

ТЕОРИЯ СТЕКЛЯННОГО ЭЛЕКТРОДА

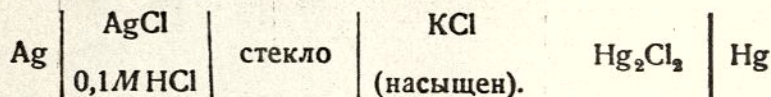
III. ПЕРЕХОД ВОДОРОДНОЙ ФУНКЦИИ ЭЛЕКТРОДА В НАТРОВУЮ

Б. П. Никольский и Т. А. Толмачева

I. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ

В предыдущей статье¹ были описаны опыты, в которых изучалась зависимость потенциала стеклянных электродов от pH при прибавлении к воде (вернее, к разбавленной смеси буферных кислот) раствора едкого натра. В этих опытах изменялись одновременно pH и активность ионов натрия. Однако для количественной проверки теории стеклянного электрода, изложенной в первой статье², весьма существенно изучить отдельно действие ионов водорода и натрия.

На рис. 1—3 приведены кривые, изображающие зависимость э. д. с. стеклянной цепи



от pH при постоянной концентрации ионов Na^+ (сплошные кривые № 2, 3 и 4). В этих опытах в начальный разбавленный раствор буферных кислот прибавлялся хлористый натрий в количестве, соответствующем концентрации 1, 2, 3 или 5 моль. Затем к этому раствору добавлялся раствор едкого натра так же, как и в опытах с переменной концентрацией ионов натрия, описанных в предыдущей статье. Добавляемая щелочь имела такую же концентрацию ионов натрия, как и раствор, к которому она добавлялась.

Таким образом концентрация ионов натрия оставалась в течение титрования постоянной. Почти постоянной в этих опытах оставалась и активность ионов натрия, за исключением самых последних точек кривой, где вследствие замены более значительной части хлористого натрия едким натром коэффициент активности ионов натрия несколько изменялся. Для этих крайних точек мы ввели небольшие поправки к измеренным потенциалам, соответствующие изменениям активности ионов натрия.

При введении этих поправок мы считали, что электромоторно-активными здесь являются только ионы натрия, и, кроме того, условно предполагали, что коэффициент активности ионов натрия f_{Na^+} равен среднему коэффициенту активности хлористого натрия f_{NaCl} или соответственно едкого натра f_{NaOH} . Таким образом поправка для раствора едкого натра могла быть вычислена с помощью выражения

$$58 \lg \frac{f_{\text{NaCl}}}{f_{\text{NaOH}}} \text{ mV.}$$

В смесях NaCl и NaOH поправка вычислялась таким же образом, только вместо f_{NaOH} бралось соответствующее среднее значение между f_{NaCl} и f_{NaOH} . Данные для коэффициентов активностей были взяты из работ Гарнеда³. Замена концентраций активностями имеет существенное значение. При количественном сопоставлении экспериментальных данных с вычисленными теоретически (что будет сделано

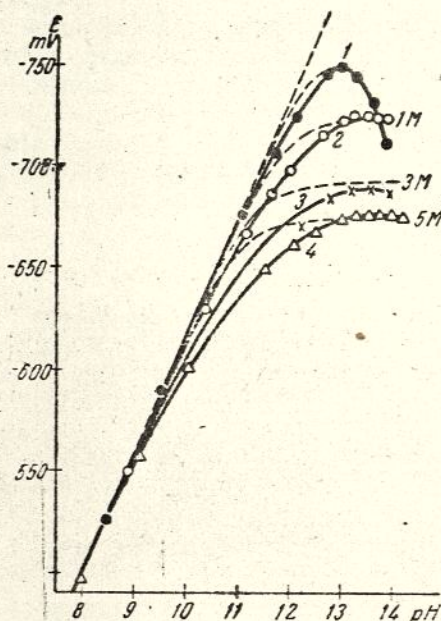


Рис. 1. Стекло № 1. Кривая 1 — титрование при переменной концентрации ионов Na^+ . Сплошные кривые 2, 3 и 4 — титрование при постоянной концентрации Na^+ , ----- теоретические кривые, рассчитанные по уравнению (1) при $K = 2 \cdot 10^{-12}$, — — — теоретическая прямая для водородной функции электрода

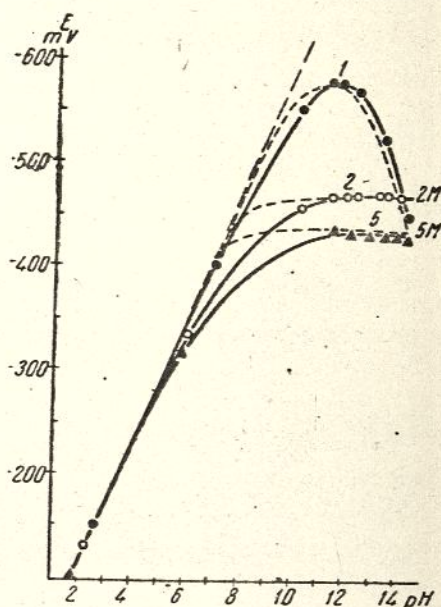


Рис. 2. Стекло № 2. Кривая 1 — титрование при переменной концентрации ионов Na^+ . Сплошные кривые 2 и 3 — титрование при постоянной концентрации Na^+ , ----- теоретические кривые, рассчитанные по уравнению (1) при $K = 6,2 \cdot 10^{-9}$, — — — теоретическая прямая для водородной функции электрода

ниже) пользование концентрациями приводит к значительно худшим результатам.

Полученные нами кривые в соответствии с теорией показывают, что чем больше концентрация Na^+ , тем раньше начинаются отклонения и тем сильнее они проявляются. С того момента, когда электрод становится натровым электродом, т. е. когда почти все ионы водорода в поверхностном слое стекла замещены ионами натрия, кривая должна пойти горизонтально, что в общем и подтверждается приведенными кривыми¹⁾.

Во второй серии поддерживался постоянным pH раствора, а изменялась концентрация ионов натрия. Эти опыты были произведены следующим образом. В качестве исходных брались растворы едкого натра (или буферных смесей) разных концентраций и к ним постепенно прибавлялся 5 M раствор хлористого натрия, забуфе-

¹⁾ Аналогичные кривые были недавно получены Леншелем и Блюмом⁵.

ренный при том же значении рН, как и исходный раствор. Если отложить по оси ординат изменение потенциала ΔE стеклянного электрода по отношению к потенциалу в исходном растворе, а по оси абсцисс — отрицательный логарифм активности ионов Na^+ ($\lg a$), то согласно теоретическому уравнению (1) должны получиться кривые, аналогичные предыдущим. В той области, в которой электрод действует как натровый, должна получиться прямая линия с угловым коэффициентом, равным 58 mV при 20° С. При малых концентрациях ионов натрия и при низких рН кривые должны идти горизонтально, так как здесь электро-моторно-активными будут являться только ионы водорода. Такого рода кривые, полученные нами, приведены на рис. 4—6 (сплошные кривые), а соответствующие им данные. — в табл. 1—3.

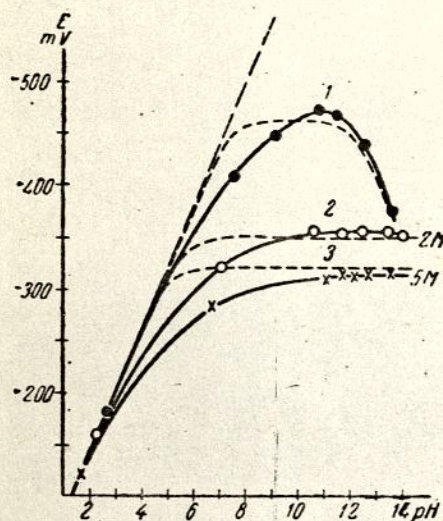


Рис. 3. Стекло № 3. Кривая 1 — титрование при переменной концентрации ионов Na^+ , кривые 2 и 3 — титрование при постоянной концентрации ионов, ---- теоретические кривые, рассчитанные по уравнению (1) при $K = 2 \cdot 10^{-6}$, — — — теоретическая прямая для водородной функции электрода

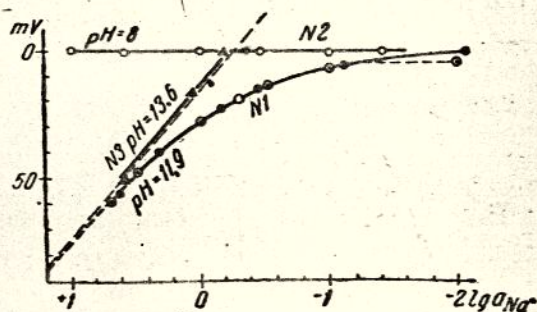


Рис. 4. Зависимость потенциала стеклянного электрода от активности ионов натрия в растворе при рН = const.

Стекло № 1; $\nabla \bigcirc \bigcirc$ экспериментальные кривые; $\bigcirc \bigcirc$ теоретическая кривая, вычисленная по уравнению (1) при $K = 2 \cdot 10^{-12}$ и рН = 11,9, — — — теоретическая прямая для натровой функции электрода

Обсуждение результатов

Согласно теории, изложенной в 1-й статье², потенциал стеклянного электрода, например, относительно каломельного выражается в милливольтках при 20° уравнением

$$E = E^{\circ} + 58 \lg (a_{\text{H}^+} + K a_{\text{Na}^+}), \quad (1)$$

где a_{H^+} и a_{Na^+} — активности ионов водорода и натрия в растворе, а K — константа обмена ионов, равная

$$\frac{a_{\text{H}^+} \cdot N_{\text{Na}^+}}{a_{\text{Na}^+} \cdot N_{\text{H}^+}}$$

В последнем выражении N_{Na^+} и N_{H^+} обозначают концентрации ионов натрия и водорода в стеклянной фазе, находящейся в равновесии с раствором. Эта константа представляет собой весьма важную характеристику стекла с точки зрения свойств стеклянного электрода. Ее величина определяет область перехода водородной функции стеклянного электрода в натровую.

Приведенные выше экспериментальные данные дают возможность вычислить константу K для каждого из стекол (при 20°С) и количественно проверить теорию стеклянного электрода.

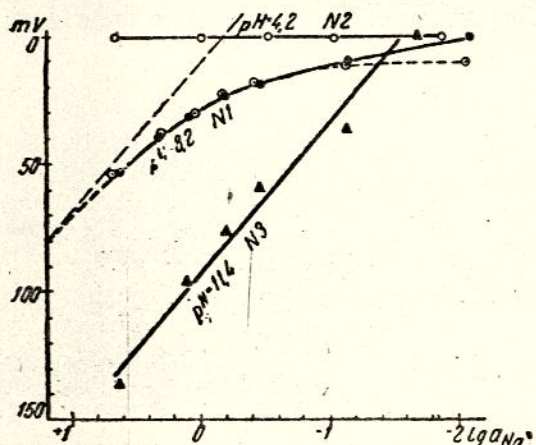


Рис. 5. Зависимость потенциала стеклянного электрода от активности ионов натрия в растворе при $\text{pH} = \text{const}$

Стекло № 2. ○●▲ экспериментальные кривые; ⊙ теоретическая кривая, вычисленная по уравнению (1) при $K = 6,2 \cdot 10^{-9}$ и $\text{pH} = 8,2$; — — — теоретическая прямая для натровой функции электрода

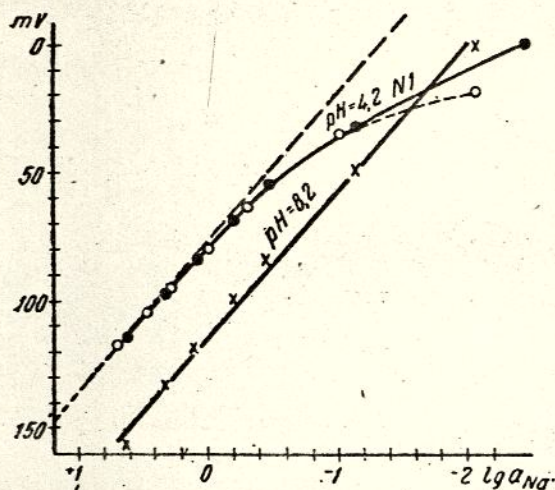


Рис. 6. Зависимость потенциалов стеклянного электрода от активности ионов натрия в растворе при $\text{pH} = \text{const}$

Стекло № 3; ×● экспериментальные кривые; ○ теоретическая кривая, вычисленная по уравнению (1) при $K = 7 \cdot 10^{-4}$ и $\text{pH} = 4,2$; — — — теоретическая прямая для натровой функции электрода

ТАБЛИЦА 1

Добавление NaCl при постоянном pH (рис. 4, кривая 1) Стекло № 1. $\text{pH} = \text{const} = 11,9$

C_{Na^+} г моль/л	a_{Na^+}	$\lg a_{\text{Na}^+}$	ΔE
0,01	0,009	-2,05	0
0,1	0,077	-1,11	5
0,5	0,34	-0,47	14
1	0,66	-0,18	22
3	2,13	+0,33	39
5	4,35	+0,64	56

ТАБЛИЦА 2

Добавление NaCl при постоянном pH (рис. 5, кривая 1) Стекло № 2. $\text{pH} = 8,2$

C_{Na^+} г моль/л	a_{Na^+}	$\lg a_{\text{Na}^+}$	ΔE
0,011	0,009	-2,05	0
0,098	0,076	-1,12	10
0,54	0,36	-0,44	19
0,97	0,64	-0,19	24
1,96	1,31	+0,12	31
3,1	2,22	+0,35	39
5,0	4,35	+0,64	53

ТАБЛИЦА 3

Добавление NaCl при постоянном pH (рис. 6, кривая 1) Стекло № 3. $\text{pH} = 4,2$

C_{Na^+} г моль/л	a_{Na^+}	$\lg a_{\text{Na}^+}$	ΔE
0,004	0,004	-2,4	0
0,098	0,076	-1,12	32
0,53	0,36	-0,44	55
0,96	0,63	-0,20	69
1,9	1,27	+0,10	84
3,0	2,13	+0,33	96
5,0	4,35	+0,64	115

Методы определения константы K

1. Определение K по положению максимума кривой, изображающей зависимость E от pH (кривая 1 на рис. 1). Этот метод может служить лишь для грубой оценки величины K , так как он основан на предположении, что

$$-\lg a_{Na} = 14 - pH,$$

а это может быть приближенно верным только в сильно щелочной области. Поэтому этот метод годен только для стекла № 1, у которого максимум кривой титрования лежит при pH около 13. Теория метода, изложенная в первой статье², приводит к уравнению

$$-\lg K = 2pH_{\max} - 14,$$

в котором $pH_{\max}$ есть значение pH в точке максимума кривой титрования, изображенной на рис. 1 (кривая 1). Из этого рисунка видно, что $pH_{\max} = 13$, откуда

$$-\lg K = 12, \text{ или } K = 10^{-12}. \quad (2)$$

2. Определение K по кривым при $pH = \text{const}$ (рис. 4, 5 и 6). Из уравнения (1) получается

$$\left(\frac{\partial E}{\partial \lg a_{Na}} \right)_{pH} = 58 \frac{K a_{Na}}{a_H \cdot K a_{Na}}.$$

Обозначая тангенс угла наклона кривой $E - \lg a_{Na}$ через α , получим

$$\left(\frac{\partial E}{\partial \lg a_{Na}} \right)_{pH} = \alpha, \text{ откуда}$$

$$K = \frac{\alpha}{58 - \alpha} \cdot \frac{a_H}{a_{Na}}. \quad (3)$$

Величина α может быть определена из рис. 4, 5 и 6 графическим путем. Очевидно, сколько-нибудь точные значения K по уравнению (3) можно получить только для тех участков кривых, где α не очень значительно отличается от $\frac{58}{2}$ mV.

В качестве примера вычислим K для стекла № 1 по второму методу (рис. 4). Из кривой 1 рис. 4 при $pH = 11,9$ ($a_H = 1,3 \cdot 10^{-12}$) в точке, в которой $-\lg a_{Na} = -0,36$, т. е. $a_{Na} = 0,44$, найдено $\alpha = 24$ mV. Отсюда

$$K = \frac{24 \cdot 1,3}{34 \cdot 0,4} 10^{-12} = 2,0 \cdot 10^{-12}.$$

Это число вполне удовлетворительно согласуется с грубым определением по 1-му методу ($K = 10^{-12}$).

3. Определение K по кривым при $a_{Na} = \text{const}$ (рис. 1, 2 и 3). Так как при низких значениях электрод ведет себя как водородный (что видно по постоянству э. д. с. цепи стеклянный электрод/водородный электрод), то для этих условий из уравнения (1) получается

$$E = E^0 - 58 pH$$

или

$$E^{\circ} = E + 58 \text{ рН}. \quad (4)$$

С помощью (4) можно определить для данного экземпляра электрода E° , измеряя E при данном низком значении рН.

ТАБЛИЦА 4
Расчеты констант K по методам 2 и 3

	Метод 2			Метод 3			Среднее значение K
	pH	lg a _{Na⁺}	K	E°	C _{Na⁺}	K	
Стекло № 1	11,9	— 0,6	2,3·10 ⁻¹²	— 33	1	2 ·10 ⁻¹²	
	11,9	— 0,36	2,0·10 ⁻¹²		3	2,3·10 ⁻¹²	
	11,9	0	1,6·10 ⁻¹²		5	1,8·10 ⁻¹²	
	Среднее .		1,9·10 ⁻¹²			2,0·10 ⁻¹²	2,0·10 ⁻¹²
	Стекло № 2	8,2	— 0,52	7 ·10 ⁻⁹	+ 2	2	5,4·10 ⁻⁹
— 0,3			5,9·10 ⁻⁹	5		7,7·10 ⁻⁹	
0			5,5·10 ⁻⁹				
0,2			5,6·10 ⁻⁹				
Среднее .		6,0·10 ⁻⁹			6,5·10 ⁻⁹	6,2·10 ⁻⁹	
Стекло № 3 (кривые 1, 2 и 3 рис. 5)				— 28	0,022	1,2·10 ⁻⁶	
					2	1,7·10 ⁻⁶	
					5	2,6·10 ⁻⁶	
		Среднее . .				2·10 ⁻⁶	2·10 ⁻⁶
Стекло № 3 (кривая 3а рис. 2 в статье II, кривая при pH = 4,2 на рис. 6)	4,2	от 1,1 до 0,3	от 5·10 ⁻⁴ до 10·10 ⁻⁴	— 176	0,022	7·10 ⁻⁴	7·10 ⁻⁴

Зная E° и определяя E в такой высокой области рН, где электрод ведет себя как натровый ($E = E_{\text{Na}}$), можно найти константу K с помощью уравнения

$$E_{\text{Na}} = E^{\circ} + 58 \lg K + 58 a_{\text{Na}^+}, \quad (5)$$

которое получается из (1) для высоких значений рН ($a_{\text{H}^+} \ll Ka_{\text{Na}^+}$). Отсюда

$$-\lg K = \frac{E^{\circ} - E_{\text{Na}}}{58} + \lg a_{\text{Na}^+}. \quad (6)$$

Приведем пример вычисления K по третьему методу для стекла № 2. Кривая 2 на рис. 2 относится к 2 моль NaCl, в котором $a_{Na^+} = 1,34$ ($f = 0,67$).

При $pH = 2,06$

$$E = -117 \text{ мВ},$$

$$E^0 = -117 - 58 \cdot 2,06 = 2$$

между $pH = 11,5$ и $13,5$ $E_{Na^+} = -470 = \text{const.}$

Отсюда

$$-\lg K = \frac{2 + 470}{58} + \lg 1,34 = 8,27$$

или

$$K = 5,4 \cdot 10^{-9}.$$

Вычисленные по 2-му и 3-му методам константы для всех трех стекол приведены в табл. 4.

Проверка теории

Для стекол № 1 и 2 величины K , определенные по разным методам, а также вычисленные по одному и тому же методу, при разных условиях очень мало отклоняются от среднего значения, показывая даже значительно большее постоянство, чем мы могли ожидать вначале. Это обстоятельство может служить существенным подтверждением всей теории стеклянного электрода.

С помощью найденных средних значений констант K были рассчитаны теоретические кривые, соответствующие полученным нами экспериментально, как для случая $pH = \text{const}$, так и для случая $a_{Na^+} = \text{const}$, а также и для случая титрования едким натром при переменных pH и a_{Na^+} (кривые 1 на рис. 1 и 2). Эти расчеты производились по уравнению (1), причем для кривых, изображенных на рис. 1 и 2, принимались значения E^0 , вычисленные по уравнению (4) и приведенные в табл. 4. Потенциалы для кривых при $pH = \text{const}$ (рис. 4 и 5) вычислены по отношению к произвольному нулю, выбранному таким образом, чтобы совместить одну из экспериментальных точек с соответствующей ей теоретической точкой в области умеренных концентраций ионов натрия (где происходит перемена электродной функции). Рассчитанные таким образом теоретические кривые для стекол № 1 и 2 приведены на рис. 1, 2, 4 и 5 в виде пунктирных линий.

Рис. 1 и 2 показывают, что в области низких и высоких значений pH (где электроды ведут себя, соответственно, как водородные или как натровые) получается очень хорошее совпадение теоретических кривых с экспериментальными. В средней части кривых, т. е. в области перемены электродной функции, наблюдается значительное расхождение теоретических и экспериментальных кривых. Это расхождение вероятнее всего следует отнести за счет того, что некоторая часть ионов водорода в стекле имеет ослабленную связь со стеклом по сравнению с остальными ионами водорода. Эти менее прочно удерживаемые стеклом ионы водорода легче вытесняются ионами натрия, благодаря чему отступления от водородной функции начинаются при меньших значениях pH , чем предполагается простой

теорией¹⁾. Если предположить, что в стекле имеются двоякого рода ионы водорода, отличающиеся прочностью связи, то это будет означать наличие двух констант обмена K_1 и K_2 ($K_1 > K_2$). На схематическом рис. 7 кривая 1 соответствует обмену одних только более легко связанных ионов водорода (константа обмена K_1) на ионы натрия в том гипотетическом случае, когда более прочно связанные ионы водорода совсем отсутствуют, а кривая 2 представляет собой теоретическую кривую, которая получилась бы, если бы первые ионы обладали такой же прочностью связи, как и вторые (соответственно константе K_2).

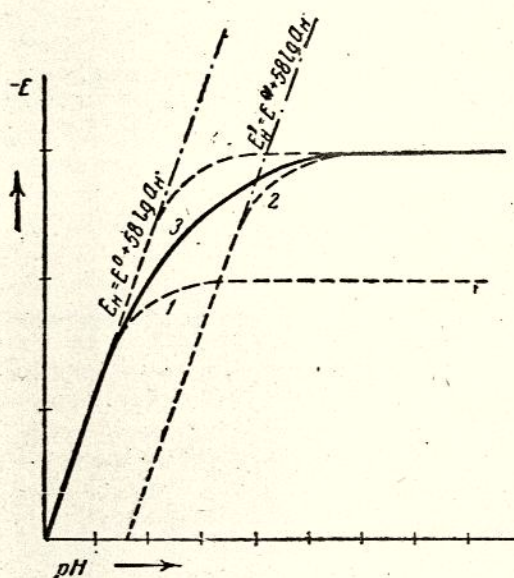


Рис. 7.

Кривая 3 на рис. 7 изображает результирующий ход изменения потенциала в том случае, когда оба сорта водородных ионов присутствуют в стекле, и, следовательно, представляет теоретический ход потенциала стеклянного электрода при наличии в стекле ионов водорода, с различной прочностью связи.

Кривая 4 представляет собой теоретическую кривую, рассчитанную по 3-му методу на основании величин E^0 и E_{Na} точно так же, как это было сделано выше (рис. 1 и 2). Рис. 7 показывает, что кривые 3 и 4 идут совершенно так же, как экспериментальные и теоретические кривые на рис. 1 и 2. Следовательно, некоторое расхождение между теорией и опытом в области смены электродной

функции можно объяснить наличием в стекле двух сортов ионов водорода, отличающихся по прочности связи со стеклом. Константы K , рассчитанные нами из экспериментальных данных и приведенные в табл. 4, с этой точки зрения представляют собой некоторые средние величины между K_1 и K_2 , причем соотношение между этими тремя константами должно зависеть от разницы в прочности связи обоих ионов водорода и от отношения их количеств в стекле. Для стекла № 2 (рис. 2 и 5) отступления от теоретического хода кривых больше, чем для стекла № 1. В связи с этим можно считать, что введение борного ангидрида способствует более сильному проявлению различия в величине связи водородных ионов в стекле.

К подобным же выводам приводят рис. 4 и 5. Здесь теоретические кривые очень хорошо совпадают с экспериментальными, за исключением области очень малых концентраций ионов натрия. В этой области происходит обмен ионов натрия на ионы водорода с более слабой связью, вследствие чего полный переход к водородной функции задерживается, и экспериментальные кривые идут более круто, чем теоретические (кривые 1). Кривые 2 на этих рисунках

¹⁾ Близкие к этим представлениям мысли были высказаны недавно Додем⁴ в связи с развитием им статистической теории стеклянного электрода.

соответствуют более низким, а кривые 3—более высоким значениям pH, чем переходные кривые 1.

Кривые 2, как видно из рисунков, представляют собой горизонтальные прямые, а кривые 3—прямые, наклон которых равен наклону теоретической прямой для натрового электрода. Из уравнения (1) и значений E° и K , приведенных в табл. 4, следует, что при этих значениях действительно должны получаться именно такие прямые.

Для стекла № 3 мы получили две различные константы (табл. 4). Константа $7 \cdot 10^{-4}$ соответствует опытам со свежееизготовленным электродом в течение первых двух дней (кривая 3а, рис. 2 в статье II и кривая 1, рис. 6 этой статьи). Значение константы $2 \cdot 10^{-6}$ получилось из опытов, проведенных с электродом, работавшим предварительно более десяти дней. Причины такого изменения свойства стекла № 3 пока недостаточно ясны. В предыдущей статье были высказаны соображения о том, что более характерными для этого стекла, вероятно, являются полученные после более или менее продолжительной работы электрода, а именно кривые 1, 2 и 3, соответствующие константе $K = 2 \cdot 10^{-6}$.

Если ограничиться этими последними кривыми, то можно сказать, что отступления от теоретического хода в переходной области у стекла № 3 еще больше, чем у стекла № 2. Из этого можно вывести заключения, что введение в стекло гидроокиси алюминия еще больше усиливает влияние различной прочности связи ионов водорода в стекле, чем введение борного ангидрида. Мы можем считать, что и в случае стекла № 3 наши теоретические представления в существенных чертах подтверждаются опытами. Однако электродные свойства этого стекла требуют более детального исследования.

В заключение следует указать, что изложенные здесь результаты опытов позволяют высказать некоторые соображения по поводу теории стеклянного электрода, развитой Гроссом и Гальперн⁶. Эти авторы пришли к заключению, что в щелочной области э. д. с. стеклянного элемента должна подчиняться уравнению

$$E = E^\circ_{\text{Na}} + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Na}},$$

т. е. что в щелочных растворах кривая, выражающая зависимость потенциала электрода от логарифма активности ионов натрия, должна идти в два раза более отлого, чем это соответствует обычному натровому электроду и нашей теории. Однако наши данные, представленные на рис. 4, 5 и 6 этой статьи, показывают совершенно определенно, что в этих условиях стеклянные электроды ведут себя как обычные натровые электроды (угловой коэффициент равен $\frac{RT}{F}$) в полном соответствии с нашей теорией. Поэтому теорию Гросса и Гальперн мы должны, в согласии с Додем⁴, признать ошибочной.

Выводы

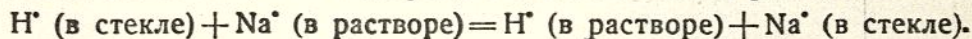
Экспериментально изучена зависимость потенциала стеклянных электродов, изготовленных из стекол различного состава (силикатных—стекло № 1, боросиликатных—стекло № 2 и алюмосили-

катных — стекло № 3), от активностей ионов водорода и натрия в растворе в широких пределах концентраций.

В результате этих опытов мы считаем в основном правильным высказанное в первой статье представление о том, что механизм действия стеклянного электрода теснейшим образом связан с быстро идущим обменом катионов в более или менее значительном многомолекулярном слое стекла у его поверхности.

Эти опыты подтверждают, что при повышении pH раствора в присутствии ионов натрия (или лития) стеклянный электрод меняет водородную функцию на натровую (или литиевую). Это изменение функции электрода происходит тем легче, чем прочнее в стекле связаны ионы натрия (или лития) и чем слабее в нем связаны ионы водорода.

Соотношение между этими связями характеризуется константой равновесия и изменением свободной энергии $\Delta F_0 = -RT \ln K$ при обмене ионов натрия и водорода в стекле согласно реакции



Эти константы и изменение свободной энергии для исследованных нами стекол равны:

Стекло Мак Иннеса и Доля $K = 2 \cdot 10^{-12}$; $\Delta F_0 = 16\,000$ кал

Стекло, содержащее B_2O_3 , $K = 6 \cdot 10^{-9}$; $\Delta F_0 = 11\,000$ "

Стекло, содержащее Al_2O_3 , $K = 2 \cdot 10^{-6}$; $\Delta F_0 = 8\,000$ "

Эти данные показывают, что относительная прочность связи иона водорода в стекле по сравнению с его связью с раствором гораздо выше, чем прочность связи иона натрия в стекле по сравнению с его связью с раствором. Эта разница в прочности связи уменьшается при введении в стекло B_2O_3 и особенно Al_2O_3 .

Для определения констант K из измерений потенциалов стеклянного электрода разработано три метода, основанных на теории, изложенной в первой статье.

Эти методы дают одинаковые значения констант, что служит подтверждением теории. Теоретически рассчитанные кривые зависимости потенциала стеклянного электрода от $\lg a_{H^+}$ и $\lg a_{Na^+}$ хорошо совпадают с экспериментальными за исключением некоторой области значений $\lg a_{H^+}$ и $\lg a_{Na^+}$, для которой наблюдаются отступления от теоретических кривых, небольшие для стекла № 1 и более значительные для стекол № 2 и особенно № 3. Эти отступления объяснены (качественно) наличием в стекле по крайней мере двух сортов ионов водорода, отличающихся друг от друга по величине свободной энергии (прочности) связи со стеклом, а следовательно, и по величине константы $K = e^{-\frac{\Delta F_0}{RT}}$.

Поведение электродов, сделанных из стекла № 3, имеет некоторые особенности, выяснение которых требует дальнейших исследований.

Ленинград
Государственный университет
Химический институт
Саратов
Государственный университет
Кафедра электрохимии

Поступило в редакцию
28 апреля 1937 г.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Никольский и Толмачева, Журнал физич. химии, 10, 504, 1937.
 2. Никольский, Журнал физич. химии, 10, 495, 1937.
 3. Harned, Journ. Am. Chem. Soc., 47, 676, 1925; 51, 416, 1929; также Тейлор, Физическая химия, 1, стр. 754, Химтеорет, Ленинград, 1935.
 4. Dole, Journ. Chem. Phys., 2, 862, 1934.
 5. Lengyel a. Blum, Trans. Farad. Soc., 30, 461, 1934.
 6. P. Gross a. O. Halpern, Journ. Chem. Phys., 2, 136, 1934.
-