовой выделения на Pt, так как в основном процесс газовой выделения совершается на участках с замедленным разрядом. Кроме того, получены отдельные указания на наличие сложных комбинированных механизмов, в которых акт разряда и последую-

щие химические превращения связаны между собой столь тесно, что самая постановка вопроса о разделении процесса на электрохимическую и химическую стадию делается затруднительной.

Упомянем еще успехи, достигнутые в работах Левича [26] для целой группы электродных реакций, медленность которых обусловлена затруднениями в процессах диффузии продуктов реакции в глубь раствора. Изложение этих результатов выходит, однако, за рамки настоящего сообщения.

В заключение необходимо подчеркнуть общее значение того прогресса, который был достигнут в последние годы в области кинетики электродных реакций. Весь комплекс идей и фактов, которые весьма схематически были изложены выше, позволил перебросить прочный мост между двумя областями электрохимии, которые долгое время не были связаны между собой, именно между областью, где исследовалось строение поверхностного слоя, и между областью, где исследовалась кинетика электродных реакций. Такое объединение этих самостоятельных частей электрохимии в научное целое чрезвычайно углубило и расширило наши сведения в обеих областях. В частности, двойной электрический слой, который в течение длительного периода развития электрохимии привлекался только для толкования наличия электродных равновесий в духе термодинамической теории Нернста, в результате этих успехов занял в ряде случаев прочное место в наших представлениях о природе таких жизненных для теории и для техники процессов, как газовыделение, растворение металлов в кислоте, коррозия и пассивность металлов. Таким образом, эти успехи к настоящему времени представляют уже существенный этап в развитии электрохимической теории и, более того, они составляют основу нового, современного направления в электрохимии. В развитии этого нового направления выдающуюся роль сыграли идеи акад. А. К. Фрумкина, а также работы многих советских электрохимиков.

ЛИТЕРАТУРА

1. Volmer, Z. phys. Chem., A, 150, 209 (1930).
2. Bowden, Trans. Far. Soc. 24, 473 (1928).
3. Негасуменко и Шлендук, Z. phys. Chem., A 149, 123 (1930).
4. Фрумкин, Z. phys. Chem. 164, 122 (1933).
5. Volmer, Z. phys. Chem. 166, 80 (1933).
6. Левина и Заринский, ЖФХ 9, 621 (1937).
- 6а. Ворсина и Фрумкин, ДАН 24, 918 (1939).
7. Фрумкин, Acta Phys. Chim. URSS 18, 23 (1943).
8. Иофа и др., ЖФХ 13, 1105 (1939).
9. Левина и Зильберфарб, Acta Phys. Chim. URSS 4, 277 (1936); Кабанов, ЖФХ 8, 486 (1936).
10. Долин и Эршлер, ЖФХ 14, 386 (1940).
11. Долин, Эршлер, Фрумкин, *ibid.* 14, 907, 916 (1940).
12. Розенталь, Долин, Эршлер, *ibid.* 18, 601 (1946).
13. Аладжалова, Фрумкин, *ibid.* 18, 493 (1944).
14. Ванюкова, Кабанов, *ibid.* 14, 1620 (1940).
15. Кабанов и др. *ibid.* 13, 341 (1939).
16. Луковцев, Левина, Фрумкин, *ibid.* 13, 916 (1939).
- 16а. Легран и Левина, *ibid.* 14, 211 (1940).
17. Лошкарев, Есин, Сотникова, Журн. общей химии 9, 1412 (1939).
18. Есин, Алифанова, *ibid.* 7, 2030 (1937); Ройтер и др. ЖФХ, 13, 605 (1939); 14, 1074 (1940).
19. Иофа, Фрумкин, Журн. физ. хим. 18, 268 (1944).
20. Фрумкин, Z. phys. Chem. (A) 160, 116 (1932); Труды 2-й конференции по коррозии металлов, 1, 5 (1940); Wagner, Traude, Z. Elektrochem. 44, 391 (1938).
21. Колотыркин, Фрумкин, ЖФХ 15, 346 (1941); Колотыркин, Фрумкин, ДАН 33, 445, 450 (1941).
22. Левич и Фрумкин, Acta Phys. Chim. 18, 335 (1943).
23. Эршлер, ДАН 37, 258, 262 (1942).
24. Horinti и Polanyi, Acta Phys. Chim. USSR 2, (505).
25. Фрумкин, Z. Phys. Chem. 100, 116 (1932).
26. Левич, ЖФХ 18, 335 (1944).