

КИНЕТИКА ЭЛЕКТРОДНЫХ ПРОЦЕССОВ И ЯВЛЕНИЯ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА МЕТАЛЛ — РАСТВОР

Академик

А. Н. Фрумкин

Для развития учения об электрохимических процессах на границе между металлами и растворами электролитов исключительное значение имели работы выдающихся русских ученых XIX в. В. В. Петрова, Б. С. Якоби, Э. Х. Ленца, Н. А. Бунге.

Вопросы истории электрохимии в нашей стране получили освещение в докладе Н. А. Изгарышева. В связи с темой моего сообщения, я хотел бы только особенно подчеркнуть, что основы количественного изучения поляризационных явлений были заложены профессором физики Петербургского университета академиком Эмилием Христиановичем Ленцем. В двух работах Ленца (вторая совместно с его учеником А. С. Савельевым, впоследствии профессором Казанского университета) [1, 2] было дано замечательное по своей ясности разграничение между обычным сопротивлением и поляризацией. Ленц приводит ряд соображений, по которым он предлагает вычеркнуть термин «сопротивление перехода» из «номенклатуры гальванического тока». Ленц и Савельев указывают, что поляризация при выделении газов для не слишком малых значений силы тока почти не зависит от силы тока, но все же медленно возрастает при увеличении последней. Более детальное развитие эти соображения получили в магистерской диссертации Савельева. В этих работах Ленц и Савельев бесспорно значительно опередили современную им электрохимию и большая часть их формулировок сохраняет свою правильность и в наше время.

Не останавливаясь далее на раннем периоде истории нашей электрохимии, я хотел бы, однако, указать, что замечательное наследие русских электрохимиков не было до сих пор в достаточной мере изучено и использовано нами, в чем я чувствую и свою вину. Нужно приветствовать работу по истории электрохимии в XIX в., начатую в последнее время Н. П. Федотьевым [3], Н. Е. Хомутовым [4], С. А. Балезиным [5] и другими. Некоторый, к сожалению, недостаточно большой вклад в разработку исторических вопросов внесет и настоящее совещание.

Развитие теории электродных процессов в начале XX в. нужно в первую очередь связать с плодотворной научной деятельностью академика В. А. Кистяковского, исследовавшего электродное поведение ряда металлов и установившего влияние окисных пленок на электрохимические свойства последних.

Исследование электродных процессов получило в нашей стране широкое и разностороннее развитие после Великой Октябрьской социалистической революции.

Создание ряда новых электрохимических производств, снижение расхода электроэнергии при процессах электролиза, электролитическое

получение редких металлов и металлов высокой чистоты, разработка новых типов гальванических покрытий с высокими химическими и механическими свойствами, создание новых химических источников тока большой удельной мощности, сохраняющих свою работоспособность в широком интервале температур, изыскание новых методов борьбы с коррозией — вот далеко не полный перечень задач, выдвигаемых прикладной электрохимией, решение которых невозможно без углубленного понимания механизма электрохимических процессов и знания их кинетических законов.

Эти задачи становятся еще более актуальными в связи с тем, что строительство новых гигантских электростанций, источников дешевой электроэнергии, увеличит возможности развития нашей электрохимической промышленности. Перед советскими электрохимиками стоят большие и ответственные задачи, решению которых должно помочь настоящее совещание, программа которого охватывает почти все важнейшие теоретические и ряд прикладных вопросов по электрохимическим реакциям в растворах электролитов. Ограниченность времени не позволила включить в повестку дня совещания важнейшую область электродных процессов в расплавах, связанную особенно с именами П. П. Федотьева и В. П. Ильинского. Однако проверка правильности общих теоретических представлений электрохимической кинетики будет способствовать развитию работ и в этой области, которая, несомненно, должна быть подвергнута специальному обсуждению в ближайшее время.

В настоящем докладе ставится задача осветить некоторые достижения советской электрохимии в области кинетики электродных процессов и сформулировать стоящие перед нами в этой области задачи. Я старался коснуться работ представителей различных направлений, но использовал также возможность сообщить совещанию о новых опытных данных, полученных мною и моими сотрудниками. Доклад этот является в значительной мере теоретическим, но я надеюсь, что вместе с другими докладами, включенными в программу совещания, он поможет установить связь между общими теоретическими представлениями и решением определенных прикладных задач.

Электродные процессы протекают на границе металл — раствор, и выяснение механизма их невозможно без исследования строения этой поверхности раздела. Характерной ее особенностью является присутствие двойного электрического слоя, образованного зарядами поверхности и ионами раствора. Основы теории двойного слоя были заложены Гельмгольцем и Гуи; существенное дополнение — учет радиуса ионов — было внесено в нее Штерном, однако выяснение строения реальной границы раздела металл — раствор сделалось возможным только благодаря применению ряда экспериментальных методов (измерения емкости, кривых заряжения, смачиваемости, определения адсорбции, исследования электрокапиллярных эффектов и электрокинетических явлений, фотогальванического эффекта, определения твердости и др.), основная заслуга в разработке и применении которых принадлежит далеко опередившим иностранных ученых советским физико-химикам, в частности М. А. Проскурнину, А. И. Шлыгину, Б. В. Эршлеру, В. И. Веселовскому, П. А. Ребиндеру, С. В. Карпачеву, Б. Н. Кабанову и другим.

Следует отметить, однако, что начало этому направлению работы в нашей стране было положено еще казанским профессором Р. А. Колли [6] (1878) и А. П. Соколовым [7] (1887). Р. А. Колли измерил емкость электрода, которую он нашел равной 150 мкф и истолковал полученное значение следующим образом: «Единственно возможное предположение от-

носителем нашего конденсатора заключается в том, что обкладками его служат: с одной стороны металлическая поверхность электрода, а с другой — слой атомов ионов, стремящихся отделиться от молекул электролита, но не могущих это сделать вследствие недостаточности электродвижущей силы». Эта формулировка предваряет представления, связываемые с именами Ле Блана [8] и Н. А. Изгарышева [9], о роли сольватационных факторов в задержке процесса разряда, которые впоследствии составили качественную основу теории замедленного разряда.

Для определения емкости электрода Соколовым было предложено использование переменного тока высокой частоты с тем, чтобы заставить «вольтметр заряжаться столь быстро, что за это время не успевают развиться в достаточной мере побочные процессы (адсорбции и конвекции) на электродах».

В рамках настоящего доклада я не буду пытаться дать хотя бы краткую сводку данных, полученных перечисленными выше исследователями; подчеркну только, что в настоящее время мы располагаем достаточно полной картиной строения двойного слоя на границе металл — раствор и рядом надежных сведений об адсорбции на этой границе атомов и молекул.

Благодаря тому, что сведения о строении границы раздела металл — раствор явились результатом применения весьма разнообразных методов, мы имеем все основания рассматривать созданную картину строения этой поверхности раздела как реальную, а не как модель, предложенную для решения какой-либо частной задачи. Естественно, с течением времени эта картина будет все более уточняться по мере накопления нового опытного материала.

Особого упоминания заслуживает полученный в последнее время измерением емкости с помощью токов высокой частоты результат, согласно которому установление равновесия между двойным слоем на границе ртуть — раствор и электролитом (1 н. KCl) происходит быстрее, чем за одну пятисоттысячную секунды [10]. Таким образом, процесс перехода ионов из раствора на поверхность металла протекает чрезвычайно быстро и, в противоположность часто высказываемому мнению, сам по себе не может сопровождаться значительным изменением степени гидратации иона.

В отличие от последовательно материалистической позиции советских электрохимиков, в иностранной литературе несколько раз делались попытки дать картину двойного слоя, приспособленную к истолкованию одного какого-нибудь отдельного явления, без сопоставления ее со всей совокупностью опытных данных. В качестве примеров таких естественно обреченных на неуспех попыток, укажу на работы Эйкена и последователей Эйринга. Для объяснения явления перезарядки, т. е. изменения знака электрокинетического потенциала, Эйкен [11] предложил схему строения ионного слоя у поверхности твердого тела в виде «слоеного пирога», т. е. ионный слой представляется составленным из попеременных слоев катионов и анионов, расстояния между которыми изменяются с изменением концентрации электролита. Эйкен в дальнейшем сам признал несостоятельность этой схемы; я упоминаю, однако, о ней, так как картины слоистого строения приэлектродного слоя, распространяющегося вглубь раствора с чередованием слоев катионов и анионов, приводятся и в нашей литературе [12].

Стараясь спасти теорию водородного перенапряжения Эйринга, основанную на представлении о распаде молекулы воды в кислых растворах, о которой я еще буду говорить далее, его последователи предложили

произвольное разделение скачка потенциала в двойном слое на две составляющие: наружный «двойной слой раствора», к которому относится равновесный водородный потенциал, и внутренний «электродный двойной слой», к которому относится перенапряжение [13]. Такие теоретически и экспериментально необоснованные схемы не могут быть нами приняты.

Советские электрохимики С. Д. Левина, А. Г. Самарцев, К. М. Горбунова, А. Т. Ваграмян, З. А. Иофа, Б. В. Эршлер, Я. М. Колотыркин, В. А. Плесков, Б. Н. Кабанов, В. И. Веселовский и другие внесли большой вклад в развитие методики исследования электрохимических процессов. Была значительно повышена точность классического метода поляризационных кривых (т. е. определения зависимости силы тока от напряжения в стационарных условиях) и доказано значение предельно тщательной очистки исследуемых растворов. Наряду с обычными поляризационными измерениями возрастающее значение приобрели другие методы, основанные на измерении величины силы тока в нестационарных условиях, применении переменных токов различной частоты, определении токов обмена изотопными индикаторами и т. д.

Между экспериментальными данными советских авторов и некоторых иностранных исследователей, например Боудена, Боудена и Райдила, Хиклинга и Сольта, существовал ряд расхождений. В качестве примера можно привести основанное на данных Ф. Боудена [14] почти общепринятое в иностранной литературе и имевшее существенное влияние на развитие теории водородного перенапряжения утверждение о независимости перенапряжения в буферных растворах от величины pH^* . Утверждение это противоречит теории замедленного разряда, согласно которой величина перенапряжения должна увеличиваться приблизительно на 58 мВ при увеличении pH на единицу. Нужно отметить, что по ряду чисто экспериментальных причин точные измерения перенапряжения в буферных растворах представляют особые трудности, которые однако удалось преодолеть [16]. На рис. 1 представлена зависимость перенапряжения η от значения pH в фосфатных растворах (кривая 1) и в смесях HCl с KCl (кривая 2). Как видно, в полном согласии с теорией, зависимость эта выражается прямой с угловым коэффициентом около 0,054 в, чем доказывается ошибочность указанного утверждения Боудена.

Хиклинг и Сольт [17] утверждали, что при высоких плотностях тока перенапряжение стремится к некоторому пределу, а не возрастает линейно с логарифмом плотности тока, как это следует из теории замедленного разряда и как это было показано на опыте Б. Н. Кабановым [18]. Выводы Хиклинга и Сольта были положены ими в основу ряда теоретических спекуляций. Мною еще в 1943 г. было показано [19], что для случая ртутного катода результаты Хиклинга и Сольта основаны на ошибочной экстраполяции значений катодного потенциала, измерявшегося ими после размыкания поляризующего тока, на момент размыкания; при проведении этой экстраполяции с учетом существования двойного слоя весь описанный ими эффект исчезает. Как видно, однако, из дискуссии по электродным процессам на съезде Фарадеевского общества [20], английские авторы упорно пытались отстаивать законность основного вывода Хиклинга и Сольта по крайней мере для случая твердых электродов. Впрочем, в последних работах английскому электрохимику Бокрису [21] пришлось признать, что описанные Хиклингом и Сольтом эффекты исчезают во всех

* В более ранних измерениях с капельным электродом Герасименко [15] установил в общем правильную зависимость перенапряжения от величины pH ; однако сама возможность использования полученных с капельным электродом данных для построения электрохимической теории была до последнего времени неясной (см. ниже).

случаях при достаточной очистке раствора и что линейная зависимость между перенапряжением и логарифмом плотности тока сохраняется до самых высоких значений плотности тока, в полном согласии с нашими выводами. Мне кажется, что приведенных примеров достаточно, чтобы показать высокий уровень экспериментальной техники, достигнутый в работах советских электрохимиков.

Перехожу к рассмотрению основных стадий электродной реакции. Первой стадией всякого электродного процесса в растворе является подача вещества к поверхности электрода. Значение этой стадии тем более велико, что в определенных интервалах потенциала в большинстве случаев эта стадия определяет и скорость процесса в целом. В этих условиях электрохимический процесс контролируется диффузией и электрохимическая кинетика делается частным случаем общей диффузионной кинетики гетерогенных реакций в растворах, основы которой были заложены А. Н. Шукаревым.

В практически наиболее важном случае размещаемой жидкости теория подачи вещества до недавнего времени основывалась на несовместимом с выводами гидродинамики представлении о прилегающем к электроду неподвижном диффузионном слое Нернста. При этом приходилось вводить в уравнения для силы тока значение толщины этого слоя — произвольную постоянную, не имеющую определенного физического смысла. Исходя из современных гидродинамических представлений и анализируя условия конвективной диффузии в пристеночном слое, В. Г. Левичу [22] удалось построить теорию, позволяющую определить величину предельного тока диффузии, если известен характер движения жидкости. В простых случаях, например, для вращающегося дискового электрода, расчет этот может быть доведен до числовых значений. Как показали измерения Ю. Г. Сивера [23] и З. У. Духняковой [24], выводы эти полностью подтверждаются на опыте. Полученное выражение для предельного тока диффузии может в такой же мере служить количественной основой для электроанализа на вращающемся твердом диске, как известная формула Ильковича для полярографического анализа на капельном ртутном электроде.

Фиктивность представления о диффузионном слое Нернста становится особенно очевидной, если рассчитать толщину этого слоя при данном режиме размешивания из значений предельного тока для разных веществ. Как это следует из опытных данных, в полном согласии с упомянутой теорией, толщина нернстовского слоя оказывается различной в зависимости от коэффициента диффузии выбранного вещества. Так, в случае диффузии иона водорода она в 1,55 раза больше, чем в случае диффузии молекул кислорода. Хотя эти различия и не очень велики, но они принципиально важны, так как показывают ошибочность физической картины, так долго безраздельно господствовавшей в диффузионной кинетике. В дальнейшем расчеты диффузионной кинетики должны быть применены к вопросам

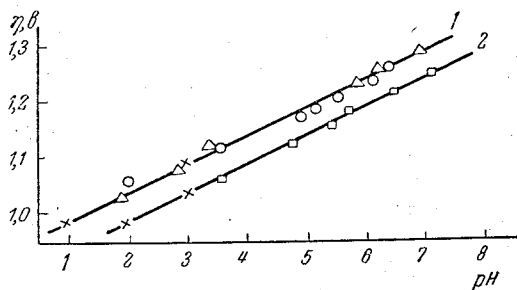


Рис. 1. Зависимость перенапряжения от pH раствора при плотности тока 10^{-4} а/см².

□ — растворы 0,01 М K_2PO_4 + x М HCl; ○ — растворы 0,1 М K_2PO_4 + x М HCl; △ — растворы 0,01 М K_2PO_4 + 0,3 М KCl + М HCl; × — растворы HCl — KCl. Для нижней прямой общая концентрация электролитов 0,03 н., для верхней — 0,3 н. (В. С. Вагонский и И. Е. Яблокова).

электроосаждения металлов при больших плотностях тока и проведению электрохимических процессов в промышленных электролизерах.

Специфические черты электрохимической кинетики выступают особенно ярко при рассмотрении непосредственно электрохимической стадии процесса, протекающей в электрическом поле двойного слоя у поверхности электрода. Именно наличие этой стадии заставляет выделить кинетику электродных процессов из общих рамок химической кинетики, придает ей в известном смысле самостоятельность. Электрическое поле двойного слоя влияет как на величину энергии активации элементарного акта разряда, так и на эффективную концентрацию реагирующих частиц. Значение первого эффекта было впервые количественно сформулировано Фольмером, второго — автором, которым для случая катодного выделения водорода была построена теория, учитывающая оба фактора и связывающая таким образом кинетику электрохимической реакции со строением двойного слоя [25]. Теория эта применима и к другим электрохимическим реакциям. Она получила подтверждение в ряде экспериментальных работ, особенно в последнее время в опытах В. С. Багоцкого по определению влияния концентрации и pH раствора на водородное перенапряжение на ртутном электроде [16, 26].

Я хочу только на одном примере показать степень совпадения выводов из этой теории с опытными данными. Для случая выделения водорода из кислых растворов мы получаем следующее выражение для величины перенапряжения η (предполагая, что $\eta \gg \frac{RT}{F}$):

$$\eta = a + \frac{RT}{\alpha F} \ln i + \psi_1 - \frac{1 - \alpha}{\alpha} \frac{RT}{F} \ln [H^+]. \quad (1)$$

Здесь $[H^+]$ — концентрация ионов водорода в растворе, ψ_1 — потенциал на расстоянии ионного радиуса от поверхности электрода, a и α — постоянные. Величина ψ_1 может быть найдена независимым путем на основании расчета строения двойного слоя. Если сделать такой расчет, например, для 0,1 н. HCl, то, пользуясь уравнением (1), можно по опытным данным для зависимости η от i найти величины постоянных a и α , которые оказываются равными 1,46 и 0,50. Введя эти значения в уравнение (1), мы получаем соотношение, которое позволяет определить зависимость η от i для любой другой концентрации кислоты или добавленного индифферентного электролита (KCl) уже без введения каких-либо новых произвольных постоянных. Несколько кривых зависимости η от $\lg i$ (где i выражено в а/см²), полученных таким путем, сопоставлены с опытными данными на рис. 2. Совпадение теории с опытом, достигнутое, как я изложил, без введения каких-либо произвольных постоянных, мне кажется, является достаточно убедительным доказательством правильности теории и в первую очередь того ее положения, согласно которому в кислых растворах реагирующей частицей является ион водорода.

Американские авторы — Эйринг и его последователи — также сделали попытку развить теорию перенапряжения, основанную на предположении о медленности стадии разряда. При этом, однако, они используют не физически обоснованную картину строения двойного слоя, а упомянутые выше произвольные допущения о разложении скачка потенциала. Противоречия с опытом заставили их несколько раз изменять предложенную теорию, на чем я не имею возможности здесь останавливаться. Упомяну только, что согласно последнему варианту, изложенному в работе Бетюна [27] и подробно разобранному мною в другом месте

[25], реагирующей частицей является уже не молекула воды, как это принималось в первоначальной теории Эйринга, а ион водорода. После этих видоизменений теория оказалась в сущности воспроизведением теории, развитой советскими учеными, что, однако, американскими авторами полностью замалчивается. Приходится пожалеть, что содержащая ряд ошибочных положений электрохимическая часть монографии Глестона, Лейдлера и Эйринга [28] появилась в русском переводе без всяких комментариев.

Неправильность первоначального предположения Эйринга о молекуле воды как универсальной реагирующей частице при катодном выделении водорода стала очевидной уже и американским авторам. Однако представление это вновь используется в недавно появившейся работе Н. Е. Хомутова [29]*.

Недобросовестность Эйринга и его последователей при цитировании советских авторов может быть не лишне сопоставить с общеполитическими позициями Эйринга, представление о которых дает его заявление, приведенное недавно в одном из американских журналов. Из последнего мы узнаем, что отношение Эйринга к великой войне против фашизма «почти точно совпадало с отношением папы Пия XII».

Представления Эйринга были мною подвергнуты критике уже в 1940 и 1943 гг. [30, 19]. Я считаю, однако, своей ошибкой, что не сделал до недавнего времени [25] всего необходимого, чтобы довести эту критику до широких кругов советских читателей.

Влияние электрического поля на эффективную концентрацию реагирующих частиц четко проявляется в случае разряда ионов водорода и целиком обуславливает, например, повышение перенапряжения в случае разряда ионов водорода в присутствии поливалентных катионов. Однако есть другие реакции, для которых эффект этот еще гораздо резче выражен. К таким реакциям относится, например, электровосстановление аниона $S_2O_8^{2-}$ в анион SO_4^{2-} , исследованное в последнее время Т.А. Крюковой [31] и Г. М. Флорианович [97]. На рис. 3 представлены кривые зависимости плотности тока от потенциала, полученные с вращающимся амальгмированным катодом при восстановлении 0,002 н. раствора $K_2S_2O_8$ при различных скоростях вращения. Начальная часть поляризационной кривой имеет обычный вид: при повышении катодной поляризации достигается вскоре предельное значение плотности тока, которое закономерно растет с увеличением числа оборотов электрода, как это и должно быть для процесса, скорость которого определяется диффузией. Однако при достижении потенциала, соответствующего нулевому заряду ртути, т. е. при

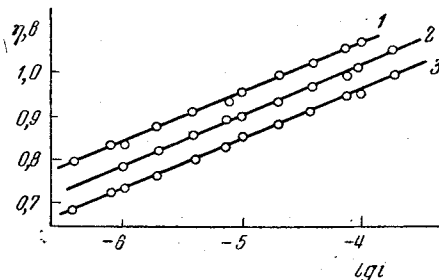


Рис. 2. Зависимость перенапряжения от плотности тока в растворах $HCl + KCl$, общей концентрации 0,1 экв/л; $[HCl]$ в экв/л:

1 — 0,001; 2 — 0,01; 3 — 0,1. Сплошные линии — вычислено по уравнению (1); кружочки — опытные данные (В. С. Багодный)

* В докладе на настоящем совещании Н. Е. Хомутов упоминает и о возможности разряда иона гидроксония. Однако в основу своей схемы он кладет предположение о соответствии между атомным радиусом металла и «вандерваальсовским» радиусом атома кислорода 1,38 Å. Так как последний представляет собою половину расстояния между центрами атомов кислорода в двух соседних молекулах воды, то схема его все же непосредственно относится к молекулам воды, а не к ионам гидроксония.

$\varphi = -0,5$ в по н. к. э., величина предельного тока начинает падать и доходит до некоторого минимального значения, уже не зависящего от скорости размешивания. Иначе говоря, возникла новая медленная стадия в течении процесса, которая определяет теперь его кинетику. Природа этой стадии станет ясной, если вспомнить, что в этой области потенциалов поверхность электрода принимает отрицательный заряд, понижающий концентрацию восстанавливающегося аниона у поверхности электрода в пределах диффузного двойного слоя. Наличие такого энерге-

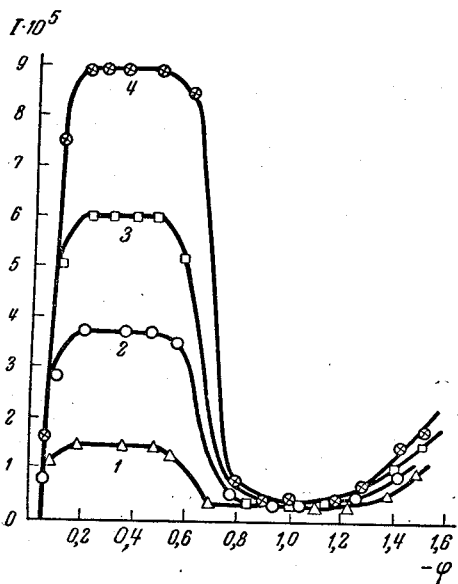


Рис. 3. Электровосстановление 0,002 н. $K_2S_2O_8$ на вращающемся амальгамированном катоде

Измерения против 1 н. Hg_2Cl_2 -электрода.
Число об/сек: 1—0,25; 2—1,85; 3—4,50;
4—9,50 (Г. М. Флорианович)

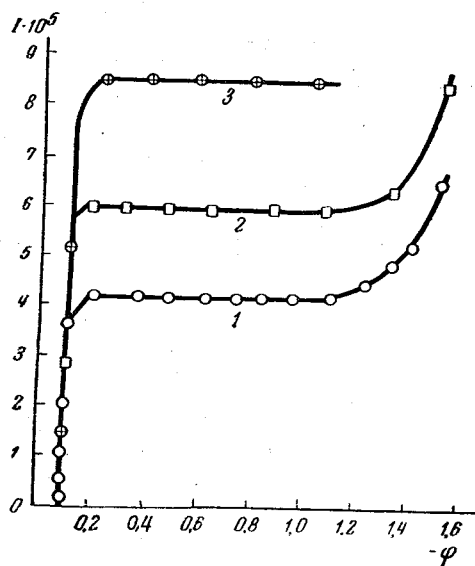


Рис. 4. Электровосстановление 0,002 н. $K_2S_2O_8$ в присутствии 1 н. Na_2SO_4

Измерения против 1 н. Hg_2Cl_2 -электрода.
Число об/сек: 1—2,30; 2—4,20;
3—9,00 (Г. М. Флорианович)

тического барьера создает верхний предел для возможной плотности тока, уже не зависящий от размешивания, поскольку последнее не сказывается на молекулярных расстояниях. Правильность этого объяснения доказывается тем, что весь эффект исчезает при добавлении в раствор избытка индифферентного электролита Na_2SO_4 ; при повышении концентрации ионы электролита экранируют заряды поверхности, вследствие чего анионы могут приближаться непосредственно к металлу и поляризационные кривые приобретают нормальный вид (рис. 4).

Не останавливаясь далее на этой интересной реакции, я хочу добавить еще несколько соображений о теории водородного перенапряжения. В случае электродов с высоким перенапряжением, типичным представителем которых является ртуть, допущение о медленности реакции разряда иона водорода в кислых растворах и молекулы воды — в щелочных растворах при правильном учете строения двойного слоя совершенно достаточно для объяснения всех наблюдаемых явлений. Сложнее обстоит дело для электродов с низким перенапряжением, как платина, палладий, никель, железо. Мы и в настоящее время часто встречаемся с утвержде-

нием, согласно которому в этом случае основное значение имеет медленность рекомбинации атомов водорода в молекулы.

Прежде всего нужно указать, что количественная разработка теории для электродов этого типа гораздо труднее, чем в случае ртути, так как при высоких заполнениях поверхности адсорбированным водородом, характерным для этой группы металлов, многие (хотя и не все) выводы из теории зависят от тех допущений, которые необходимо сделать о кинетических свойствах адсорбированных атомов и об их уравнении состояния.

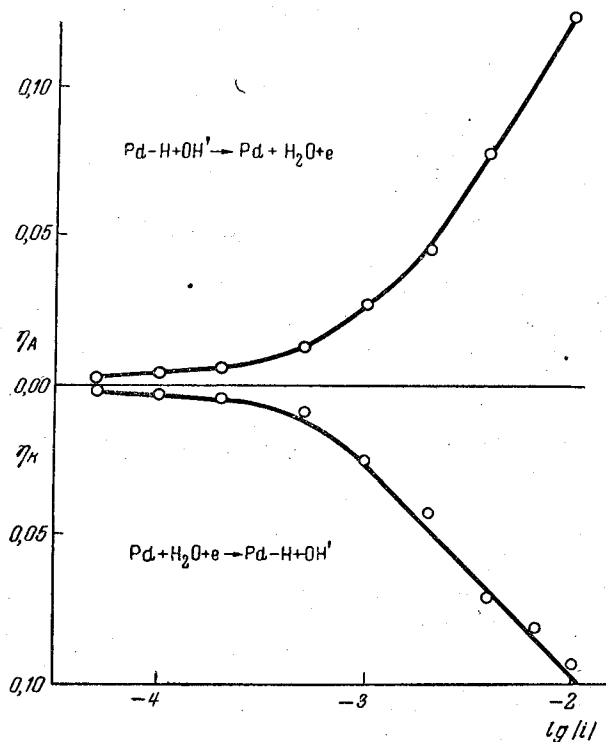


Рис. 5. Верхняя кривая — перенапряжение при ионизации водорода, растворенного в β -фазе системы Pd — H; нижняя кривая — перенапряжение при выделении водорода в β -фазу системы Pd—H из щелочного раствора (А. И. Федорова)

Однако, мне кажется, следующие положения можно считать твердо установленными:

1) Разряд ионов водорода и молекул воды является реакцией, протекающей с измеримой скоростью также и в случае электродов с низким перенапряжением. Последнее было показано рядом непосредственных измерений [32]. Остановлюсь здесь только на измерении скорости разряда и ионизации растворенного водорода для случая, когда электродом служит β -фаза системы Pd — H [33]. В этом случае атом водорода, образующийся в результате электрохимической реакции, остается растворенным в металле без образования молекул водорода или выделения новой фазы, а при анодном процессе атом водорода подобным же образом черпается из раствора в металле. Тем не менее, реакции разряда и ионизации на β -фазе палладия в щелочных растворах сопровождаются значительным

перенапряжением, которое, естественно, может быть связано только с собственно электрохимической стадией процесса. На рис. 5, по данным А. И. Федоровой, изображены катодная и анодная поляризационные кривые для перехода водорода из щелочного раствора в β -фазу системы $\text{Pd}-\text{H}$.

2) Наряду с замедленностью стадии разряда, в случае электродов с низким перенапряжением, нужно учитывать и медленность других стадий, в первую очередь диффузии молекулярного водорода в растворе, а также образования молекул из атомов водорода. Наблюдаемое при выделении молекулярного водорода перенапряжение в этом случае складывается из нескольких слагаемых, относящихся к различным стадиям процесса. Так, для платины в щелочном растворе зависимость плотности тока i от потенциала можно выразить в количественном согласии с теорией замедленного разряда одним общим уравнением для катодной и анодной ветвей, если наблюдаемое перенапряжение исправить на концентрационную поляризацию ($\eta_{\text{конц}}$):

$$i = A \left[\exp \frac{\alpha \eta' F}{RT} - \exp (\alpha - 1) \frac{\eta' F}{RT} \right], \quad (2)$$

где $\eta' = \eta - \eta_{\text{конц}}$, $A = 0,6 \cdot 10^{-3}$, $\alpha = 0,6$.

Величину $\eta_{\text{конц}}$ можно вычислить по обычной формуле концентрационной поляризации из значения предельного тока по водороду, растворенному в электролите (равного $1,98 \cdot 10^{-3}$ а/см²):

$$\eta_{\text{конц}} = 0,029 \lg \left(1 \pm \frac{i}{1,98 \cdot 10^{-3}} \right). \quad (3)$$

Физический смысл уравнения (2) заключается в следующем. Суммарный протекающий через электрод ток выражается как разность тока разряда воды и тока ионизации молекулярного водорода, образующего пересыщенный раствор вследствие медленности диффузии к поверхности пузырьков, причем для каждого из этих токов берется простейшее выражение, вытекающее из теории замедленного разряда. Результаты расчета по уравнению (2) сопоставлены с опытными данными П. И. Долина на рис. 6.

Как показывает более глубокий анализ вопроса [34], возможность выражения одним уравнением анодной и катодной ветвей является очень жесткой проверкой правильности теории.

Медленность стадии образования молекул водорода из атомов приводит к повышению концентрации адсорбированного атомарного водорода на поверхности металла, которая легко может быть обнаружена по замедлению спада потенциала после размыкания поляризующего тока, как это наблюдалось, например, П. Д. Луковцевым и С. Д. Левиной [35] для случая никеля в щелочных растворах. Существенные данные о медленности стадий, следующих за стадией разряда, получаются также при наблюдении проникновения водорода внутрь металла. Задержки в удалении адсорбированного водорода, приводящие к повышению его концентрации на поверхности, приводят также к усилению его диффузии в металл. Благодаря этому, измеряя перенапряжение, которое передается диффузией водорода через тонкий слой поляризованного металла, можно составить себе непосредственное представление о медленности стадий удаления адсорбированного водорода с поверхности металла [36].

Известно, что многие неорганические и органические добавки вызывают повышение водородного перенапряжения. Сопоставляя результаты, полученные Н. И. Кобозевым и В. В. Монблановой [37], Н. А. Аладжаловой и в последнее время иностранными авторами [38] при измерении

потенциала на диффузионной стороне электрода (а также при изучении кривых спада), мы приходим к выводу, что на катодах с низким перенапряжением такие добавки в одних случаях замедляют только стадию разряда, в других же случаях, возможно, и стадию молизации. Мне кажется, что учет этих различий имеет существенное значение для правильного выбора ингибиторов при травлении металлов.

Резюмируя, я полагаю, что в случае катодов с низким перенапряжением, наряду с медленностью стадии разряда, необходимо учитывать и медленность реакций, приводящих к переходу от адсорбированного атомарного

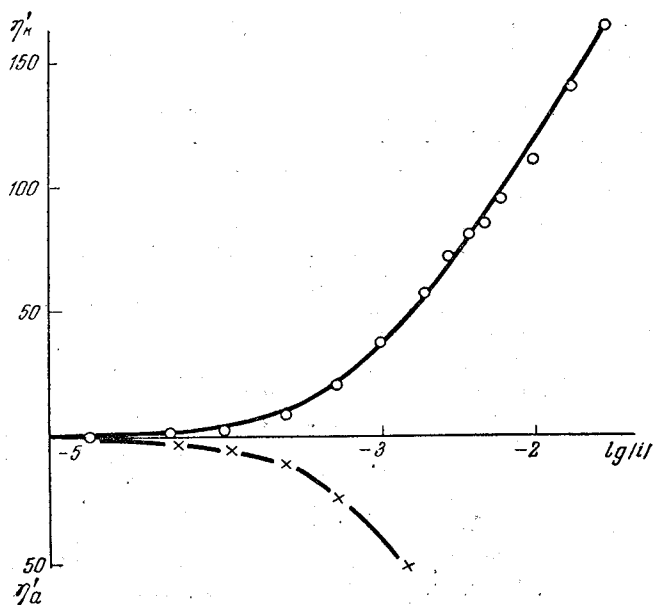


Рис. 6. Верхняя кривая — перенапряжение выделения H_2 ; нижняя кривая — перенапряжение ионизации H_2 в растворе 1 н. NaOH + 4,5 н. Na_2SO_4 на Pt-электроде (П. И. Долин).

Кривые проведены по уравнению

$$i = 0,6 \cdot 10^{-3} \left(10^{0,6 \frac{\eta'}{0,058}} - 10^{-0,4 \frac{\eta'}{0,058}} \right); \quad \eta' = \eta - \eta_{\text{конц}}$$

водорода к молекулярному. Возможно, что существуют катоды, для которых рекомбинационная стадия является настолько медленной на всей поверхности электрода, что она полностью определяет кинетику процесса в целом, хотя это до сих пор еще не показано на опыте.

Таким образом, противопоставление представлений о медленности разряда и медленности химических стадий, как взаимно исключающих друг друга, неправильно. Среди электродных процессов, наряду с такими, кинетика которых безусловно определяется стадией разряда, имеются также и такие, для которых доказана медленность чисто химических стадий, причем последние могут как следовать за электрохимической стадией, так и предшествовать ей. Так, по данным некоторых немецких авторов [39], при электровосстановлении азотной кислоты в азотистую, которое идет через NO_2 , необходимо учитывать медленность как чисто химического процесса образования NO_2 из $\text{HNO}_3 + \text{HNO}_2$, так и медленность восстановления NO_2 в анион азотистой кислоты NO_2^- .

Построение полной теории разряда ионов водорода, как и других электродных процессов, требует углубленного рассмотрения механизма самого элементарного акта разряда. При этом необходимо учитывать энергию адсорбции образующихся атомов водорода на металле и сольватацию разряжающегося иона. На значение энергии адсорбции атомов водорода для определения величины перенапряжения, хотя и с иной точки зрения, было впервые указано в работе Н. И. Кобозева и Н. И. Некрасова [40], в которой была также впервые учтена возможность одновременного течения реакции образования молекулы водорода на том же электроде по различным механизмам. К сожалению, наличие в этой работе других, неправильных, утверждений, о которых я скажу далее, привело к тому, что положительные ее стороны не были сразу полностью оценены.

Большое значение сольватационных факторов для определения реакционной способности при электродных процессах неоднократно подчеркивалось в исследованиях Н. А. Изгарышева. Механизм элементарного акта разряда рассматривался О. А. Есиным. В последнее время интересные соображения об этом механизме для случая иона водорода с точки зрения представления о водородной связи между протоном, растворителем и металлом были высказаны Н. Д. Соколовым [41].

Для истолкования природы элементарного акта разряда существенное значение имеет определение величины энергии активации. В случае электродных процессов при вычислении этой величины из температурного коэффициента скорости реакции возникают, однако, трудности, связанные с невозможностью непосредственного сравнения потенциалов, измеренных при различных температурах. М. И. Темкин [42] показал, как эти трудности могут быть обойдены и разъяснил физический смысл получаемого в этом случае значения энергии активации.

Несмотря на некоторые достигнутые успехи, вопрос о механизме элементарного акта разряда и о влиянии природы химических связей реагирующей частицы на ход процесса разряда еще далек от своего окончательного разрешения. Так, мы не можем еще дать удовлетворительного ответа на вопрос о причинах сохранения во многих случаях строгого постоянства величины коэффициента $\alpha = 0,5$ в столь широком интервале плотностей тока в случае выделения водорода или о причине аномально низких значений α , например, равных 0,25, при электровосстановлении перекиси водорода, а также органических перекисей. Дальнейшее продолжение работы в этом направлении крайне желательно.

Для определения величины a в уравнении Тафеля с точки зрения теории замедленного разряда основное значение имеет энергия адсорбции атома водорода на поверхности металла. Однако вопрос о связи величины водородного перенапряжения с природой металла нельзя еще считать выясненным до конца, в особенности для случая металлов с низким перенапряжением*. В этих условиях представляет несомненный интерес опубликованное недавно А. К. Лоренцом [43] соотношение между постоянной a в формуле Тафеля и коэффициентом сжимаемости металла κ :

$$a = 1,92 - \frac{0,94}{V \kappa \cdot 10^5} \quad (4)$$

С предложенным А. К. Лоренцом выводом этого соотношения, однако, согласиться нельзя и приходится его пока рассматривать как эмпирическую формулу, хорошо отвечающую опытным данным. Сопоставление величины

* Примечание при корректуре. По этому вопросу см. также [100].

перенапряжения с минимальными межатомными расстояниями в металлах произвел Н. Е. Хомутов [29]; при этом он нашел минимум перенапряжения при межатомном расстоянии около 2,7 Å. Нужно заметить, что зависимость перенапряжения от межатомного расстояния с указанным минимумом еще отчетливей выражена, если вести сопоставление отдельно для металлов с гранецентрированной и с объемноцентрированной кубическими решетками, как это было сделано Лейдгейзером [44]. Примерно при этом же значении межатомного расстояния для металлов с одинаковой решеткой наблюдается максимум температуры плавления.

Н. Д. Томашовым [45], З. А. Иофа [46], В. И. Веселовским [47], В. С. Багодким [48], А. И. Красильщиковым [49] достигнуты значительные успехи при разборе механизмов электролитического выделения и электровосстановления кислорода. Особенно ясная картина получена для случая образования перекиси водорода из кислорода на ртутном катоде, который удалось разобрать почти с такой же полнотой, как реакцию выделения водорода [48].

Концентрация внимания советских электрохимиков на определенном этапе на электрохимических реакциях водорода и кислорода полностью оправдывается их большим практическим значением.

Задачей дальнейшего исследования является разбор механизма и определение промежуточных стадий для других важнейших реакций электроокисления и электровосстановления, например, образования хлоратов, перхлоратов, персульфатов.

В настоящее время можно считать твердо установленным, что первой стадией при электровосстановлении кислорода является образование иона O_2^- [48, 49]. Таким образом, наиболее распространенная реакция электровосстановления происходит без участия водорода, что ясно показывает ошибочность восходящей к Ферстеру [50] точки зрения об обязательном участии атомов водорода в реакциях электровосстановления. Нужно иметь в виду, что зависимость потенциала восстановления от величины pH еще не доказывает участия иона или атома водорода в самом элементарном акте реакции. Так, потенциал восстановления растворов щавелевой кислоты меняется с pH раствора. Однако, по данным Г. М. Флорианович, [97] наблюдаемая зависимость полностью объясняется, если принять, что первичной стадией электровосстановления является присоединение электрона к недиссоциированной молекуле щавелевой кислоты, содержание которой в растворе при заданной общей концентрации, естественно, изменяется при изменении pH. Представление о присоединении электрона к молекуле, как о первичной стадии реакции восстановления, находится в согласии с выводами, к которым приходит А. Н. Теренин [51] на основании исследования фотохимических процессов в растворах. Весьма вероятно, что элементарный акт реакции электровосстановления на катодах, мало адсорбирующих водород, как правило состоит в присоединении электрона к реагирующей частице.

Для реакции анодного выделения кислорода возникает тот же вопрос о природе медленной стадии, что и для катодного выделения водорода. Добавки некоторых органических веществ, например, тиомочевины, роданистого калия, резко повышают анодное перенапряжение на платине. Количество окислов на поверхности платины, как показали опыты А. Д. Обручевой, при этом, однако, снижается [98]. Таким образом, и в этом случае значительная часть перенапряжения должна быть связана с электрохимической стадией разряда, предшествующей появлению адсорбированного кислорода на поверхности электрода.

Большой интерес вызывает вопрос об образовании в качестве промежуточных продуктов электролиза активных частиц, которые могут находиться в адсорбированном состоянии или поступать в объем раствора. Уже Н. А. Бунге предполагал, что при электролизе растворов органических соединений возникают промежуточные валентно-ненасыщенные группы, превращающиеся затем в стабильные продукты электролиза путем димеризации или иных реакций [52]. Существование на электродах адсорбированных атомов или радикалов не вызывает сомнений, так как при каждом элементарном электрохимическом акте происходит, по крайней мере в большинстве случаев, переход только одного электрона, и всякий электрохимический процесс, в котором суммарное изменение валентностей превышает единицу, должен идти через ряд промежуточных неустойчивых образований*. Значительно менее ясен вопрос о появлении свободных радикалов или атомов в объеме.

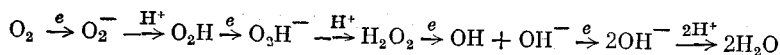
Для случая выделения водорода на катодах с высоким перенапряжением Н. И. Кобозевым и Н. И. Некрасовым [40, 53] было высказано предположение о переходе свободных атомов водорода в приэлектродный слой раствора. Элементарный энергетический расчет показывает, однако, что при достижимых значениях перенапряжения появление свободных атомов водорода в объеме раствора в доступных наблюдениям количествах невозможно; восстановление же суспензии WO_3 , которое Н. И. Кобозев и Н. И. Некрасов считали характерным показателем появления свободного атомарного водорода, без труда объясняется, если учесть наличие электронной проводимости у окислов вольфрама, как это было показано В. С. Багоцким и З. А. Иофа [54].

Как я уже упомянул, электровосстановление кислорода протекает через промежуточное образование радикал-иона O_2^- , однако, накопления последнего в растворе в количествах, превышающих равновесные в случае ртутного электрода не происходит [48].

Некоторые реакции электровосстановления, как например, восстановление O_2 на золоте, перекиси водорода и акриловой кислоты, сопровождаются появлением свободных радикалов, которые могут быть обнаружены по каталитическим эффектам: ускорению распада перекиси водорода [55] и иницированию полимеризации [56]. Вопрос о переходе активных групп с электрода в объем раствора требует дальнейшего глубокого исследования.

Изучение электрохимических процессов удобно производить с помощью ртутного капельного электрода, предложенного Я. Гейровским и получившего большое значение для аналитических и исследовательских целей. Однако представления, выдвигавшиеся Я. Гейровским и его сотрудниками для объяснения некоторых явлений, наблюдаемых с капельным электродом, в частности, так называемых полярографических максимумов, например, представления о дальнедействующих адсорбционных силах, исчезающих вблизи точки нулевого заряда, о влиянии неоднородности электрического поля на движение молекул в растворе и др. [57], были несовместимы с совокупностью наших сведений о явлениях на границе металл — раствор, полученных иными путями. Устранение этих кажущихся противоречий, достигнутое советскими исследователями, потребовало много труда; оно

* Так, восстановление O_2 в воду можно себе представить как результат чередования реакций присоединения электрона и иона водорода:



сделалось возможным только после того, как была развита и подтверждена на опыте теория гидродинамического поведения заряженных жидких поверхностей и поверхностей, несущих адсорбированные слои, и показано, что упомянутые явления связаны не с особенностями самого электрохимического процесса, а с движением поверхности жидкого металла — ртути [58]. Существенное значение имел также правильный расчет концентрационной поляризации при необратимых процессах на капельном электроде [59].

Мне хорошо известно, что выбор этого направления работы вызывал часто критику. Многие считали, что исследование движения капель является слишком специальной задачей, не заслуживающей внимания советских ученых. Мне кажется, однако, что такая точка зрения была неправильна. Законность выводов из теории электродных процессов не могла не оставаться под сомнением до тех пор, пока результаты опытов с капельными электродами приводили к физической картине, существенно отличной от картины, получающейся на электродах с покоящейся поверхностью. В качестве хорошей иллюстрации приведу случай с «водяной волной» Кольтгофа, нереальность которой была доказана в результате работ Т. А. Крюковой [60]. Укажу также, что исследование движения капель ртути привело к разработке аналитического метода обнаружения предельно-малых следов поверхностно-активных веществ [61], определению кинетики их адсорбции [62], установлению законов движения газовых пузырьков в жидкости и т. д. [63], что представляет самостоятельный теоретический и практический интерес.

С помощью капельного электрода может быть широко поставлено изучение зависимости реакционной способности органических молекул от их строения, одной из важнейших проблем физико-химии органических соединений. Направление это начинает у нас сейчас развиваться.

Во многих случаях присутствие адсорбирующихся ионов и органических молекул вызывает глубокие изменения в течении электродных процессов. Начало исследованию этих явлений было положено у нас Н. А. Изгарышевым и его сотрудниками [64], которым мы обязаны рядом существенных результатов, полученных в этой области. Мне кажется, однако, что Н. А. Изгарышевым при объяснении этих эффектов приписывается слишком большое значение объемным взаимодействиям между реагирующими частицами и введенными добавками, в частности, изменениям сольватации. Последние могут играть существенную роль только в достаточно концентрированных растворах, как например, при катодном выделении водорода из концентрированных растворов кислот. Однако, как раз исследование водородного перенапряжения в концентрированных кислотах [65] показывает, что изменение энергии активации электрохимической реакции составляет только долю изменения энергии сольватации реагирующей частицы. Эффекты эти, таким образом, не могут иметь существенного значения при умеренных концентрациях, когда коэффициенты активности при изменении концентрации сохраняют свое значение хотя бы по порядку величины. Исключение составляют, естественно, случаи явного химического взаимодействия в объеме с образованием прочных комплексов. В остальных случаях действие так называемых индифферентных добавок связано в первую очередь с образованием адсорбционных слоев. Так, М. А. Лошкаревым [66], Т. А. Крюковой [67] и другими показано, что в тех случаях, когда действие органических веществ проявляется, независимыми способами может быть обнаружена их адсорбция на поверхности электрода.

В качестве примера приведу поляризационные кривые для реакции восстановления иона $S_2O_8^{2-}$ на ртути в растворе Na_2SO_4 в присутствии

различных концентраций октилового спирта (рис. 7). Как видно, торможение реакции происходит всегда лишь в ограниченной области потенциалов, вне которой спирт не оказывает влияния на скорость восстановления. Границы этой области точно совпадают с границами области адсорбции органического вещества, найденными совершенно независимым путем, а именно, измерением емкости Hg-электрода переменным током в растворах 1 н. Na_2SO_4 + октиловый спирт. В других случаях интервал потенциалов, в котором происходит торможение процесса, уже интервала адсорбции, но всегда лежит в его пределах.

Адсорбция органических молекул происходит при потенциалах, не слишком удаленных от точки нулевого заряда металла. Положение этой

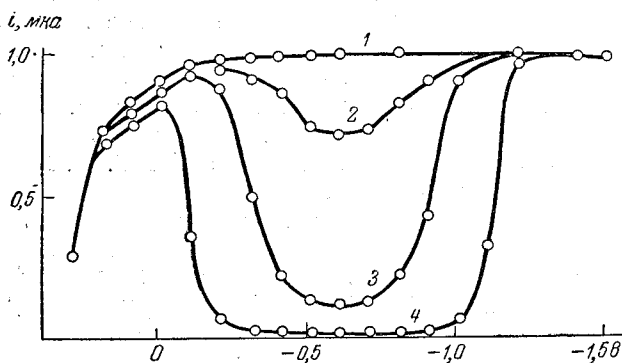


Рис. 7. Поларизационные кривые для растворов $1 \cdot 10^{-4}$ М $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ + 1 н. Na_2SO_4 + n-октиловый спирт. Концентрация спирта: 1—0; 2— $1 \cdot 10^{-4}$ М; 3— $2,4 \cdot 10^{-4}$ М; 4—насыщ. (Г. А. Крюкова и В. И. Мелик-Гайказян). Измерения против 1 н. Hg_2Cl_2 -электрода

точки определяет также значения потенциалов, соответствующих преимущественной адсорбции анионов или катионов. Поэтому оно имеет существенное значение для определения условий течения электрохимических реакций.

Советскими учеными показано, что потенциал нулевой точки — характерная величина, зависящая от природы металла и тесно связанная с работой выхода электрона. Вопрос этот достаточно широко

освещен в докладах совещания и я не буду на нем далее останавливаться [68]. Укажу только, что для его выяснения особенное значение имели работы С. В. Карпачева по контактным потенциалам и по электрокапиллярным явлениям в расплавах [69].

Начиная с классических работ И. А. Каблукова, электрохимия неводных растворов в нашей стране находилась всегда на высоком уровне. Исследование электродных процессов в неводных растворах, начатое в первых работах Н. А. Изгарышева [70], имеет большое теоретическое и прикладное значение; оно важно и для понимания явлений, происходящих в водных системах. В неводных растворах, естественно, в гораздо большей степени, чем в водных, должно выступать влияние взаимодействия между различными компонентами раствора, образование комплексов и ассоциированных молекул. Большой и ценный опытный материал по электродным процессам в неводных растворах и некоторых низкотемпературных расплавах накоплен в работах Киевской школы (В. А. Плотников, В. А. Избеков, О. К. Кудра, Я. А. Фиалков и др. [71]). Мне кажется, однако, что он не был еще до сих пор в достаточной мере использован для теоретических обобщений. Ряд интересных результатов получен при изучении электродных процессов в жидком аммиаке В. А. Плесковым [72].

Электроосаждение металлов было первым разделом электрохимии, получившим широкое применение в промышленности. С самого начала было ясно значение научно-исследовательской работы в этой области. В своем знаменитом мемуаре 1840 г. «Гальванопластика или способ по данным

образцам производить медные изделия из медных растворов с помощью гальванизма» Якоби говорит: «гальванизм будет служить новым примером и подкреплением в том все более и более распространяющемся мнении, что наука и практика должны взаимно поддерживать и усовершенствовать друг друга; что взаимное их действие друг на друга всегда будет иметь полезные следствия, что недоверчивость, отдалявшая до сих пор людей практических от людей ученых, теперь не может более иметь места и должна совершенно уничтожиться, что одни другим не должны отказывать в справедливом уважении и, наконец, что и самое малейшее зерно, посаженное наукою, рано или поздно, но непременно принесет плоды».

Якоби с совершенною четкостью сформулировал задачу выяснения влияния условий электролиза на свойства покрытий. Согласно Якоби, в более ранних работах «весьма мало было обращено внимания на вид и сложение, которые принимали восстановленные металлы. Обыкновенно металлы получались в виде порошка, более или менее мелких кристаллов, листочков, и при самых благоприятных обстоятельствах в виде шишек или бородавок, сросшихся вместе. Здесь случай играл всегда важную роль, или, лучше сказать, тогда еще не довольно известны были сложные законы этих образований». Вопросы, интересовавшие Якоби, волнуют электрохимиков и в наше время, спустя 110 лет.

Механизм процесса электроосаждения разносторонне и успешно изучался советскими электрохимиками, сумевшими также приложить выводы теории к решению ряда важных прикладных задач в этой области. Начало этому направлению было положено В. А. Кистяковским и Н. А. Изгарышевым. Работами А. Г. Самарцева [73], К. М. Горбуновой и П. Д. Данкова [74], А. Т. Ваграмяна [75] установлены условия образования кристаллических зародышей на чужеродных поверхностях, закономерности послойного роста граней кристаллов, влияние концентрационной поляризации и адсорбции органических веществ на процессы роста. Н. Т. Кудрявцевым [76] и М. А. Лошкаревым [77] определены условия образования различных типов осадков при электроосаждении. Г. С. Воздвиженским [78] выявлена роль кристаллической структуры в процессах анодного растворения. С. В. Горбачевым [79] изучено влияние температуры на ход процесса электроосаждения.

Особое внимание было уделено исследованию влияния адсорбции органических веществ на электроосаждение, проявляющееся по различным механизмам. В случае, с которым мы встречаемся в работах А. Т. Ваграмяна и К. М. Горбуновой, происходит экранирование части поверхности металла и рост на практически свободной от органического вещества поверхности. В результате конкуренции между увеличением растущей поверхности при осаждении металла и уменьшением ее вследствие адсорбции поверхностно-активных примесей на растущем кристалле автоматически устанавливается постоянное, не зависящее от силы тока, значение его плотности.

В присутствии достаточно сильно адсорбирующихся веществ, как показал М. А. Лошкарев, вся поверхность оказывается уже заполненной адсорбированными молекулами и при электроосаждении ионам приходится проходить через адсорбционный слой. При этом наблюдается резкое повышение поляризации или даже снижение предельного тока до значения, которое определяется уже не диффузией в объеме, а скоростью проникновения разряжающихся ионов в адсорбционный слой*.

* В обоих случаях присутствие органического вещества затрудняет наступление разряда иона. Иногда высказывается предположение, согласно которому действие органического вещества, прочно адсорбированного поверхностью металла, сводится в

Специфика явлений, связанных с условиями возникновения и роста кристаллической решетки и с влиянием на эти процессы состояния поверхности, накладывает особый отпечаток на кинетику процессов электроосаждения; необходимо подчеркнуть, однако, что сам процесс разряда ионов металла и в том случае, когда он происходит на совершенно чистой жидкой поверхности ртути, как и всякий другой электрохимический процесс, протекает, вообще говоря, с конечной скоростью. Методы исследования кинетики процесса разряда ионов металла изложены в докладах К. И. Розенталя и Б. В. Эршлера [80] и В. А. Плескова [81] на этом совещании.

Мне кажется, что дальнейших успехов в области теории процессов электроосаждения нужно ожидать в первую очередь на основе последовательного сочетания изучения кинетики элементарного акта электровосстановления катионов с исследованием явлений адсорбции на растущей поверхности металла и условий роста реальных кристаллов при учете отклонений от идеально правильной структуры. Особое внимание должно быть уделено электроосаждению металлов из неводных растворов.

Как по своему теоретическому, так и по прикладному значению одной из основных проблем электрохимической кинетики является вопрос о влиянии кислорода и других посторонних атомов или групп атомов, химически связанных с поверхностью металла, на течение электродных процессов, выражающееся в уменьшении их скорости, т. е. возникновении пассивного состояния. Кислородная теория пассивности получила в нашей стране широкое развитие и полное признание благодаря работам академика В. А. Кистяковского, создавшего фильмовую теорию пассивности еще в 1910 г. [82], и Г. В. Акимова и его сотрудников [83], исследовавших структуру окисных пленок и их влияние на стационарные потенциалы и коррозионную устойчивость металлов. Работы В. А. Кистяковского развивались далее его учениками. Необходимо отметить, что за рубежом имеют еще частично хождение псевдонаучные теории, трактующие пассивность как некое особое электронное состояние поверхности металла (Вольф Мюллер, Улиг).

Мне хотелось бы здесь остановиться в основном на одной стороне вопроса о пассивности, представляющей особый интерес с точки зрения электрохимической кинетики и вызвавшей большой интерес со стороны советских исследователей. Во многих работах ставился и продолжает ставиться вопрос: нужно ли рассматривать пассивность как следствие механического закрытия поверхности индифферентным слоем или же пассивность является результатом изменения химических и электрических свойств поверхностного слоя под влиянием появления на нем посторонних атомов? Применяя электрохимическую микрометодику снятия кривых заряжения, позволяющую определять с большой точностью малые количества кислорода, Б. В. Эршлер [84] для случая анодной пассивации платины в растворах HCl и Б. Н. Кабанов [85] для случая анодной пассивации железа в разбавленных щелочах показали, что типичные явления пас-

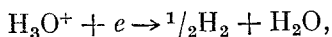
основном к снижению выигрыша энергии при присоединении продукта разряда — атома — к поверхности металла. Такое объяснение, однако, неправильно. При потенциалах более отрицательных, чем потенциал десорбции органического вещества, молекулы воды адсорбируются поверхностью сильнее, чем молекулы органического вещества. Тем не менее присутствие их в случае многих металлов не препятствует акту разряда. Влияние органических молекул на разряд катионов сводится, по видимому, к затруднению их подхода к поверхности электрода, которое проявляется также в снижении емкости двойного слоя; величина этого затруднения зависит не только от энергии адсорбции молекул, но и от их геометрических размеров.

сивации наблюдаются уже при заполнениях поверхности кислородом, не превышающих образования монокатомного слоя. Более того, как оказывается, при наличии таких тончайших пассивирующих слоев можно уже наблюдать и явления снятия пассивного состояния под действием ионов хлора, которые обычно, напр. Эвансом, объяснялись способностью ионов хлора проникать через поры окисного покрытия, закрывающего поверхность. Последнее, если можно так выразиться, макроскопическое объяснение, очевидно, неприменимо к монокатомным слоям, и активацию ионами хлора приходится рассматривать как следствие адсорбционного вытеснения кислорода хлором. Химическая природа пассивирующего действия особенно ярко сказывается в том, что те же самые хемосорбированные атомы, например, атомы галогенов, кислорода, смотря по условиям, могут оказывать как пассивирующее, так и активирующее действие на электрохимическое поведение металлов. Так, хемосорбция брома и иода, обычно рассматриваемых как типичные активаторы, в сильно кислых растворах резко замедляет растворение железа [86]. Такая двойственность действия, конечно, была бы невозможна при простом механическом закрытии поверхности. Поэтому мне кажется правильным считать, что пассивирующее действие в первую очередь определяется условиями химического взаимодействия между поверхностью металла и посторонними атомами в слоях молекулярной толщины. Наряду с этим, однако, во многих случаях, например, изученных Л. Ю. Курцем и А. Г. Самарцевым [87], Н. Д. Томашевым [88], Б. Н. Кабановым [101] и другими, необходимо учитывать простое закрытие поверхности более толстыми слоями окислов или солей. Эти обе стороны вопроса о пассивности нельзя рассматривать оторванно друг от друга. Присутствие на поверхности более толстых слоев, от которых зависят условия взаимодействия между металлом и электролитом, играет весьма существенную роль в явлении возникновения химической пассивности, и построение полной теории пассивности требует детального исследования их структуры и условий образования. На практике прочное пассивное состояние осуществляется благодаря созданию как одной, так и другой формы пассивности, а также комбинации обеих одновременно.

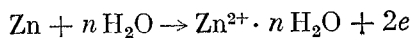
Накопленный материал, как мне кажется, позволяет в ближайшее время подойти к созданию количественной теории возникновения, устойчивости и разрушения пассивирующих слоев.

Для понимания условий образования пассивирующих слоев в растворах электролитов существенное значение имеет сопоставление законов их роста с законами роста таких же слоев при взаимодействии металлов с газовой фазой. П. Д. Данковым, К. А. Кочетковым, Р. Х. Бурштейн, В. И. Архаровым, А. А. Смирновым и другими достигнуты значительные успехи в изучении этой проблемы.

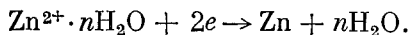
Закономерности электрохимической кинетики имеют существенное значение для истолкования механизма взаимодействия между металлами и растворами электролитов, лежащего в основе большей части коррозионных явлений. Действительно, реакции эти являются, как правило, электрохимическими, т. е. могут быть представлены как результат одновременного независимого течения нескольких катодных и анодных процессов. Так, при растворении цинка в серной кислоте происходит разряд ионов водорода с образованием молекулярного водорода



ионизация цинка с переходом ионов цинка в раствор



и обратный процесс разряда образовавшихся ионов цинка



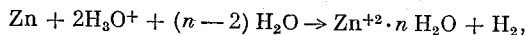
Предположим, что катодные и анодные процессы являются сопряженными, т. е. протекают одновременно, но статистически независимо друг от друга*, со скоростями, которые определяются согласно законам электрохимической кинетики общим значением потенциала на границе металл — раствор, составом раствора и условиями диффузии к поверхности электрода. Это предположение позволит нам, при учете того обстоятельства, что в отсутствии внешнего тока суммы скоростей всех катодных и всех анодных процессов равны между собой, получить количественные выражения как для скорости итоговой реакции, непосредственно наблюдаемой на опыте, так и для величины потенциала реагирующего металла. Я приведу два примера приложения этого способа трактовки растворения металлов. Зная равновесные потенциалы амальгам и кинетику выделения водорода из щелочных растворов на ртути, согласно теории замедленного разряда определяемому уравнением

$$\varphi = 1,56 - \frac{2RT}{F} \ln i_n + \psi_1. \quad (5)$$

(φ — полный скачок потенциала, ψ_1 — скачок потенциала в диффузной части двойного слоя, i_n — скорость выделения водорода в а/см²), можно вычислить скорости разложения амальгам щелочных металлов водными растворами и возникающие при этом потенциалы в согласии с опытом [89]. Одно и то же уравнение, содержащее только одну определяемую из опыта постоянную, оказывается применимым к амальгамам различных металлов, например, калия, натрия, лития, к случаям разложения чистой водой, щелочными растворами и растворами с добавками солей. Подобным же образом из кинетики электровосстановления кислорода на ртутном электроде и равновесного потенциала ртути можно вычислить скорость саморастворения ртути в присутствии кислорода воздуха [90]. Аналогичные представления были с успехом применены Я. В. Дурдиным [91], А. И. Шултиным [92] и Я. М. Колотыркиным [93] к растворению твердых металлов в кислотах.

При наличии химической или физической неоднородности поверхности твердого электрода, которая обычно имеет место в реальных условиях, скорость электрохимических процессов, если только она не определяется скоростью диффузии в растворе, различна в различных точках его поверхности. При диффузионной кинетике различие в скоростях может быть вызвано разной доступностью различных участков поверхности. Неоднородность поверхности или неодинаковая доступность разных ее участков реагирующим веществам могут привести к частичному или даже практиче-

* Иными словами, вероятность элементарного акта каждой из перечисленных реакций в рассматриваемом участке поверхности не зависит от одновременного течения остальных. В этом предположении заключается смысл электрохимического истолкования суммарной реакции растворения металла в кислоте. Если бы мы рассматривали последнюю как обычную химическую реакцию, то мы должны были бы считать, что ионизация цинка и разряд иона водорода неразрывно связаны между собой в одном элементарном акте.



иначе говоря, реакцию растворения нельзя было бы разложить на независимо протекающие катодные и анодные процессы.

ски полному пространственному разделению катодных и анодных процессов, т. е. к появлению местных локальных элементов.

Теория местных элементов и исследование влияния структурных факторов на коррозию получили у нас широкое развитие благодаря работам Г. В. Акимова и его сотрудников: Н. Д. Томашова, А. И. Голубева, И. А. Левина и др. [83, 94]. Работы эти проводились в тесной связи с решением практически важных задач по созданию коррозионно-устойчивых материалов и определению условий их применения. В последние годы, благодаря разработке микрометодики определения потенциалов в различных точках корродирующей поверхности металла, удалось получить электрохимические характеристики отдельных составляющих реальных сплавов, что имеет большое значение для определения условий их устойчивости. Это направление подробнее освещено в докладе Г. В. Акимова [95].

Теория местных элементов и представление о сопряженном течении электрохимических реакций часто противопоставляются друг другу. В действительности, существование катодных и анодных участков с преимущественным прохождением тока в одном направлении ничего не изменяет в том, что на каждом участке поверхности металла должен идти любой из возможных для данной системы процессов со скоростью, которая зависит только от величины скачка потенциала и условий подачи вещества на этом участке.

Причина указанного, по моему мнению, неправильного, противопоставления заключается, с одной стороны, в использовании некоторыми коррозийщиками не имеющего физического обоснования предположения об обязательном разделении катодного и анодного процессов, с другой стороны, может быть и в том, что в популярных изложениях представления о сопряженных реакциях иногда недостаточно подчеркивалось значение локализации анодного процесса для течения коррозии.

В связи с этим я хотел бы подчеркнуть, что хотя при коррозии часто имеет место пространственное разделение катодного и анодного процессов, оно не вытекает принудительно из различия в природе этих процессов. Это лучше всего видно, если рассмотреть случай обратимого (равновесного) электрода, когда катодный и анодный процессы проходят через те же стадии, но в обратной последовательности. На таком электроде идет ток обмена, который легко обнаружить, например, с помощью меченых атомов, причем согласно принципу детального равновесия, вероятности течения катодного и анодного процессов на любом участке поверхности электрода в этом случае должны быть в точности равны между собой *.

* Поясним на примере, каким образом осуществляется в этом случае равенство скоростей катодного и анодного процессов на любом участке поверхности электрода при неоднородности последней. Рассмотрим сначала случай индифферентного металла, например, платины, находящегося в равновесии с газообразным водородом и погруженного в раствор, содержащий ионы водорода. На поверхности электрода могут быть участки с меньшей и большей энергией адсорбции атома водорода. Может показаться, что на участках первого рода должна происходить преимущественная ионизация адсорбированного водорода, а на участках второго рода — преимущественный разряд ионов раствора. В действительности, однако, на участках с большей энергией адсорбции концентрация адсорбированного водорода повышена, что увеличивает вероятность ионизации по сравнению с участками с меньшей энергией адсорбции. В результате, как легко убедиться, скорости катодного и анодного процессов оказываются равными между собою на участках любого типа. Рассмотрим теперь случай металлического кристалла равновесной формы в равновесии с раствором, содержащим его ионы, например Cd в растворе CdSO_4 . На каждой из граней равновесного кристалла имеются атомы с различной прочностью связи, вероятность ионизации которых соответственно различна. Так, прочность связи минимальна, если атом имеет только одного ближайшего соседа (единочный атом, сидящий над плоской поверхностью грани). Такие атомы должны легче всего ионизироваться, вероятность же появления атома металла в таком

Эти соображения, однако, не должны приводить нас к недооценке значения возможности пространственного разделения катодного и анодного процессов при течении коррозионных явлений. Если на поверхности имеются участки, на которых энергия активации катодного или анодного процессов значительно ниже по сравнению с ее значением на остальной части, то пространственное разделение катодного и анодного процессов вызывает значительное увеличение суммарной скорости коррозии. Кроме того, распределение скоростей анодного процесса на поверхности электрода имеет большое значение для определения характера коррозии и степени ее опасности. Внимание, проявляемое к проблеме местных элементов со стороны исследователей в области коррозии, является поэтому вполне естественным и законным. При правильной формулировке представления о местных элементах и о сопряженных электрохимических процессах не исключают, а дополняют друг друга и должны быть в равной мере использованы в дальнейшем развитии электрохимической теории коррозии.

Теория электрохимических процессов является важным разделом химической кинетики, и разработка ее поможет решить ряд других кинетических проблем. К числу последних, например, относятся: солевой эффект при ионном катализе, вопрос о возникновении свободных радикалов при окислении ионами переменной валентности, зависимость реакционной способности от природы химических связей в реагирующей молекуле. Во всех тех случаях, когда в общекинетических вопросах мы встречаемся с действием мощных электрохимических полей на реагирующие частицы и влиянием их на течение химического процесса, проведение реакции в электрохимических условиях, позволяющее варьировать интенсивности полей в широких пределах, поможет понять ее механизм. Применение методов электрохимической кинетики позволяет также разрешить ряд вопросов из области теории адсорбции, коллоидной химии, гетерогенного катализа, гидродинамики.

Мне уже приходилось в других докладах давать примеры использования электрохимических данных для решения вопросов коллоидной химии и гетерогенного катализа [96]. Приведу здесь два примера применения электрохимических методов к решению совсем иных физических или физико-химических проблем.

Для теории теплопередачи имеет существенное значение вопрос о том, исчезает ли турбулентность скачкообразно при переходе к вязкому или ламинарному подслою или постепенно убывает при приближении к твердой стенке, как это принимают Л. Д. Ландау и В. Г. Левич. Предположения эти приводят к несколько различным зависимостям величины предельного тока от коэффициента диффузии диффундирующей частицы при высоких числах Рейнольдса, и измерения И. А. Багоцкой, проведенные с большим вращающимся электродом, решили вопрос в пользу предположения о постепенном убывании турбулентности [99].

В качестве второго примера я приведу работу В. И. Мелик-Гайказяна [10], которому удалось, измеряя зависимость емкости ртутного электрода от частоты переменного тока, с которым проводится измерение, определить время установления адсорбционного равновесия в растворах

положении вследствие разряда иона минимальна. Казалось бы, что при процессе обмена такие атомы должны полностью исчезнуть с поверхности, т. е. компенсация скоростей процесса ионизации и возникновения таких атомов на поверхности невозможна. В действительности, однако, из-за энергетической невыгодности указанного положения, равновесная концентрация таких атомов на поверхности грани мала, между тем как число мест, на которые такой атом можно посадить, велико. Благодаря этому и происходит выравнивание скоростей прямого и обратного процессов.

нормальных спиртов жирного ряда, равное тысячным или десятитысячным долям секунды, показать, что наиболее медленной стадией при процессе адсорбции спиртов является процесс диффузии, и найти из измерений емкости зависимость адсорбированного количества органического вещества от концентрации.

Приведенные соображения показывают, что развитие электрохимической кинетики не может быть оторвано от общего развития физической химии.

Теория электродных процессов имеет в настоящее время достаточно прочную научную основу и мы вправе ожидать от нее выводов, имеющих прикладное значение.

В соответствующих частях моего доклада я уже упоминал о значении, которое имели исследования по механизму электроосаждения и по теории коррозионных процессов для решения прикладных вопросов в этих областях. К этим двум разделам прикладной электрохимии можно добавить еще и другие, например, область химических источников тока. Как при улучшении существующих, так и при создании новых источников тока находили себе применение теоретические положения, которые я высказывал в сегодняшнем докладе. В целом необходимо признать, однако, что применение теории электродных процессов к решению прикладных задач до сих пор еще было недостаточным, что я в первую очередь отношу и к ряду своих работ. Одна из причин этого недостатка, которая только теперь устраняется, это отсутствие пособий по электрохимической кинетике, доступных достаточно широкому кругу читателей.

Дальнейшей первоочередной задачей, в решении которой настоящее совещание может и должно сыграть существенную роль, является более широкое применение теоретической электрохимии к процессам электрохимической промышленности, электроосаждению металлов, химическим источникам тока и защите от коррозии. Только идя по этому пути, советская электрохимия завоюет себе право в полной мере считаться передовой наукой.

ЛИТЕРАТУРА

1. Э. Х. Ленц. Bull. de la classe phys.-math. de l'Acad. Sciences de St.-Pbg., 1, 209 (1843); Избранные труды, Изд. АН СССР, 1950.
2. Э. Х. Ленц, А. С. Савельев. Bull. de la classe phys.-math. de l'Acad. Sciences de St.-Pbg., 5, 1 (1847); А. С. Савельев. О явлениях поляризации в гальванической цепи. СПб, 1845.
3. Н. П. Федотьев. ЖПХ, 22, 1045 (1949).
4. Н. Е. Хомутов. ЖФХ, 24, 1030 (1950).
5. С. А. Балезин, В. П. Баранник. Усп. химии, 19, 641 (1950).
6. Р. А. Колли. ЖРФХО, Физ. отд., 10, 177 (1878).
7. А. П. Соколов. ЖРФХО, Физ. отд., 19, 191 (1887).
8. M. Le Blanc. Die elektromotorische Kräfte der Polarisation und ihre Messung mit Hilfe des Oszillographen, 1910.
9. Н. А. Изгарышев. ЖРФХО, 58, 1175 (1926); Z. Elektrochem., 34, 128 (1928).
10. В. И. Мелик-Гайказян. ЖФХ, 26, 560 (1952); В. И. Мелик-Гайказян и П. И. Долин. ДАН СССР, 66, 409 (1949).
11. A. Eucken. Z. phys. Chem. (B), 1, 375 (1928); Lehrbuch der chemischen Physik, 1930, S. 571.
12. Н. А. Изгарышев. Тр. Второй всесоюзной конференции по теоретической и прикладной электрохимии, Киев, 1949.
13. Kimball, S. Glasstone, Glassner. J. Chem. Phys., 9, 91 (1941).
14. F. Bowden. Trans. Far. Soc., 24, 473 (1929).
15. P. Herassymenko. Rec. trav. chim. Pays-Bas, 44, 503 (1925).
16. В. С. Багоцкий и И. Е. Яблокова. ЖФХ, 23, 413 (1949).

17. A. Hickling, F. Salt. Trans. Far. Soc., 36, 1226 (1940); 37, 224, 319, 333, 450 (1941).
18. Б. Н. Кабанов. ЖФХ, 8, 486 (1936).
19. А. Н. Фрумкин. Acta Physicochim. URSS, 18, 23 (1943).
20. Electrode Potentials, Discussions Faraday Society, 1947.
21. J. O. Bockris, B. E. Conway. Trans. Far. Soc., 45, 989 (1949); J. O. M. Bockris, R. Parsons, Там же, 916; A. M. Azzam and J. O. Bockris. Nature, 165, 403 (1950).
22. В. Г. Левич. ЖФХ, 18, 335 (1944); ЖФХ, 22, 575, 711, 721 (1948). Физико-химическая гидродинамика. Изд. АН СССР. 1952.
23. Ю. Г. Сивер и Б. Н. Кабанов. ЖФХ, 22, 53 (1948); 23, 428 (1949).
24. З. У. Духнякова. Автореферат диссертации, ЛГУ, 1950.
25. А. Н. Фрумкин. ЖФХ, 24, 244 (1950); Z. phys. Chem., (A) 160, 116 (1932); 164, 121 (1933).
26. В. С. Багоцкий. ДАН СССР, 58, 1387 (1947).
27. A. Vethune. J. Am. Chem. Soc., 71, 1556 (1949).
28. С. Глестон, Р. Лейдлер, Г. Эйринг. Теория абсолютных скоростей реакций, ИЛ, 1948.
29. Н. Е. Хомутов. ЖФХ, 24, 120 (1950).
30. А. Н. Фрумкин. Acta Physicochim. URSS, 12, 481 (1940).
31. Т. А. Крюкова. ДАН СССР, 65, 517 (1949).
32. П. И. Долин и Б. В. Эршлер. ЖФХ, 14, 386 (1940); П. И. Долин, Б. В. Эршлер и А. Н. Фрумкин. Там же, 907; К. И. Розенталь, П. И. Долин, Б. В. Эршлер. ЖФХ, 18, 60 (1946).
33. А. И. Федорова. ЖФХ, 27, 517 (1953); А. Н. Фрумкин и Н. А. Аладжалова. ЖФХ, 18, 493 (1944).
34. J. Horiuti, Ikusima. Proc. Imp. Acad., Tokyo, 15, 39 (1939); П. Д. Луковцев. ЖФХ, 21, 589 (1947); Okamoto, Horiuti, Hirota. Sc. rap. Inst. Phys. Chem. Res., Tokyo, 29, 283 (1936).
35. П. Д. Луковцев и С. Д. Левина. ЖФХ, 21, 599 (1947).
36. А. Н. Фрумкин. ЖФХ, 10, 568 (1937); А. Н. Фрумкин и Н. А. Аладжалова, ЖФХ, 18, 493 (1944).
37. Н. И. Кобозев и В. В. Монбланова. ЖФХ, 6, 308 (1935); 7, 645 (1936).
38. M. Hitzler, C. A. Knorr und F. R. Mertens. Z. Elektrochem., 53, 228 (1949); M. Hitzler und C. A. Knorr. Ib. 53, 233 (1949); H. Fischer und H. Heiling. Ib. 54, 184 (1950); R. Mish, R. Bernstein a. H. McDonald. J. Phys. Coll. Chem., 54, 681 (1950).
39. K. Vetter. Z. phys. Chem., 194, 199, 284 (1950).
40. Н. И. Кобозев и Н. И. Некрасов. Z. Electrochem., 36, 529 (1930).
41. Н. Д. Соколов. ДАН СССР, 61, 87 (1948).
42. М. И. Темкин. Настоящий сборник, стр. 181; ЖФХ, 22, 1081 (1948).
43. А. Р. Лоренц. ЖФХ, 24, 853 (1950).
44. H. Leidheiser. J.A.C.S., 71, 3634 (1949).
45. Н. Д. Томашов. Коррозия металлов с кислородной деполаризацией. Изд. АН СССР, 1947.
46. З. А. Иофа, Я. Б. Шимшелевич и Е. И. Андреева. ЖФХ, 23, 828 (1949).
47. В. И. Веселовский. Диссертация, Физ.-хим. ин-т им. Л. Я. Карпова, 1950; настоящий сборник, стр. 47; Ц. И. Залкинд и Б. В. Эршлер. ЖФХ 25, 565 (1951).
48. В. С. Багоцкий и Д. Л. Мотов. ДАН СССР, 71, 501 (1950); В. С. Багоцкий и И. Е. Яблокова. ДАН СССР, 84, 745 (1952).
49. А. И. Красильщиков. ЖФХ, 23, 332 (1949).
50. F. Förster. Elektrochemie wässriger Lösungen, 3-е изд., 1922, S. 570.
51. А. Н. Теренин. Фотохимия красителей и родственных органических соединений. М.—Л., Изд. АН СССР, 1947.
52. Н. А. Бунге. К вопросу об электролизе органических соединений. Киев, 1870.
53. Н. И. Кобозев, В. В. Монбланова и С. В. Кириллова. ЖФХ, 20, 653 (1946); Н. И. Кобозев и В. В. Монбланова. ЖФХ, 22, 1511 (1948).
54. В. С. Багоцкий и З. А. Иофа. ДАН СССР, 53, 443 (1946); В. С. Багоцкий, З. А. Иофа и А. Н. Фрумкин. ЖФХ, 21, 241 (1947); П. Д. Луковцев. ДАН СССР 88, 875 (1953).
55. Б. Н. Кабанов и М. М. Никифорова. Дипломная работа. МГУ, 1950; J. Kolthoff, J. Jordan. J.A.C.S. 74, 480, (1952).

56. E. Dineen, T. Schwan, C. Wilson. J. Am. El. Soc., 96, 226 (1949).
57. J. Heyrovsky. Polarographie. Wien, 1944, S. 175.
58. А. Н. Фрумкин. Добавление к переводу книги Кольтофф и Лингейн. Полярография, М., 1948; А. Н. Фрумкин и В. Г. Левич. ЖФХ, 21, 1335, 1183 (1947); Т. И. Попова и Т. А. Крюкова. ЖФХ, 25, 283 (1951); Т. А. Крюкова. ЖФХ, 21, 365 (1947); 20, 1179 (1946).
59. В. С. Багоцкий. ЖФХ, 22, 1466 (1948); Н. Н. Мейман. Там же, 1454.
60. Т. А. Крюкова. ЖФХ, 20, 1179 (1946).
61. Т. А. Крюкова. Завод. лабор., 14, 511, 639, 765 (1948).
62. Т. А. Крюкова и А. Н. Фрумкин. ЖФХ, 23, 819 (1949).
63. А. В. Городецкая. ЖФХ, 23, 71 (1949).
64. Н. А. Изгарышев и П. С. Титов. ЖРФХО, 49, 573 (1917); 50, 225 (1920); Тр. Второй всесоюзной конференции по теоретической и прикладной электрохимии, Киев, 1949.
65. З. А. Иофа и А. Н. Фрумкин. ЖФХ, 18, 268 (1944).
66. М. А. Лошкарёв, В. И. Сотникова и А. А. Крюкова. ЖФХ, 21, 219 (1947); М. А. Лошкарёв и А. А. Крюкова. ЖФХ, 23, 201, 221, 1457 (1949); ДАН СССР, 62, 97 (1948); 77, 919 (1950); М. А. Лошкарёв. ДАН СССР, 77, 729 (1950).
67. Т. А. Крюкова. Настоящий сборник, стр. 315; ЖФХ, 24, 437 (1950).
68. Б. В. Эршлер; Я. М. Колотыркин; Л. И. Антропов. Настоящий сборник, стр. 357; 369; 380.
69. С. В. Карпачев и А. Г. Стромберг. ЖФХ, 17, 1 (1943); 18, 47, (1944); Смирнов. ЖФХ, 22, 349 (1948).
70. Н. А. Изгарышев. Исследования в области электродных процессов. Москва, 1914.
71. Я. А. Филалов. Зап. Ін-ту хімії АН УРСР, 9, 412 (1947); С. И. Якубсон и И. Л. Кацнельсон. Электролитные неводные растворы. Киев, 1941.
72. В. А. Плесков. ЖФХ, 19, 615 (1945); Е. М. Гесслер и В. А. Плесков. ЖФХ, 24, 445 (1950).
73. А. Г. Самарцев и К. С. Евстропьев. ЖФХ, 5, 854 (1934); А. Г. Самарцев. Тр. Второй всесоюзной конференции по коррозии металлов, т. 1. Изд. АН СССР, 1940.
74. К. М. Горбунова и П. Д. Данков. Усп. химии, 17, 710 (1948); ЖФХ, 23, 616 (1949); К. М. Горбунова и А. И. Жукова. ЖФХ, 23, 605 (1949); ЖФХ, 22, 1097 (1948); К. М. Горбунова, Т. В. Ивановская и О. С. Попова. Настоящий сборник, стр. 396.
75. А. Т. Ваграмян. Электроосаждение металлов. Изд. АН СССР, 1950, Тр. Второй всесоюзной конференции по теоретической и прикладной электрохимии, Киев, 1949.
76. Н. Т. Кудрявцев. Диссертация, ИФХ АН СССР, 1950; Настоящий сборник, стр. 258.
77. М. А. Лошкарёв, О. А. Есин и В. И. Сотникова. ЖФХ, 9, 1412 (1939); М. А. Лошкарёв. Диссертация, ИФХ АН СССР, 1949; М. А. Лошкарёв и А. А. Крюкова, ЖФХ, 22, 805, 815 (1948).
78. Г. С. Воздвиженский. Настоящий сборник, стр. 151; Тр. Второй всесоюзной конференции по теоретической и прикладной электрохимии, Киев, 1949; Г. С. Воздвиженский и В. Дмитриев. ДАН СССР, 66, 227 (1949).
79. С. В. Горбачев. ЖФХ, 24, 881 (1950).
80. Б. В. Эршлер и К. И. Розенталь. Настоящий сборник, стр. 444.
81. В. А. Плесков и Н. Б. Миллер. Настоящий сборник, стр. 165.
82. В. А. Кистяковский. Электрохимические реакции и электродные потенциалы, 1910; Сообщение о научно-технических работах в Республике, вып. 24, 1928, стр. 193; В. А. Кистяковский и И. В. Кротов. Изв. АН СССР, Физ.-мат. отд., 1930, стр. 715; В. А. Кистяковский. Усп. химии, 2, 237 (1933); Сб. «Математика и естествознание в СССР», Изд. АН СССР, Л., 1938, стр. 416.
83. Г. В. Акимов. Основы учения о коррозии и защите металлов, Металлургиздат, 1946; Теория и методы исследования коррозии металлов. М., Изд. АН СССР, 1945; Исследования в области электрохимического и коррозионного поведения металлов и сплавов. (Сб. работ под редакцией Г. В. Акимова). Оборонгиз, 1950; Г. В. Акимов. Усп. химии, 16, 353 (1947).
84. Б. В. Эршлер. Тр. Второй всесоюзной конференции по коррозии металлов, т. 2, М., Изд. АН СССР, 1943.
85. Б. Н. Кабанов и Д. И. Лейкис. ДАН СССР, 37, 258 (1942); ДАН СССР, 58, 1658 (1947); Л. В. Ванюкова и Б. Н. Кабанов. ДАН СССР, 59, 917 (1948).

86. З. А. Иофа и Л. А. Медведева. ДАН СССР, 69, 213 (1949); В. В. Лосев. ДАН СССР 88, 499 (1953).
87. Л. Ю. Курц. К вопросу об анодной пассивности металлов, Изд. АН СССР, 1936; А. Г. Самарцев. ДАН, 35, 234 (1942); Оксидные покрытия на металлах. Изд. АН СССР, 1944.
88. Н. Д. Томашов. Вестник инженеров и техников, 1946, стр. 59; Г. В. Акимов, Н. Д. Томашов и М. Н. Тюкина. ЖОХ, 11, 433 (1941); 12, 568 (1942).
89. З. А. Иофа и О. Л. Капцан. Тр. Второй конференции по электрохимии, Киев, 1949; О. Л. Капцан и З. А. Иофа. ЖФХ, 26, 193, 201 (1952); З. А. Иофа и З. Б. Печковская. ДАН СССР, 59, 265 (1948).
90. И. А. Багоцкая. ЖФХ, 25, 459 (1951); 26, 659 (1952).
91. Я. В. Дурдин. Уч. зап. Ленингр. ун-та № 40. Серия хим. наук, вып. 3, 4 (1939).
92. А. И. Шултин. ЖФХ, 15, 359, 370 (1941); 18, 61 (1944).
93. Я. М. Колотыркин и Н. Е. Бунз. ЖФХ, 21, 581 (1947); Я. М. Колотыркин и А. Н. Фрумкин. ЖФХ, 15, 346 (1941); ДАН СССР, 33, 446, 561 (1941); Я. М. Колотыркин. ЖФХ 25, 1248 (1951).
94. Г. В. Акимов. Тр. Второй всесоюзной конференции по коррозии металлов, т. I, Изд. АН СССР, 1940; Усп. химии, 12, 374 (1943); Н. Д. Томашов. ЖФХ, 10, 43 (1937); 12, 414 (1938); Г. В. Акимов, Г. Б. Кларк и И. А. Левин. ДАН СССР, 59, № 175 (1948); И. А. Левин, Г. Б. Кларк и Г. В. Акимов. ДАН СССР, 63, № 4, 399 (1948); Н. Д. Томашов. Теория коррозии металлов, Металлургиздат, 1952.
95. Г. В. Акимов. Настоящий сборник, стр. 105.
96. А. Н. Фрумкин. Сб. «Проблемы кинетики и катализа», вып. 6, М., Изд. АН СССР, 1949, стр. 85.
97. Г. М. Флорианович и А. Н. Фрумкин. ДАН СССР 79, 997 (1951); 80, 907 (1951).
98. А. Д. Обручева. ЖФХ, 26, 1448 (1952).
99. И. А. Багоцкая. ДАН СССР, 85, 1057 (1952).
100. Н. И. Кобозев. ЖФХ, 26, 112, 438 (1952); А. Н. Фрумкин, З. А. Иофа, В. С. Багоцкий. ЖФХ, 26, 1854 (1952).
101. Б. Н. Кабанов. ДАН СССР, 31, 338, 582 (1941); Тр. Второй всесоюзной конференции по коррозии металлов, т. 2, 67 (1943); настоящий сборник, стр. 138.