

ДУФФУЗИОННАЯ КИНЕТИКА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

В. Г. Левич

Основными стадиями всякого электрохимического превращения являются стадия подачи реагентов (ионов или молекул) к поверхности электрода и стадия собственно-электрохимической реакции*. Суммарная скорость процесса определяется скоростью более медленной стадии.

Основной интерес для электрохимии представляет, очевидно, вторая, чисто электрохимическая стадия. Процесс переноса ионов к электроду играет в электрохимическом процессе как бы роль побочного процесса, мало зависящего от природы ионов и обусловленного процессами, не имеющими электрохимического характера. Однако в большинстве практически важных случаев электрохимический процесс на электроде идет с очень большой скоростью, и количество прореагировавших в единицу времени ионов определяется количеством ионов, достигающих поверхности электрода, т. е. первой стадией процесса. Даже в случае замедленных электрохимических реакций скорость первой стадии часто оказывается сравнимой со скоростью электрохимического превращения. В этом случае для нахождения истинной скорости электрохимического превращения из суммарной скорости процесса необходимо исключить скорость переноса ионов к электроду. Естественно поэтому, что изучение кинетики электрохимических реакций началось с изучения процесса переноса ионов к электроду через жидкий раствор. Режим электрохимической реакции, при котором скорость процесса переноса ионов к электроду мала или сравнима со скоростью электрохимической реакции, носит название концентрационной поляризации. Причиной этого, как нам кажется, весьма неудачного названия, послужило то обстоятельство, что если скорость собственно электрохимического процесса велика или во всяком случае сравнима со скоростью переноса реагентов, вблизи электрода происходит изменение их концентрации по сравнению с концентрацией в толще раствора. Например, в случае разряда ионов концентрация ионов вблизи электрода оказывается уменьшенной быстрой реакцией разряда, если только скорость подачи их к электроду меньше, чем скорость разряда**.

С теоретической точки зрения проблема концентрационной поляризации весьма близка к общей проблеме о переносе реагентов к поверхности реакции в случае любой гетерогенной реакции в растворе, хотя явления, протекающие с участием ионов, обладают своими специфическими особенностями, которые будут указаны ниже.

* Заметим, что механизм удаления продуктов реакции сходен с механизмом подачи, так что в дальнейшем мы будем объединять оба эти процесса терминном перенос.

** Подчеркнем, что термин «вблизи» нужно понимать в макроскопическом смысле слова, т. е. на границе нейтральный раствор — двойной слой.

Основоположником современной теории гетерогенных реакций в растворах следует считать А. Н. Шукарева [1], который впервые установил, что скорость растворения твердых тел в жидкостях пропорциональна разности концентраций между насыщенным раствором и данным раствором и площади, на которой происходит процесс растворения. Дальнейшее развитие взглядов А. Н. Шукарева было дано в работах Бруннера [2], Нойеса и Уитнея [3] и особенно Нернста [4], а затем в многочисленных экспериментальных исследованиях ряда авторов [5, 6].

Экспериментально было установлено, что в тех случаях, когда перенос ионов к поверхности электрода представляет медленную определяющую стадию процесса, скорость процесса выражается уравнением

$$j = De \frac{c_1 - c_0}{\delta}, \quad (1)$$

где j — плотность тока, D — коэффициент диффузии, e — заряд иона, переносящего ток, c_1 и c_0 — концентрация в глубине раствора и вблизи электрода. Последняя зависит от потенциала электрода и при увеличении приложенной разности потенциалов стремится к нулю. В этом случае плотность тока достигает наибольшего значения, именуемого предельным током:

$$j_{\text{пред.}} = \frac{Dec_1}{\delta}. \quad (1')$$

Формулы (1) и (1') по форме совпадают с выражением для диффузионного потока в неподвижной среде, в которой на расстоянии δ имеется разность концентраций $c_1 - c_0$. В случае неподвижного раствора δ равно расстоянию между электродами. В этом случае смысл величины δ вполне ясен — δ представляет размер той области, которую должны продиффундировать ионы для того, чтобы они могли достигнуть электрода, на котором происходит их разряд. По этой причине величину δ называют толщиной диффузионного слоя Нернста.

На практике трудно добиться полной неподвижности раствора в пространстве между электродами. Кроме того, полная неподвижность раствора практически невыгодна в том смысле, что молекулярная диффузия в жидкости представляет чрезвычайно медленный процесс и плотность тока $j_{\text{пред}}$ весьма мала. Поэтому, как правило, электрохимические реакции протекают в условиях размешивания раствора, которое осуществляется искусственно (вынужденная конвекция) или возникает самопроизвольно (естественная конвекция) вследствие появления в процессе прохождения тока неравномерного распределения плотности раствора в пространстве между электродами. В размешиваемом растворе величина δ оказывается во много раз меньше, а диффузионный ток соответственно больше, чем в неподвижном. Однако самый характер выражения для диффузионного тока остается таким же, как и в неподвижной среде. Толщина диффузионного слоя может быть найдена на опыте согласно (1') из измеренной величины предельного тока. Многочисленные измерения показали, что по порядку величины толщины диффузионных слоев колеблются в пределах 10^{-2} — 10^{-5} см. Значение δ зависит от ряда факторов, важнейшим из которых является скорость движения жидкости. Экспериментальные данные по зависимости δ от скорости течения U весьма противоречивы. Толщина δ зависит от скорости U по закону $\delta = \frac{\text{const}}{U^n}$, где значение показателя степени n оказывается различным у разных экспериментаторов. Для n предлагались практически все значения между 0,5 и 1.

Хотя в свое время теория Нернста была полезной рабочей гипотезой, сейчас она должна быть признана безусловно неудовлетворительной.

В этой теории, по крайней мере в обычной ее формулировке, содержится прежде всего явно недопустимое предположение о неподвижности жидкости в пределах диффузионного слоя, противоречащее экспериментальным данным по течению жидкости вблизи твердых поверхностей (движение жидкости наблюдалось экспериментально вплоть до расстояний порядка 10^{-6} — 10^{-7} см).

Далее, теория не дает возможности делать какие-либо количественные предсказания и не дает даже качественных указаний о зависимости δ от режима размешивания.

Неудовлетворительность теории Нернста побудила Эйкена [7] отказаться от представлений о диффузионном слое и сделать попытку построения строгой гидродинамической теории переноса вещества в движущемся растворе.

Однако Эйкеном не была развита общая теория переноса вещества в жидкости, а допущенная им ошибка [8] при написании исходного уравнения делает его результаты неприменимыми в практически встречающихся случаях размешивания.

Д. А. Франк-Каменецкий [9] и А. Я. Бубен первые указали на целесообразность применения методов подобия и аналогий с теплопередачей для исследования диффузии в растворах. Ими были применены законы подобия к процессам растворения. Хотя методы подобия имеют большое значение и использование их весьма целесообразно, более ясный разбор механизма процесса возможен только на основе точных решений уравнений диффузии с учетом всех особенностей электрохимических процессов.

Нашей задачей является изучение движения ионов в размешиваемой жидкости.

В самой общей форме нами было показано [8], что влияние электрического поля на движение ионов (миграция) может быть учтено путем введения эффективного коэффициента диффузии таким же образом, как это делается в неподвижной среде.

Поэтому решение задачи о переносе ионов в размешиваемом растворе распадается на две части — решение уравнений конвективной диффузии и нахождения распределения концентрации в растворе и последующее нахождение распределения потенциала.

Уравнение конвективной диффузии к поверхности твердого тела имеет вид

$$V_x \frac{\partial c}{\partial x} + V_y \frac{\partial c}{\partial y} = D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} \right), \quad (2)$$

где c — концентрация и D — эффективный коэффициент диффузии; координата x отсчитывается вдоль поверхности, y — перпендикулярно к ней.

Левая часть выражает конвективный перенос вещества движущейся жидкости, правая часть — обычную диффузию.

Граничными условиями задачи служат следующие условия: вдали от электрода, в толще раствора концентрация должна иметь постоянное значение $c = c_l$. У поверхности электрода граничные условия могут иметь различный вид.

В простейшем случае постоянного потенциала концентрация на поверхности электрода должна иметь постоянное значение $c = c_0$. В частности при режиме предельного тока на поверхности электрода $c = 0$.

Если сравнить уравнение [2] с уравнениями движения вязкой жидкости, то можно показать, что они являются подобными друг другу, только вместо неизвестных компонент скорости в уравнениях движения, в уравнении переноса стоит неизвестная концентрация c , а вместо вязкости — коэффициент диффузии. Поэтому к уравнению (2) нужно применить такие же методы решения, какие применяются в гидродинамике и теории теплопередачи к уравнениям Навье — Стокса и конвективной теплопроводности соответственно.

Отношение обоих членов в (2) друг к другу по порядку будет

$$Pe \sim \frac{U \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)}{D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \right)} \sim \frac{Ul}{D}, \quad (3)$$

Это безразмерное отношение носит название числа Пекле. Оно соответствует числу Рейнольдса $Re = \frac{Ul}{\nu}$, где ν кинематическая вязкость, для течения жидкости и в зависимости от того, велико число Пекле по сравнению с единицей или мало, получается тот или иной режим переноса вещества. В первом случае молекулярной диффузией можно пренебречь по сравнению с конвективным переносом вещества, во втором случае, наоборот, молекулярная диффузия является доминирующим процессом.

Сравнивая число Пекле с числом Рейнольдса, мы получаем безразмерное число, называемое числом Прандтля:

$$\frac{Pe}{Re} = \frac{\nu}{D} = Pr. \quad (4)$$

При диффузии в жидкостях число Прандтля всегда велико по сравнению с единицей и для воды составляет обычно величину порядка 10^3 . В газах, напротив, число Прандтля имеет порядок единицы.

Благодаря малости коэффициента диффузии число Пекле достигает больших значений уже при самых малых значениях скорости, даже тогда, когда соответствующее число Рейнольдса еще мало по сравнению с единицей. Поэтому молекулярной диффузией в жидкостях практически всегда можно пренебречь по сравнению с конвективным переносом вещества.

При больших числах Пекле к конвективной диффузии можно применить рассуждения, совершенно аналогичные тем, которые применяются в гидродинамике при рассмотрении обтекания тела жидкостью при больших числах Рейнольдса. Именно, если число Пекле велико по сравнению с единицей, член с молекулярной диффузией в уравнении (2) можно выпустить и решением его служит $c = \text{const} = c_0$.

Таким образом, концентрация вещества во всем объеме раствора постоянна. Однако это решение не может иметь места на поверхности реакции, где должно выполняться условие $c = c_0$ (или $c = 0$). Поэтому вблизи поверхности реакции должен существовать тонкий слой жидкости, в котором происходит быстрое изменение концентрации. В этом слое производные от концентрации по координатам очень велики и благодаря этому правая часть уравнения (2), выражающая молекулярную диффузию, сравнивается с левой частью этого уравнения несмотря на малость коэффициента диффузии.

Таким образом, при больших числах Пекле всю жидкость можно разбить на две части, подобно тому, как это делается при больших числах Рейнольдса: область постоянной концентрации вдали от поверхности

реакции и область быстрого изменения концентрации непосредственно вблизи этой поверхности. Последняя весьма тонкая область жидкости аналогична прандтлевскому пограничному слою: в прандтлевском пограничном слое играет роль вязкость жидкости, не проявляющаяся в основном объеме течения; в слое жидкости, прилегающем к поверхности реакции, проявляется молекулярная диффузия, не играющая роли в основном объеме жидкости. Поэтому этот слой мы будем именовать диффузионным пограничным слоем.

Введение понятия о диффузионном пограничном слое является, очевидно, обобщением и уточнением понятия о слое Нернста. Однако существенное различие между обоими понятиями состоит в том, что скорость течения жидкости в диффузионном пограничном слое отнюдь не предполагается равной нулю. Наоборот, здесь диффузионный и конвективный потоки вещества имеют один и тот же порядок величины. Диффузионный пограничный слой является аналогом теплового пограничного слоя в теории теплопередачи в жидкостях. Однако между ними имеется существенное количественное различие — диффузионный пограничный слой оказывается в несколько раз тоньше теплового и поэтому другие его свойства (например, пространственное распределение вещества) отличаются от аналогичных свойств теплового пограничного слоя.

Несколько ниже мы еще вернемся к вопросу о границах применимости понятия о диффузионном пограничном слое.

Нами была развита качественная, основанная на соображениях размерности теория пограничного слоя при произвольной форме электрода и проведены количественные расчеты диффузионных токов и распределения потенциала для ряда простых с геометрической стороны случаев обтекания.

Мы приведем здесь лишь краткую сводку основных полученных нами результатов.

Нами было найдено точное решение уравнений конвективной диффузии ионов к электроду, представляющему большой диск, вращающийся вокруг оси, проходящей через его центр.

Оказалось, что для плотности тока, текущего на электрод, можно написать интерполяционное выражение, совпадающее с обычным выражением нернстовской теории, причем для толщины диффузионного слоя получается выражение: $\delta = 1,62 \left(\frac{D}{\nu}\right)^{1/3} \left(\frac{\nu}{\omega}\right)^{1/2}$, где ω — угловая скорость вращения электрода и D — коэффициент диффузии токопроводящего иона при наличии избытка нейтральных ионов или эффективный коэффициент диффузии электролита.

Ток, текущий на единицу поверхности диска, равен

$$j = \frac{DFe(c_1 - c_0)}{1,62 \left(\frac{D}{\nu}\right)^{\frac{1}{3}} \left(\frac{\nu}{\omega}\right)^{\frac{1}{2}}} \quad (5)$$

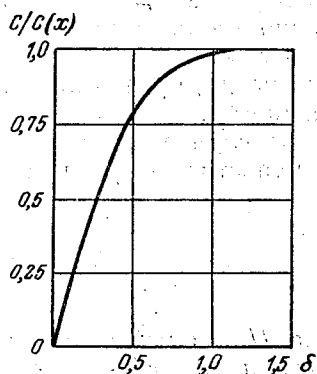


Рис. 1. Зависимость концентрации раствора от расстояния от диска

На рис. 1 изображена зависимость концентрации раствора от расстояния до диска (в единицах δ). Мы видим, что основное изменение концентрации происходит на протяжении толщины δ , так что δ представляет толщину диффузионного пограничного слоя. Сравнивая δ с толщиной δ_0 — гидродинамического пограничного слоя, в котором происходит основное увлечение жидкости вращающимся диском, можно показать, что она равна, с точностью до фактора порядка единицы, толщине слоя увлечения, деленной на $\left(\frac{D}{\nu}\right)^{1/2}$, т. е. на число Прандтля Pr в степени $\frac{1}{3}$.

Скорость течения жидкости на границе диффузионного пограничного слоя равна примерно 10% от полной скорости течения жидкости и постепенно уменьшается до нуля на твердой поверхности.

Вторым случаем, подробно нами исследованным, является случай электрода, представляющего пластинку, обтекаемую ламинарным потоком жидкости.

В случае режима предельного тока, когда концентрация ионов на поверхности электрода равна нулю, плотность предельного тока на электрод

$$j = 0,33DFec_0 \left(\frac{D}{\nu}\right)^{-\frac{1}{3}} b \left(\frac{U}{\nu x}\right)^{\frac{1}{2}}, \quad (6)$$

где U — скорость течения электролита, b — поперечные размеры пластинки и x — координата вдоль пластинки, отсчитываемая от края пластинки. При этом толщина диффузионного слоя

$$\delta' \approx 3 \left(\frac{D}{\nu}\right)^{\frac{1}{3}} \left(\frac{\nu x}{U}\right)^{\frac{1}{2}}.$$

В случае пластинки толщина диффузионного пограничного слоя оказывается пропорциональной корню из расстояния от края пластинки и обратно пропорциональной корню из скорости жидкости.

Диффузионный пограничный слой и в этом случае геометрически подобен прандтлевскому пограничному слою, но тоньше его в отношении фактора $\left(\frac{D}{\nu}\right)^{1/2}$.

Кроме случая вынужденной конвекции, нами был рассмотрен случай естественной конвекции в вертикальной пластинке, причем толщина диффузионного пограничного слоя равна

$$\delta' = \frac{x^{\frac{1}{4}}}{0,54Pr^{\frac{1}{4}}} \left[\frac{g\alpha}{4\nu^2} \right]^{\frac{1}{4}}, \quad (7)$$

где $x^{1/4}$ — расстояние от нижнего края пластинки, g — ускорение силы тяжести и $\alpha = \frac{c_l}{\rho_0} \left(\frac{\partial \rho}{\partial c}\right)$, где ρ_0 — плотность раствора.

Далее, нами был рассчитан диффузионный ток на поверхность электрода в виде пластинки при турбулентном течении в гидродинамическом пограничном слое, а также подробно разобрана структура турбулентного пограничного слоя, которая оказалась весьма сложной.

Было найдено следующее выражение для полного диффузионного тока на пластинку:

$$I_{\text{турб.}} \approx \sqrt{k_f} \frac{DF_{\text{Fe}}, US}{\frac{3}{Pr^4}}, \quad (8)$$

где U — скорость внешнего потока, k_f — коэффициент гидродинамического сопротивления, S — площадь пластинки.

Коэффициент сопротивления k_f зависит от скорости обтекания, так что зависимость $I_{\text{турб.}}$ от скорости оказывается сложной. Она аппроксимируется степенной формулой:

$$I_{\text{турб.}} \sim U^{0,9} \text{ при умеренных числах Рейнольдса,}$$

$$I_{\text{турб.}} \sim U \text{ при очень больших числах Рейнольдса.}$$

Случай турбулентного течения важен прежде всего потому, что указанные результаты по порядку величины могут быть перенесены на случай электрода необтекаемой формы (шар, цилиндрический провод), имеющего шероховатую поверхность или углы, а также на случай, когда электродом служит внутренность трубы. При этом турбулентное движение в пограничном слое возникает сравнительно легко и является наиболее часто встречающимся случаем.

Автором, совместно с Н. Мейманом [10], был исследован вопрос о том, в какой мере понятие диффузионного пограничного слоя является универсальным. Из предыдущих результатов вытекало, что хотя свойства пограничного слоя зависят от режима движения и свойств диффундирующих потоков, все же предельный диффузионный ток мог быть всегда представлен в стандартном виде (1').

Нами был рассмотрен более общий случай, когда скорость электрохимической реакции на поверхности электрода сравнима со скоростью переноса вещества к его поверхности, а также случай, когда плотность тока на поверхности электрода искусственно поддерживается постоянной (например, путем введения большого омического сопротивления, одинакового для всех путей тока).

При этом оказалось, что толщина диффузионного пограничного слоя, определяемая соотношением (1), при данном режиме размешивания и свойствах ионов оказывалась зависящей от скорости электрохимического процесса или характера распределения потенциала на электроде, а также от коэффициентов диффузии ионов.

Это обстоятельство делает особенно ясным условный характер толщины диффузионного пограничного слоя, которая представляет лишь удобную и наглядную форму описания явления, но не является какой-либо реальной физической константой.

Переходя к вопросу о согласии теории с экспериментом, укажем прежде всего, что в лаборатории академика А. Н. Фрумкина Б. Н. Кабановым и его сотрудниками [11] были поставлены специальные опыты по количественной проверке найденного нами выражения для предельного тока на диск.

На рис. 2 нанесена теоретическая кривая и экспериментальные точки, полученные для реакции катодного восстановления кислорода в слабых растворах серной кислоты.

Мы видим, что согласие теории с экспериментом оказывается очень хорошим. В другой работе этих же авторов [12] путем сравнения тока по водороду и кислороду производилась проверка теоретической формулы (5) для зависимости тока от коэффициента диффузии ионов. И в этом случае согласие с теорией было полным.

В нашей работе было проведено сравнение теории с опубликованными экспериментальными данными по предельным токам. Там было указано, что несоответствие в данных различных экспериментаторов по зависимости от скорости, упомянутое вначале, связано, повидимому, с различной степенью турбулизации потока жидкости в различных опытах.

В согласии с экспериментом находится также зависимость предельного тока от вязкости жидкости.

В самое последнее время в лаборатории академика А. Н. Фрумкина И. А. Багоцкой проводилась экспериментальная проверка теоретического

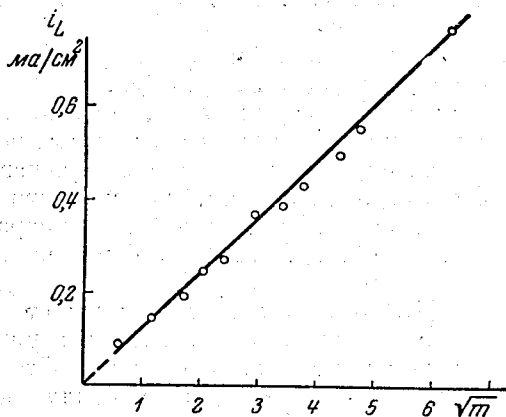


Рис. 2. Зависимость величины предельного тока от $\sqrt{m}$, где m — число оборотов в секунду медного амальгамированного электрода

выражения для диффузионного тока в случае турбулентного течения в пограничном слое. Интерес с чисто гидродинамической точки зрения: расчет предельных токов в области турбулентного течения в пограничном слое потребовал некоторого развития современных гидродинамических представлений о характере движения в нем.

Подтверждение теоретических соотношений свидетельствует о правильности высказанных гипотез в отношении характера турбулентности в пограничном слое.

Кроме описанных выше расчетов диффузионных токов к поверхности твердого электрода, нами был рассчитан ряд случаев диффузии к поверхности раздела жидкость — жидкость.

Диффузия к жидкому электроду представляет электрохимический интерес в связи с обнаруженным Т. А. Крюковой [13] тангенциальным движением поверхности капельного электрода. Это тангенциальное движение вызывает размешивание жидкости, приводящее к появлению тока на капельный электрод, который значительно превышает рассмотренный Ильковичем и Райдилем и Мак-Гивлари ток на радиально-растущую каплю. Поэтому в тех случаях, когда тангенциальное движение капли оказывается возможным, ток на каплю резко увеличивается — явление, названное Крюковой полярнографическим максимумом второго рода.

Кроме того, вычисление диффузионных токов к поверхности движущейся капли существенно для теории движения жидких металлических частиц в растворах электролитов, развитой А. Н. Фрумкиным и автором [14] и связанной с ней теории полярнографических максимумов, а также теории движения капли в жидкой среде в присутствии поверхностно-активных веществ, разработанной теми же авторами.

Измерялась зависимость предельного диффузионного тока от скорости жидкости и коэффициента диффузии ионов.

Теория оказалась в хорошем согласии с экспериментом. Последнее обстоятельство существенно с электрохимической точки зрения, поскольку оно подтверждает высказанное нами ранее предположение о том, что наблюдавшаяся различными авторами зависимость j от v в степени более чем $\frac{1}{2}$ связана с турбулизацией потока. Вместе с тем это представляет и существ-

енный интерес с чисто гидродинамической точки зрения: расчет предельных токов в области турбулентного течения в пограничном слое потребовал некоторого развития современных гидродинамических представлений о характере движения в нем.

Подтверждение теоретических соотношений свидетельствует о правильности высказанных гипотез в отношении характера турбулентности в пограничном слое.

Кроме описанных выше расчетов диффузионных токов к поверхности твердого электрода, нами был рассчитан ряд случаев диффузии к поверхности раздела жидкость — жидкость.

Диффузия к жидкому электроду представляет электрохимический интерес в связи с обнаруженным Т. А. Крюковой [13] тангенциальным движением поверхности капельного электрода. Это тангенциальное движение вызывает размешивание жидкости, приводящее к появлению тока на капельный электрод, который значительно превышает рассмотренный Ильковичем и Райдилем и Мак-Гивлари ток на радиально-растущую каплю. Поэтому в тех случаях, когда тангенциальное движение капли оказывается возможным, ток на каплю резко увеличивается — явление, названное Крюковой полярнографическим максимумом второго рода.

Кроме того, вычисление диффузионных токов к поверхности движущейся капли существенно для теории движения жидких металлических частиц в растворах электролитов, развитой А. Н. Фрумкиным и автором [14] и связанной с ней теории полярнографических максимумов, а также теории движения капли в жидкой среде в присутствии поверхностно-активных веществ, разработанной теми же авторами.

Конвективная диффузия к жидкой поверхности раздела существенно отличается от рассмотренной ранее диффузии к твердой поверхности. Различие это связано с изменением гидродинамических условий — у жидкой поверхности раздела тангенциальная слагающая скорости остается непрерывной и не обращается в нуль, как это имеет место у твердой стенки. Благодаря этому, условия размешивания оказываются значительно лучшими, а ток большим, чем у твердой поверхности.

Вычисление тока к поверхности капли приводит к следующему выражению для полного тока на каплю:

$$I \approx 8 \sqrt{\frac{\pi}{2}} \left(\frac{DU_0}{a} \right)^{\frac{1}{2}} a^2 (c_0 - c_a),$$

где U_0 — скорость движения капли, a — радиус капли, c_0 — концентрация в растворе, c_a — концентрация на поверхности капли.

Этот ток оказывается больше, чем ток на твердый шарик того же размера, в 3—5 раз.

Весь цикл работ по теории концентрационной поляризации был принят по инициативе академика А. Н. Фрумкина.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Щукарев. ЖРФХО, 28, 604 (1896).
2. Brunner a. Toloczko. Z. phys. Chem., 35, 283 (1904).
3. Noyes a. Whitney. Z. phys. Chem., 23, 689 (1897).
4. Nernst. Z. phys. Chem., 47, 52 (1904); Nernst u. Merriam. Там же, 53, 235 (1905).
5. Мельвин Хьюз. Кинетика реакций в растворах, ОНТИ, 1938.
6. Sentnerzwer. Z. phys. Chem., 141, 297 (1929).
7. Eucken. Z. Electrochem. 58, 341 (1932).
8. В. Г. Левич. ЖФХ, 18, 335 (1944).
9. Д. А. Франк-Каменецкий. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. Изд. АН СССР, 1947.
10. В. Г. Левич и Н. Н. Мейман. ДАН СССР, 79, 97 (1951).
11. Б. Н. Кабанов и др. ЖФХ, 22, 53 (1948).
12. Б. Н. Кабанов и др. ЖФХ, 23, 428 (1949).
13. Т. А. Крюкова и А. Н. Фрумкин. ЖФХ, 23, 819 (1949).
14. В. Г. Левич и А. Н. Фрумкин. ЖФХ, 29, 573 (1945).