

СВЯЗЬ МЕЖДУ ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЕМ ВОДОРОДА НА СВИНЦОВОМ, КАДМИЕВОМ И ТАЛЛИЕВОМ ЭЛЕКТРОДАХ И ЗНАКОМ ЗАРЯДА ПОВЕРХНОСТИ ПОСЛЕДНИХ В КИСЛЫХ РАСТВОРАХ

Я. М. Колотыркин и Л. А. Медведева

Уже в первых работах, посвященных перенапряжению, была замечена зависимость этого явления от природы металла. Большое число работ, выполненных с тех пор в этой области, не привели, однако, к окончательному выяснению природы этой связи. Более того, при решении этой проблемы разные авторы получили противоречивые экспериментальные данные.

Анализ имеющихся экспериментальных данных показывает, что причины расхождений полученных результатов во многих случаях лежат в том, что не учитывается возможность влияния на электрохимическую кинетику адсорбционного взаимодействия между электродом и раствором, изменение этого взаимодействия с изменением степени поляризации электрода и, в первую очередь, с изменением знака заряда поверхности.

В связи с этим представлялось естественным связать перенапряжение водорода на данном металле со значением потенциала, отвечающего нулевому заряду поверхности электрода.

Согласно теории замедленного разряда скорость электродной реакции существенно зависит от строения двойного слоя.

Если следовать этой теории, можно ожидать, что изменение знака заряда поверхности и сопровождающее его изменение адсорбционных свойств электрода скажется на кинетике выделения водорода, что можно обнаружить измерением перенапряжения как в области потенциалов, соответствующих положительному заряду поверхности, так и в области потенциалов, соответствующих отрицательному заряду.

В отдельных работах [1] по перенапряжению высказывались предположения о возможности изменения состояния поверхности и кинетики электродной реакции при потенциалах, соответствующих или близких к нулевому заряду поверхности электрода. Несмотря на это, в большинстве экспериментальных работ это обстоятельство игнорировалось. Последнее может быть связано с тем, что потенциалы, соответствующие нулевым зарядам поверхности для подавляющего числа металлов, с которыми проводились измерения по перенапряжению, до последнего времени не были известны.

Изменение кинетики электрохимического выделения водорода в результате адсорбции поверхностно-активных веществ неоднократно рассматривалось в электрохимической литературе [2]. В частности, З. А. Иофа и А. Н. Фрумкин [3, 4, 5] при объяснении аномального хода кривых перенапряжения на ртутном и свинцовом электродах в концентрированных растворах кислот и в присутствии поверхностно-активных анионов

подробно рассмотрели возможность изменения структуры двойного электрического слоя и величины потенциала диффузной части двойного слоя (ψ_1) в результате адсорбции анионов.

Полагая, что количественной мерой влияния адсорбции на перенапряжение является величина ψ_1 -потенциала, З. А. Иофа и А. Н. Фрумкин вывели уравнение, связывающее величину последнего со сдвигом электрокапиллярного максимума и активностью кислоты

$$\psi_1 = (\varphi_{\max})_r + \frac{RT}{E} \ln a_{\pm} + \varphi_0, \quad (1)$$

где $(\varphi_{\max})_r$ — потенциал максимума электрокапиллярной кривой, измеренный против обратимого водородного электрода в том же растворе; φ_0 — потенциал максимума электрокапиллярной кривой в отсутствие поверхностно-активных анионов, отнесенный к нормальному водородному электроду.

Однако следует отметить, что сделанное в цитированной работе сравнение величины ψ_1 -потенциалов, полученных из электрокапиллярных данных с соответствующими величинами, вытекающими из кривых перенапряжения, не дало вполне удовлетворительных результатов. Данные, полученные из кривых перенапряжения, всегда имели более низкое значение по сравнению с данными электрокапиллярных измерений.

На основании электрокапиллярных данных исследованные анионы по их адсорбционной способности были расположены авторами в следующий ряд: $J^- > Br^- > Cl^- > SO_4^{2-}$. Из всех исследованных анионов наименьшей адсорбируемостью обладал анион серной кислоты. Такой же порядок сохранялся и в действии этих анионов на перенапряжение: наибольшее снижение последнего наблюдалось в присутствии J^- и наименьшее — в присутствии SO_4^{2-} .

В работе Я. М. Колотыркина и Н. Я. Бунэ [6] был показан аномальный ход кривой перенапряжения на свинцовом электроде в растворе серной кислоты; в области перенапряжений 0,7—0,9 в обнаружен резкий перепад в ходе $\eta - \lg i$ кривой. По обе стороны от этого перепада кривая подчиняется уравнению Тафеля с наклоном, близким к 0,12. Показано также, что часть кривой, соответствующая малым поляризациям, лежит ниже части, соответствующей высоким поляризациям приблизительно на 0,160 в.

Позднее, в нашей лаборатории Т. И. Борисовой, Б. В. Эршлером и А. Н. Фрумкиным [7], по измерению емкости двойного электрического слоя свинцового электрода, была определена нулевая точка свинца. Последняя оказалась лежащей при 0,69 в против нормального водородного электрода, т. е. на 0,46 в отрицательнее нулевой точки ртути.

Сопоставление результатов измерений Т. И. Борисовой с данными Я. М. Колотыркина и Н. Я. Бунэ показывает, что в пределах ошибок опыта*, нулевая точка свинца лежит в области перепада кривой перенапряжения. При этом отрицательно заряженной поверхности соответствует повышенное значение перенапряжения по сравнению с поверхностью, заряженной положительно.

В свете изложенного выше представляла интерес экспериментальная проверка полученных данных на других металлах и растворах. Однако при постановке этой работы мы были ограничены металлами, для которых были измерены точки нулевого заряда. Из этих металлов можно было

* По данным Т. И. Борисовой, использованная ею методика давала возможность определить нулевую точку с точностью $\pm 0,05$ в.

использовать те, нулевые точки которых лежат в области потенциалов; измеряемых при снятии кривых перенапряжения. Такими характеристиками обладают таллий и кадмий, точки нулевых зарядов которых были измерены недавно Т. И. Борисовой и Б. В. Эршлером [8].

Экспериментальная часть

В литературе неоднократно обращалось внимание на экспериментальные трудности измерения перенапряжения водорода. Основная трудность связана с чувствительностью исследуемой электродной реакции даже к незначительным посторонним примесям, могущим попадать в систему. Не всегда учитывалась также возможность изменения состояния поверхности электродного материала или пограничного слоя раствора с изменением величины поляризации электрода.

Эти недостатки, в частности, имеют место в появившейся в последние годы серии работ Хиклинга и Солта [9] и Бокриса с соавторами [10]. Недоброкачество экспериментального материала привела указанных авторов к неправильным выводам при попытках объяснения явления перенапряжения.

Работа Хиклинга и Солта, в части примененного ими метода измерения потенциала электрода, уже была подвергнута критике А. Н. Фрумкинским [11].

Серьезное возражение вызывает также принятая указанными авторами, а вслед за ними и Бокрисом процедура измерения. Предусмотренное этой процедурой выключение поляризующего тока после замера каждой точки кривой совершенно недопустимо для группы металлов, стоящих в ряду напряжения отрицательнее водорода. Отсутствие внешней катодной поляризации после выключения поляризующего тока неизбежно должно было приводить к саморастворению этих металлов. Образовавшиеся ионы металла при последующей поляризации беспрепятственно могли осаждаться на электроде, увеличивая поверхность последнего. При таких условиях истинная поверхность электрода не могла оставаться постоянной в процессе опыта.

Если пренебречь этим эффектом и рассчитывать плотность тока на видимую поверхность, экспериментальная кривая перенапряжения будет иметь пониженный наклон или даже может изменить его знак, что легко можно принять за достижение предельного или максимального перенапряжения. Косвенным доказательством того, что в цитированных работах английских авторов поверхность электродов была больше видимой, являются пониженные значения перенапряжения, полученные ими для металлов, способных растворяться в условиях их опытов. Например, в случае свинца данные Бокриса лежат на 0,200 в ниже данных, полученных нами. Если этот эффект полностью отнести за счет разности в величине поверхности, простой расчет показывает, что поверхность свинцового электрода, с которым работал Бокрис, была приблизительно в 50 раз больше поверхности электрода, с которым проводились наши опыты.

Не отвергая принципиальной возможности уменьшения наклона кривой перенапряжения при высоких поляризациях за счет изменения характера электродной реакции, мы считаем, однако, что данные Хиклинга и Солта и Бокриса с сотрудниками могут быть объяснены более простым и естественным образом.

Нельзя не отметить, что условия проведения опытов во всех цитированных работах Хиклинга и Солта и в первых работах Бокриса с сотрудниками не исключали возможности попадания в электролит органических

загрязнений. Это, естественно, также не могло не сказаться на результатах их измерений.

При выборе метода измерений потенциала мы вынуждены были считаться с медленностью установления адсорбционного равновесия на электроде. По этим соображениям быстрый метод измерений, использованный в работах многих авторов (З. А. Иофа, Б. Н. Кабанов и др.), нами не мог быть принят; этот метод рассчитан скорее на то, чтобы исключить влияние адсорбционных изменений на кинетику электродной реакции.

Принятый нами метод частично был описан в ранее опубликованной работе одного из нас [12]. Существо этого метода сводится к тому, что каждой данной плотности тока, которой поляризовался электрод, отвечает устойчивое значение величины перенапряжения.

Опытные данные

Полученные результаты в виде кривых перенапряжения приведены на рис. 1, 2 и 3. Пунктиром указаны потенциалы, соответствующие нулевым зарядам поверхности металлов. Значение нулевых потенциалов взято из цитированных работ Т. И. Борисовой с соавторами [7, 8].

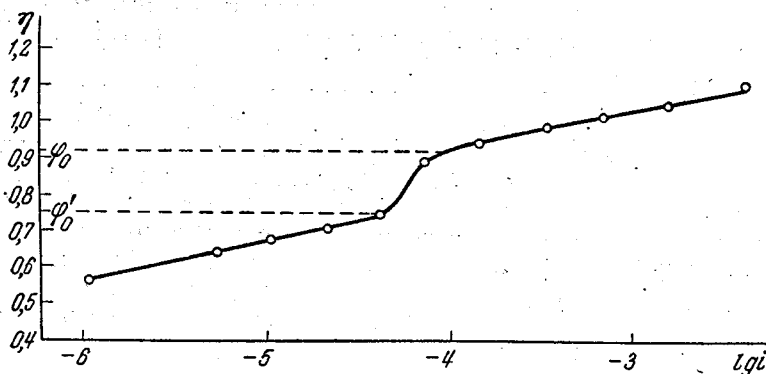


Рис. 1. Перенапряжение водорода на кадмии в 1,3 н. H_2SO_4 :

ϕ_0 — потенциал нулевого заряда по измерению емкости двойного слоя;
 ϕ'_0 — потенциал нулевого заряда по электрокапиллярным данным в расплавах

Как видно из приведенных данных, на кадмии и таллии, так же как и на свинце, в некоторой области потенциалов, специфической для каждого металла, кривые перенапряжения испытывают резкие изломы.

По обе стороны от этого излома кривые перенапряжения подчиняются зависимости Тафеля. Для таллия зависимость между перенапряжением и плотностью тока описывается уравнениями:

$$\eta = 1,55 + 0,14 \lg i,$$

для низких плотностей тока

$$\eta = 1,38 + 0,14 \lg i.$$

В случае кадмиевого электрода эта зависимость соответственно описывается следующими уравнениями:

$$\eta = 1,40 + 0,12 \lg i,$$

$$\eta = 1,27 + 0,12 \lg i.$$

Для всех трех исследованных металлов точки нулевых зарядов поверхности соответствуют изломам кривых перенапряжения. Это означает, что изменение заряда поверхности электрода сопровождается резким изменением перенапряжения водорода: разряд ионов водорода идет легче на положительно заряженной поверхности по сравнению с поверхностью, заряженной отрицательно. Скорость перехода в процессе измерения от

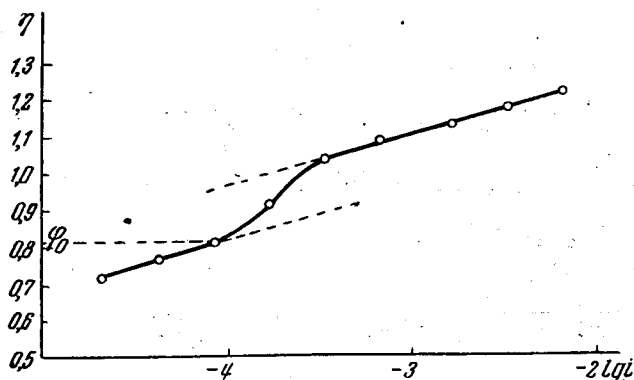


Рис. 2. Перенапряжение водорода на таллии в 1,7 н. H_2SO_4 :

ϕ_0 — потенциал нулевого заряда по измерению емкости двойного слоя

верхней ветви кривой перенапряжения к нижней зависит от природы металла: наиболее медленно этот переход совершается в случае свинца и наиболее быстро в случае таллии. Однако для всех трех исследованных металлов переход происходит настолько медленно, что соответствующее

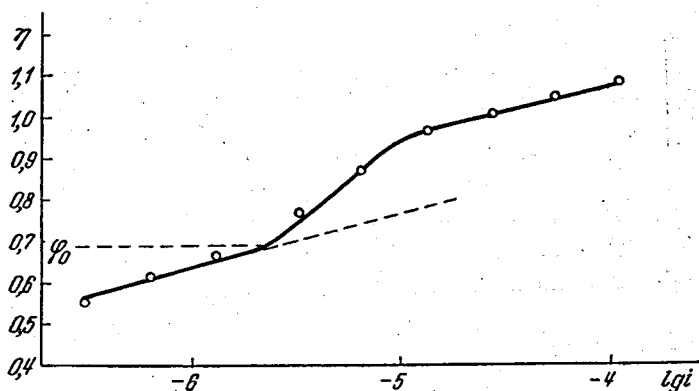


Рис. 3. Перенапряжение водорода на свинце в 1,0 н. H_2SO_4 :

ϕ_0 — потенциал нулевого заряда по измерению емкости двойного слоя

ему изменение на границе металл — раствор не может быть отнесено за счет изменения ионной обкладки двойного электрического слоя.

На кадмии и таллии, так же как и на свинце, при сравнительно больших скоростях измерения верхний прямолинейный участок кривой перенапряжения может быть прослежен до плотностей тока, значительно меньших, а нижний — до плотностей тока, значительно больших тех, при которых совершается излом стационарной кривой.

Для проверки и подтверждения того факта, что переход с одной кривой на другую соответствует перезарядке поверхности электрода, были проведены опыты с добавками поверхностно-активных анионов и катионов.

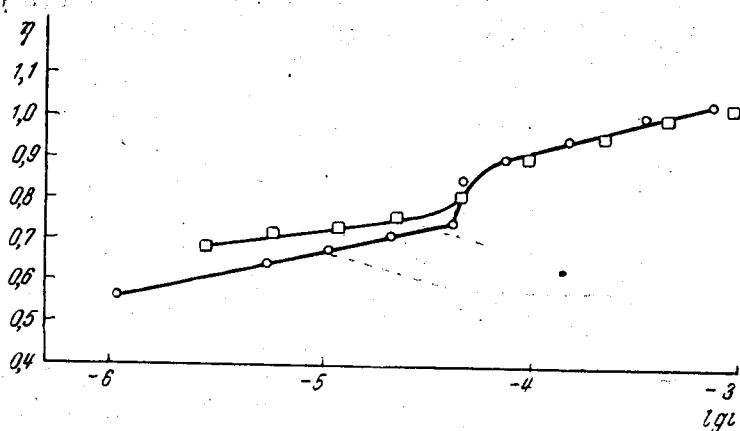


Рис. 4. Зависимость перенапряжения на кадмии от состава раствора:

○ — 1,3 н. H_2SO_4 ; □ — 1,15 н. HCl

На рис. 4 сопоставлены кривые перенапряжения для кадмия в растворах H_2SO_4 и HCl (рис. 4).

Измерения показали, что для обеих кислот части кривых, соответствующие высоким поляризациям, почти совпадают между собой; неболь-

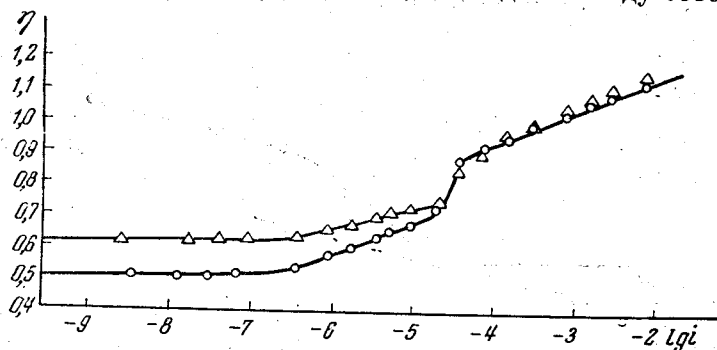


Рис. 5. Перенапряжение водорода на кадмии в присутствии иона J^- :

○ — 1,0 н. H_2SO_4 ; △ — 1,0 н. H_2SO_4 + 0,25 н. KJ

шое различие можно объяснить повышенным коэффициентом активности растворов HCl по сравнению с растворами H_2SO_4 ; спад кривых в обоих растворах начинается при одинаковом потенциале. Изменение природы кислоты заметно сказывается на ходе нижнего прямолинейного участка кривой: в соляной кислоте эта часть кривой идет несколько выше, чем в серной; введение J^- и Br^- даже в небольших концентрациях приводит к еще большему повышению перенапряжения; при этом наибольшее повышение наблюдается в присутствии J^- (рис. 5).

Проведенные нами опыты в одной и той же кислоте различной концентрации (рис. 6) показали, что изменение концентрации неодинаково.

сказывается на различных участках кривой перенапряжения: при высоких поляризующих токах перенапряжение зависит от концентрации только в области концентрированных растворов (1,0 н. и выше), оставаясь неизменным в области низких концентраций. При низких поляризациях имеет место обратная зависимость: перенапряжение зависит от концентрации только в разбавленных растворах (1,0 н. и ниже), оставаясь неизменным в растворах концентрированных.

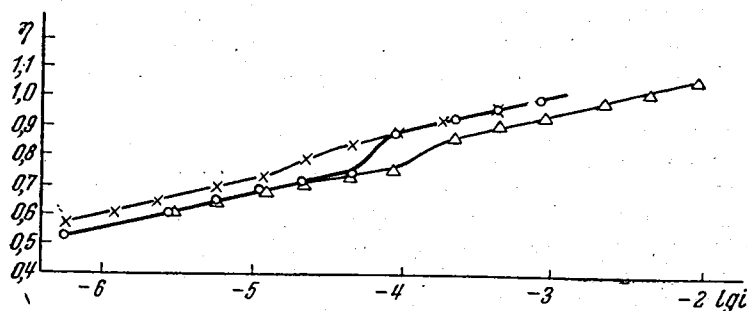


Рис. 6. Перенапряжение водорода на кадмии в серной кислоте различной концентрации:

× — 0,1 н.; о — 1,7 н.; Δ — 10 н.

Обсуждение полученных результатов

Наиболее вероятным объяснением полученных нами экспериментальных данных является допущение, что на поверхности исследованных нами металлов при потенциалах, близких к точке нулевого заряда, происходит адсорбция анионов (или диполей) кислоты. Скорость этой адсорбции зависит от природы металла, что подтверждается более медленной кинетикой перехода с одной ветви кривой перенапряжения на другую на свинцовом электроде по сравнению с таковой на таллии и кадмии, имеющих более отрицательную природу. Область потенциалов, соответствующая излому кривой перенапряжения, вероятно, соответствует переменному содержанию адсорбирующегося компонента кислоты. В результате адсорбции вблизи поверхности металла возникает дополнительный и отрицательный ψ_1 -потенциал. При этих предположениях наблюдаемое на опыте снижение перенапряжения водорода вблизи точки нулевого заряда поверхности легко объяснить на основании теории замедленного разряда водородных ионов. Согласно этой теории скорость разряда ионов водорода определяется выражением

$$i = K [H^+]_s e^{\frac{-\alpha(\varphi - \psi_1)F}{RT}},$$

причем

$$[H^+]_s = [H^+] e^{-\psi_1 F/RT},$$

где $[H^+]$ — объемная концентрация.

Следовательно, скачок потенциала в диффузной части двойного слоя, с одной стороны, входит в выражение энергии активации процесса, а с другой — определяет поверхностную концентрацию ионов водорода. Появление дополнительного отрицательного ψ_1 -потенциала приводит к увеличению поверхностной концентрации водородных ионов. Последнее, в свою очередь, обуславливает увеличение скорости разряда ионов

водорода или снижение перенапряжения последнего. Однако предложенное объяснение не является единственным.

Большой и самостоятельный интерес представляют верхние прямолинейные участки кривых перенапряжения, соответствующие отрицательному заряду поверхности электрода: в этой области поляризации на течении электродной реакции не сказывается адсорбция анионов — разряд ионов водорода происходит на чистой поверхности металла (рис. 4, 5). Зависимость части кривой, соответствующей отрицательному знаку заряда поверхности, от концентрации кислоты находится в полном согласии с теорией замедленного разряда. Для разбавленных кислот (от 1,0 н. и ниже) имеет место независимость перенапряжения от концентрации (рис. 6).

Полученные нами данные для концентрированных растворов находятся в согласии с выводами и результатами З. А. Иофа и А. Н. Фрумкина. Однако, в отличие от результатов указанных авторов, наклон кривой, даже в растворах HCl, оставался неизменным с увеличением концентрации кислоты. Последнее расхождение, вероятно, связано с различием в методах измерения потенциала. При быстром методе, которым пользовался З. А. Иофа, адсорбционное равновесие не успевало устанавливаться в процессе измерения.

Иная зависимость перенапряжения от концентрации кислоты наблюдается на нижних прямолинейных участках кривых, соответствующих положительному заряду поверхности электрода. В этом случае, в результате адсорбции анионов, имеет место более сложная картина на границе металл — раствор и вследствие этого более сложная зависимость перенапряжения от состава раствора.

Можно ожидать, что в этой области поляризаций на кинетику электродной реакции будет оказывать влияние не только концентрация разряжающихся ионов, т. е. ионов водорода, но и природа и концентрация анионов.

Судя по приведенным нами данным, в разбавленных растворах величина адсорбции аниона и обусловленная ею величина дополнительного ϕ_1 -потенциала уменьшаются с разведением. В результате имеет место повышение перенапряжения с уменьшением концентрации; в области средних концентраций (1,0 н.) адсорбция достигает своего предельного значения, в результате чего дальнейшее повышение концентрации не приводит к заметному сдвигу этой части кривой.

Нами была исследована зависимость нижней (положительной) части кривой от природы аниона. При этом было установлено, что в отличие от результатов З. А. Иофа на ртутном электроде, замена иона SO_4^{2-} на J^- приводит к повышению перенапряжения, т. е. по влиянию на перенапряжение имеет место обратный порядок расположения анионов по сравнению с тем, который наблюдал З. А. Иофа. Можно было бы предположить, что порядок расположения анионов по их адсорбционной способности изменяется при переходе от ртути к кадмию. Однако это не соответствует действительности. При совместном присутствии иона SO_4^{2-} и иона J^- перенапряжение принимает значение, соответствующее последнему, что несомненно указывает на его большую адсорбционную активность.

Приходится сделать вывод, что повышение перенапряжения при замене иона SO_4^{2-} ионом галоида связано не с меньшей, а с большей адсорбируемостью последнего.

Вероятно, при объяснении влияния адсорбции аниона на величину перенапряжения на основании теории замедленного разряда, необходимо принимать во внимание два эффекта: для анионов, обладающих умеренной

адсорбционной способностью, в первую очередь, сказывается эффект появления дополнительного отрицательного ψ_1 -потенциала, для анионов с повышенной адсорбционной способностью указанный эффект частично подавляется экранированием поверхности.

Необходимо отметить, что стационарный потенциал кадмиевого электрода в кислых растворах существенно зависит от природы аниона: чем выше адсорбционная способность последнего, тем отрицательнее значение устанавливающегося стационарного потенциала, измеренного против обратимого водородного электрода в том же растворе (рис. 5).

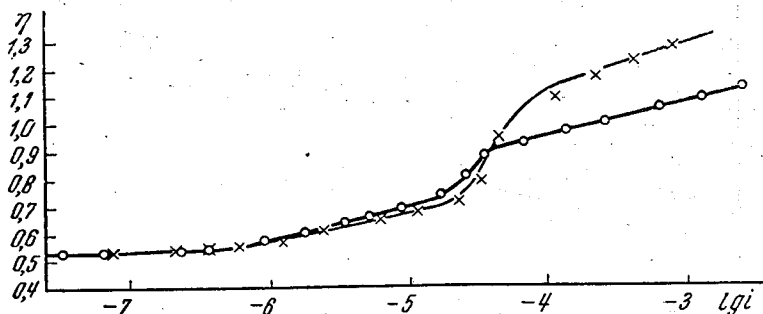


Рис. 7. Перенапряжение на кадмии в присутствии поверхностно-активного катиона:

○ — 1,0 н. H_2SO_4 ; × — 1,0 н. H_2SO_4 + 0,001 М $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4,2\text{SO}_4$.

В свете полученных нами результатов и сделанных выводов необходимо рассмотреть изменение перенапряжения водорода в результате адсорбции органических веществ.

Проведенные нами в этом направлении предварительные опыты показывают, что этот эффект зависит, с одной стороны, от знака заряда поверхности электрода, а с другой — от природы адсорбирующегося вещества.

Соединения, подобные замещенным аммонийным солям (рис. 7), способные давать в растворах органические катионы, дают большое повышение перенапряжения только на поверхности, заряженной отрицательно. Вблизи точки нулевого заряда эффект, вызываемый такого типа веществами, исчезает настолько быстро, что этот метод мог бы быть использован для ориентировочного определения положения точки нулевого заряда.

Из этого можно сделать практический вывод, что в том случае, когда стационарный потенциал данного металла лежит положительнее точки нулевого заряда, органические вещества подобного типа не могут быть использованы в качестве ингибиторов.

По-иному ведут себя молекулярные вещества: эффект, вызываемый последними, сводится к равномерному повышению всей кривой перенапряжения. Изменение величины и знака заряда поверхности сказывается только в некотором изменении наклона кривой перенапряжения (рис. 8).

Различие в поведении органических веществ ионного и молекулярного типа, вероятно, есть результат различия в механизме адсорбции последних.

В работах по перенапряжениям водорода большое значение придается величине наклона кривых перенапряжения или постоянной b в уравне-

нии Тафеля. Во многих работах эта величина являлась критерием применимости того или другого механизма перенапряжения к исследовавшимся системам.

Для большинства металлов экспериментальные кривые имеют наклон, равный 0,10—0,12. Однако для некоторых металлов, преимущественно с высоким перенапряжением, наряду с обычным значением 0,10—0,12 некоторые авторы получали аномальные значения наклона 0,20—0,30. К этой группе, в частности, относятся исследованные нами металлы, и в первую очередь, кадмий и свинец.

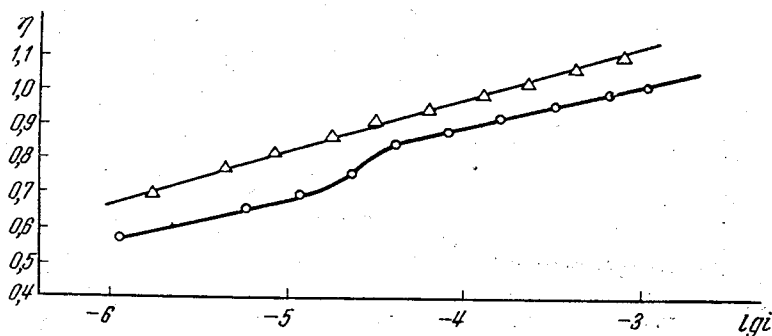


Рис. 8. Перенапряжение на кадмий в присутствии капроновой кислоты:

○ — 1,7 н. H_2SO_4 ; △ — 1,7 н. H_2SO_4 + капроновая кислота (насыщ.)

Согласно результатам настоящей работы такое расхождение можно отнести за счет различия в методах измерения, применявшихся в работах различных авторов, и интервалов поляризации (плотностей тока), при которых эти измерения проводились. В тех случаях, когда измерения проводились в области потенциалов, соответствующих отрицательному заряду поверхности электрода, экспериментальные кривые имели наклон, близкий к 0,12. В работе Я. М. Колотыркина и Н. Е. Бунэ показано, что если измерения проводятся достаточно быстро в сравнении со скоростью адсорбционных изменений на электроде, значение наклона 0,10—0,12 можно получить также для потенциалов, соответствующих точке нулевого заряда поверхности, и даже для потенциалов, лежащих несколько положительнее этой точки. Этим можно объяснить результаты Б. Н. Кабанова и З. А. Иофа с соавторами, которые, применяя быстрый метод измерения, получили для свинцового электрода значение наклона, близкое к 0,12 в широком интервале плотностей тока.

Кривые с большим наклоном получались в тех случаях, когда измерение проводилось в области потенциалов, соответствующих излому стационарных кривых перенапряжения, и когда скорость измерения была недостаточно велика по сравнению со скоростью адсорбционных изменений.

Приведенные нами данные убедительно показывают, что в области потенциалов, соответствующих отрицательному заряду поверхности, наклоны кривых перенапряжения на всех исследованных металлах имеют значение, близкое к 0,12. Отличие этих металлов от других заключается в том, что для них точки нулевого заряда поверхности находятся в области потенциалов, измеряемых при снятии кривых перенапряжения. У большинства металлов, для которых не наблюдалось аномальных значений наклонов $\eta - \lg i$ кривых, точки нулевых зарядов лежат или близко к потен-

циалу водородного нуля (Ni), или положительнее этого потенциала (Pt). Естественно, что измерение перенапряжения на таких металлах проводилось в области потенциалов, соответствующих отрицательному заряду поверхности.

Приведенные нами результаты, несмотря на их качественный характер, несомненно являются новым шагом на пути установления зависимости между перенапряжением и природой металла. Дальнейшая наша работа направлена на то, чтобы количественно связать эти две характеристики металлов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. Н. Кабанов, С. Филиппов, Л. В. Ванюкова, З. А. Иофа и А. С. Прокофьева. ЖФХ, 13, 341 (1934); Acta physicochim. URSS, 10, 617 (1939).
2. Glasston. Trans. Far. Soc., 21, 36 (1925); З. А. Иофа, Б. Н. Кабанов, Е. И. Кучинский и Ф. И. Чистяков. ЖФХ, 13, 1105 (1937); Л. В. Ванюкова и Б. Н. Кабанов. ЖФХ, 14, 1620 (1940).
3. З. А. Иофа. ЖФХ, 13, 1435 (1939).
4. З. А. Иофа и А. Н. Фрумкин. ЖФХ, 18, 268 (1944).
5. З. А. Иофа. ЖФХ, 19, 117 (1945).
6. Я. М. Колотыркин и Н. Я. Бунэ. ЖФХ, 21, 581 (1947).
7. Т. И. Борисова, Б. В. Эршлер и А. Н. Фрумкин. ЖФХ, 22, 925 (1948).
8. Т. И. Борисова и Б. В. Эршлер. ЖФХ, 24, 337 (1950).
9. A. Hickling a. F. Salt. Trans. Far. Soc., 36, 1226 (1940); 37, 224 (1941); 37, 319 (1941); 37, 333 (1941).
10. J. Bockris. Trans. Far. Soc., 43, 417 (1947); Discussions Far. Soc. 1, 95 (1947); J. Bockris a. Conway. Nature, 159, 711 (1947); Trans. Far. Soc., 45, 989 (1949); J. Bockris a. Ignatovicz. Trans. Far. Soc., 44, 519 (1948); J. Bockris a. Parsons. Trans. Far. Soc., 44, 860 (1948).
11. А. Н. Фрумкин. Acta physicochim. URSS, 18, 23 (1943).
12. Я. М. Колотыркин. ЖФХ, 20, 667 (1946).