

ДВА РОДА ДЕЙСТВИЯ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКУЮ РЕАКЦИЮ, ПРОТЕКАЮЩУЮ НА РТУТНОМ КАПЕЛЬНОМ ЭЛЕКТРОДЕ

Т. А. Крюкова

Адсорбция поверхностно-активного вещества на поверхности раздела жидкость / газ, жидкость / жидкость и жидкость / твердое тело имеет большое значение для протекания разного рода процессов, связанных с прохождением молекул или ионов через пленку адсорбированного вещества. Райдил [1] нашел, например, что скорость испарения жидкости существенно меняется при наличии на поверхности пленки поверхностно-активного вещества. Лэнгмюры [2] различают два возможных рода действия поверхностно-активных веществ на скорость испарения эфира из насыщенного раствора в воде. Скорость испарения эфира падает прежде всего вследствие остановки движений поверхности жидкости, движений, вызванных неравномерным поверхностным натяжением воды, зависящим от концентрации эфира. Остановка движений уменьшает скорость испарения примерно в сто раз. Кроме того, пленка поверхностно-активного вещества может оказывать некоторое сопротивление прохождению молекул испаряющегося вещества через самое пленку. Сильное сопротивление оказывает, например, пленка цетилового спирта.

М. К. Баранаев [3], Н. И. Глазов [4], С. И. Скляренко и М. К. Баранаев [5], П. А. Ребиндер и Е. К. Венстрем [6], А. С. Хейнман [7] тоже приходят к выводу, что скорость испарения различных веществ резко снижается из-за успокоения движений поверхности. Испаряющееся вещество должно диффундировать через более толстый слой обедненной этим веществом воды. Главная часть замедления скорости испарения сводится к влиянию на движение поверхности, а не к сопротивлению самой пленки.

С. И. Скляренко, М. К. Баранаев и А. И. Межуева [8] пришли к общему выводу, что наличие адсорбированной пленки сильно снижает скорость испарения веществ, понижающих поверхностное натяжение воды. Снижение происходит из-за успокоения движений поверхности и собственно не зависит от природы самой пленки. Если же испаряющееся вещество не снижает поверхностное натяжение воды, т. е. оно не способно при своем испарении вызывать движение поверхности, то скорость испарения чаще всего не уменьшается от наличия пленки. Лишь очень немногие пленки (например, цетилового спирта, диэтилфталата) оказывают сопротивление проникновению через них испаряющихся молекул.

Нами [9, 10] на основе теории А. Н. Фрумкина и В. Г. Левича [11] подробно исследован аналогичный эффект торможения адсорбированными поверхностно-активными веществами движений поверхности ртутной капли, вытекающей из капилляра капельного ртутного электрода. Замедление движений поверхности приводит к снижению силы тока максимума 2-го рода. Заметное торможение движений поверхности наблюдается, в случае сильно поверхностно-активных веществ, таких, как, например, β -нафтол, уже в концентрации $1 \cdot 10^{-8}$ М.

На рис. 1 в качестве примера изображены поляризационные кривые $i - \phi$, полученные при поляризации капельного ртутного катода в растворе $1 \text{ N } \text{N}_2\text{SO}_4 + 1 \cdot 10^{-4} \text{ M } \text{Hg}_2(\text{ClO}_4)_2 +$ октиловый спирт. При достаточно большой концентрации н.-октилового спирта, начиная с $2 \cdot 10^{-5}$ М, ток

падает до некоторой постоянной величины, соответствующей диффузионному току и определяемой уравнением Ильковича [12], вследствие полной остановки тангенциальных движений поверхности. В случае разряда ионов ртути величина тока не падает ниже диффузионного и, повидимому, не зависит от природы адсорбированного вещества.

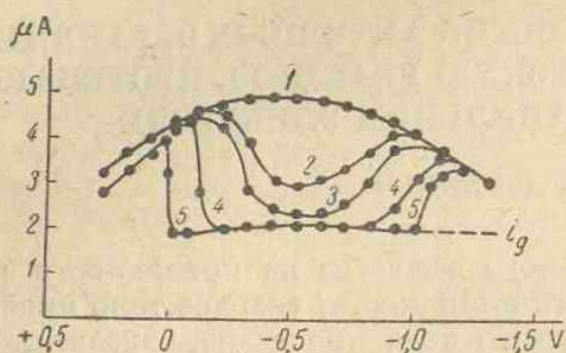


Рис. 1. Поляризационные кривые $i - \varphi$ в растворе $1 \cdot 10^{-4} M$ $Hg_2(ClO_4)_2 + 1 N Na_2SO_4 +$ н.-октиловый спирт. 1 — без н.-октилового спирта; 2 — то же $+ 4 \cdot 10^{-6} M$ н.-октиловый спирт; 3 — то же $+ 1 \cdot 10^{-5} M$; 4 — то же $+ 1 \cdot 10^{-3} M$; 5 — то же $+ \text{насыщ.}$

Белл [13], исследуя влияние адсорбированных слоев трихлоруксусной кислоты на скорость испарения хлора из растворов в CCl_4 , приписывает уменьшение скорости испарения сопротивлению самой пленки. С. Л. Пупко и М. А. Проскурнин [14], исследуя кинетику испарения ртути в присутствии тонких слоев поверхностно-активных веществ, нашли, что скорость испарения ртути сильно понижается мономолекулярным слоем олеиновой кислоты.

Себба и Бриско [15] показали, что многие пленки начинают оказывать сопротивление прохождению молекул испаряющейся воды лишь при определенном поверхностном давлении, превосходящем некоторое критическое давление, зависящее от природы пленки. При этих условиях пленки стеариновой кислоты, октадецилового спирта и ряд других оказывают большое сопротивление прохождению молекул и сильно снижают скорость испарения воды.

Кольтгоф и Барнум [16] указывают, что при восстановлении цистина на капельном ртутном катоде в присутствии тимола или камфоры потенциал восстановления сдвигается почти на целый вольт. Если рассмотреть полярограммы, приводимые ими, можно заметить, что сдвигается не потенциал восстановления, а при потенциалах адсорбции предельный ток падает почти до нуля, а при десорбции вновь возрастает.

Эффект торможения электрохимической реакции подробно исследован М. А. Лошкаревым и А. А. Крюковой [17]. При разряде ионов меди, висмута, олова, свинца, цинка на твердом электроде из того же металла, а также на ртутном и капельном ртутном, когда процесс кристаллизации выделяющегося металла не играет роли, пленка адсорбированного вещества, такого, как тимол, α - или β -нафтол, дифениламин (в особенности смеси этих веществ), препятствует протеканию электрохимической реакции и ток падает практически до нуля при потенциалах, при которых имеет место адсорбция. Природа пленки и природа катиона играют при этом большую роль. Одни электрохимические реакции, например разряд Cu^{2+} и Zn^{2+} , сравнительно легко тормозятся такими поверхностно-активными веществами, как фенол, *m*-крезол в концентрации $0,005 M$, другие, как, Bi^{3+} , Sn^{2+} , Cd^{2+} , труднее, лишь насыщенными растворами смеси β -нафтола, тимола и дифениламина и третьи — Ag^+ , Hg^+ , Tl^+ — практически не испытывают в этих условиях торможения. М. А. Лошкарев и А. А. Крюкова указывают, что проницаемость различных пленок заметно повышается с увеличением атомного веса и понижением заряда ионов, т. е. уменьшением интенсивности их электрических полей.

Таким образом, торможение электрохимической реакции, протекающей на капельном ртутном электроде, происходит в результате двух видов

действия поверхностно-активных веществ: остановки движения поверхности и сопротивления пленки адсорбированного вещества. Насколько нам известно, до сих пор не удавалось отчетливо показать одновременное существование двух эффектов, а также возникновение и исчезновение обоих эффектов при адсорбции и десорбции поверхностно-активных пленок. Подавление положительного максимума первого рода поверхностно-активными веществами в таких концентрациях, при которых диффузионный ток имеет еще нормальную величину, можно найти в опытах Кольтгофа и Барнума [16] и, в особенности, у М. А. Лошкарева и А. А. Крюковой [17]. Однако подавление максимума первого рода не дает полной картины явлений, так как он имеет место в узкой области потенциалов и это свойство делает невозможным изучение поведения электрохимической реакции при адсорбции и десорбции веществ.

В качестве объекта исследования нами выбрана реакция восстановления персульфата, ранее уже изученная нами [18] и являющаяся весьма удобной для наблюдения разного рода торможений. Персульфат восстанавливается на капельном ртутном катоде при $+0,3$ V против нормального каломельного электрода по схеме: $S_2O_8^{2-} + 2e = 2SO_4^{2-}$ и образует в присутствии 1 N Na_2SO_4 нормальную полярографическую волну.

Экспериментальная часть

Химически чистый персульфат калия был четыре раза перекристаллизован из нагретой до 40° воды, не содержащей поверхностно-активных веществ, и высушен на воздухе, защищенном от пыли. Сернокислый натрий и другие реактивы употреблялись дважды перекристаллизованные и прокаленные при температуре красного каления. Вода для приготовления растворов специально проверялась на отсутствие поверхностно-активных веществ по чувствительному методу, разработанному нами [19]. Раствор н-октилового спирта приготавливался свежий для каждого опыта, так как старение раствора этого спирта, выражающееся в появлении в нем новых, более поверхностно-активных веществ, заметно уже через 10—15 часов.

Измерение потенциала капли производилось с помощью вспомогательного электрода, оттянутый сифон которого подводился к самой поверхности капли [20]. При опытах с персульфатом необходимо особо следить за работой капилляра капельного ртутного катода, так как нередко образуются окислы ртути, суживающие отверстие капилляра, причем иногда время образования одной капли возрастает в 3—4 раза. В начале опытов скорость вытекания ртути из капилляра, длиной 215 мм и радиусом 0,063 мм выбрана такой, чтобы влиянием тангенциальных движений поверхности, происходящих вследствие вытекания ртути из капилляра, можно было пренебречь (давление ртути 120 мм). Сравнительно быстрое разложение персульфата требует при работе некоторых предосторожностей, например пребывание персульфата в растворе должно быть по возможности кратковременным. Поэтому в прибор для измерений, которым мы пользовались в прежних наших работах, помещался в количестве 100 мл исследуемый раствор, но без персульфата; кислород удалялся трехчасовым пропусканием чистого водорода. Затем добавлялось отweighенное количество ($\sim 0,01$ — $0,05$ г) н-октилового спирта или его раствора (около 0,2 г), раствор быстро перемешивался водородом, после чего снимался ток заряднения. После этого к 100 мл раствора добавлялось 0,5—1,0 мл только что приготовленного раствора персульфата. Раствор сильными током водорода перемешивался в течение 30 мин., после чего снималась поляризационная кривая.

Опыты с н-октиловым спиртом, проведенные в условиях, когда тангенциальные движения поверхности ртути отсутствовали, показали, что реакция восстановления персульфата легко тормозится пленкой адсорбированного н-октилового спирта. На рис. 2 приведены поляризационные кривые, полученные в растворе $1 \cdot 10^{-4}$ M $K_2S_2O_8 + 1\text{ N } Na_2SO_4 +$ н-октиловый спирт. В отсутствие спирта величина диффузионного тока ($-0,98$ μ A), удовлетворительно совпадает с вычисленной по уравнению Ильковича величиной $-1,06$ μ A (для расчета взят коэффициент диффузии иона персульфата, вычисленный из электропроводности и равный $1,04 \cdot 10^{-5}$ см²/сек).

Из приводимых данных видно, что, в отличие от приведенных выше опытов со ртутью, при потенциалах, при которых происходит адсорбция н-октилового спирта, ток восстановления персульфата падает ниже величины диффузионного; при потенциалах десорбции он вновь возрастает

до диффузионного. При достаточно большой концентрации *n*-октилового спирта, ток падает практически до нуля.

Эти опыты согласуются с многочисленными наблюдениями М. А. Лошкарева и А. А. Крюковой над торможением электрохимических реакций восстановления катионов.

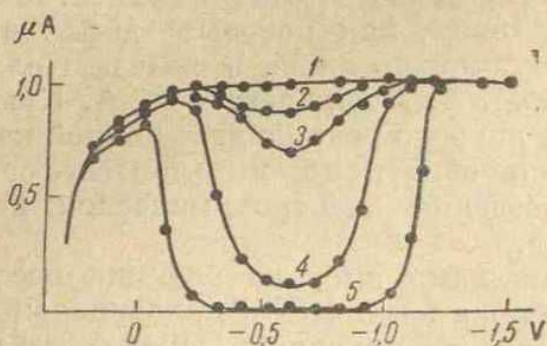
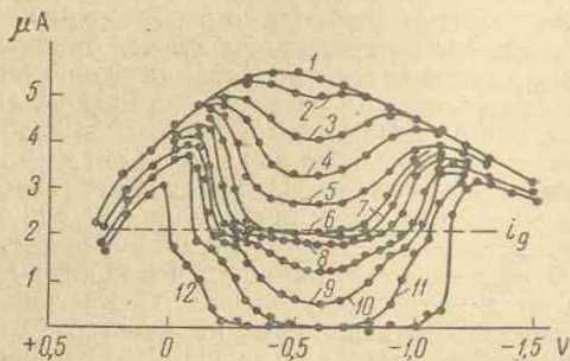


Рис. 2. Поляризационные кривые $i-\phi$ в растворе $1 \cdot 10^{-4} M$ $K_2S_2O_8 + 1N Na_2SO_4 + n$ -октиловый спирт. (Давление ртути 120 мм. Тангенциальные движения поверхности капли ртути отсутствуют.) 1 — без октилового спирта; 2 — концентрация октилового спирта $1 \cdot 10^{-5} M$; 3 — $1 \cdot 10^{-4} M$; 4 — $2,4 \cdot 10^{-4} M$; 5 — насыщ.

Как уже указывалось, до сих пор не удавалось отчетливо наблюдать в широком интервале потенциалов одновременное существование двух эффектов торможения электрохимической реакции: торможения за счет остановки тангенциальных движений поверхности и торможения за счет сопротивления пленки адсорбированного вещества при прохождении через нее ионов. Не было никем определено, при каких концентрациях поверхностно-активного вещества имеет место первый эффект и при каких второй.

Поэтому в следующей серии опытов нами выбраны такие условия вытекания ртути из капилляра, когда тангенциальные движения поверхности были достаточно сильными. Предварительными опытами было установлено, что оба эффекта заметны наиболее отчетливо, когда максимальный ток равен $5,5 \mu A$, а диффузионный $2,2 \mu A$. Давление ртути в наших условиях равнялось 456 мм. На рис. 3 приведено семейство кривых сила тока —

Рис. 3. Поляризационные кривые $i-\phi$ в растворе $1 \cdot 10^{-4} M$ $K_2S_2O_8 + 1N Na_2SO_4 + n$ -октиловый спирт. (Давление ртути 456 мм. Тангенциальные движения поверхности капли увеличили ток с $2,2$ до $5,5 \mu A$.) 1 — без октилового спирта; 2 — концентрация спирта $1 \cdot 10^{-7} M$; 3 — $1,7 \cdot 10^{-6} M$; 4 — $4 \cdot 10^{-6} M$; 5 — $1 \cdot 10^{-5} M$; 6 — $2 \cdot 10^{-5} M$; 7 — $4 \cdot 10^{-5} M$; 8 — $1 \cdot 10^{-4} M$; 9 — $1,5 \cdot 10^{-4} M$; 10 — $2 \cdot 10^{-4} M$; 11 — $3 \cdot 10^{-4} M$; 12 — насыщ.



потенциал, полученных при поляризации капельного электрода в растворе $1 \cdot 10^{-4} M$ $K_2S_2O_8 + 1N Na_2SO_4$ с разными концентрациями *n*-октилового спирта. В растворе, не содержащем *n*-октиловый спирт, наибольшая сила тока наблюдается при $-0,5 V$ против нормального каломельного электрода, т. е. при потенциале электрокапиллярного нуля. При увеличении потенциала в обе стороны от электрокапиллярного нуля сила тока несколько падает вследствие торможения движений поверхности зарядами внешней обкладки двойного электрического слоя.

В присутствии *n*-октилового спирта кривая $i-\phi$ приобретает другую форму. Адсорбция *n*-октилового спирта происходит в области потенциалов электрокапиллярного нуля; наступает торможение движений, сила тока падает, а при потенциалах десорбции возрастает до величины, получаемой в чистом растворе, не содержащем поверхностно-активных веществ. Седлообразный прогиб тем глубже, чем больше концентрация *n*-октилового спирта. При концентрации его $2 \cdot 10^{-5} M$ происходит полная остановка

тангенциальных движений поверхности, и ток падает до величины диффузионного, определяемого уравнением Ильковича. Увеличение концентрации спирта с $2 \cdot 10^{-5}$ до $1 \cdot 10^{-4}$ M не изменяет величины тока, попрежнему равного диффузионному. Дальнейшее увеличение концентрации n -октилового спирта вызывает в области электрокапиллярного нуля дальнейшее падение силы тока. Ток становится меньше диффузионного и при концентрации спирта $3 \cdot 10^{-4}$ M падает практически до нуля и остается равным нулю при дальнейшем увеличении концентрации n -октилового спирта.

На кривой 9 рис. 3 видно, что при определенной концентрации n -октилового спирта, например $1,5 \cdot 10^{-4}$ M по мере увеличения потенциала электрода в сторону более отрицательных значений, сила тока падает, как только начинается адсорбция спирта, сначала до величины диффузионного тока за счет остановки тангенциальных движений поверхности капли. Сила тока остается почти постоянной в некотором интервале потенциалов $\sim 0,1$ В, затем вновь падает за счет торможения электрохимической реакции. При потенциалах отрицательной ветви электрокапиллярной кривой, когда наступает десорбция, описанные явления совершаются в обратном порядке. Ток сначала возрастает до величины диффузионного, затем резко возрастает за счет возникающих движений поверхности.

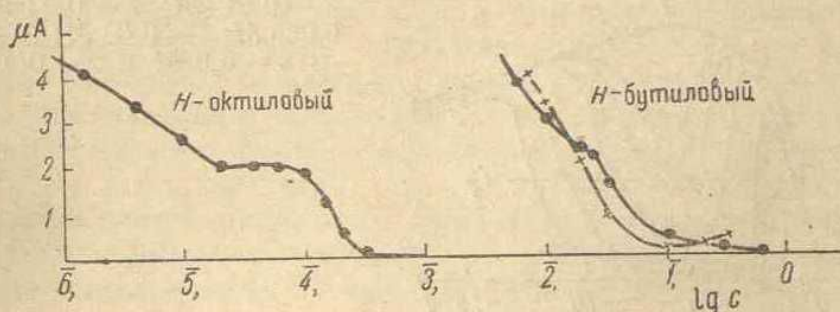


Рис. 4. Кривые силы тока — логарифм концентрации поверхностно-активного вещества

На рис. 4 приведена кривая изменения силы тока (при $-0,6$ В, потенциале, при котором адсорбция имеет наибольшую величину) с логарифмом концентрации n -октилового спирта. На кривой заметны две площадки: первая в области концентраций $2 \cdot 10^{-5}$ — $1 \cdot 10^{-4}$ M , вторая при концентрациях выше $3 \cdot 10^{-4}$ M . На первой площадке, когда сила тока не меняется с концентрацией n -октилового спирта, сила тока равна диффузионному, получающемуся в отсутствие тангенциальных движений поверхности. На второй — сила тока практически равна нулю и соответствует полному прекращению электрохимической реакции.

Чтобы выяснить характер действия природы адсорбированного вещества, нами проведены опыты с n -бутиловым спиртом в совершенно аналогичных условиях. На рис. 5 приведены кривые $i - \phi$, полученные в растворе $1 \cdot 10^{-4}$ M $K_2S_2O_8 + 1N Na_2SO_4 + n$ -бутиловый спирт.

В этом случае площадки, получающиеся на кривых $i - \phi$, когда после сильного падения за счет остановки движений поверхности ток мало меняется с потенциалом, — выражены гораздо слабее; ток мало меняется в гораздо более узкой области потенциалов ($0,05$ В), а при десорбции и возрастании тока площадок не наблюдается совсем. Различия в действии n -октилового и n -бутилового спиртов проявляются еще резче, если нанести на график величины $i - \lg C$. Площадка, соответствующая i_g , на этой кривой очень мала.

М. А. Лошкаревым и А. А. Крюковой было упомянуто, что, помимо самой пленки адсорбированного вещества имеет значение природа посто-

ронного электролита. Например, в присутствии хлоридов пленка поверхностно-активного вещества становится более проницаемой для катиона.

Нами были получены кривые $i - \varphi$ в растворе $3N\text{ KCl} + 1 \cdot 10^{-4} M\text{ K}_2\text{S}_2\text{O}_8 + n\text{-бутиловый спирт}$. Кривые имеют иной вид, чем полученные в аналогичных условиях в присутствии $1N\text{ Na}_2\text{SO}_4$ (см. рис. 5). На них совсем нет площадок, торможение меньше в области потенциалов отрицательной ветви и больше в области положительной. Кроме того, наблюдается минимум тока при концентрации $n\text{-бутилового}$

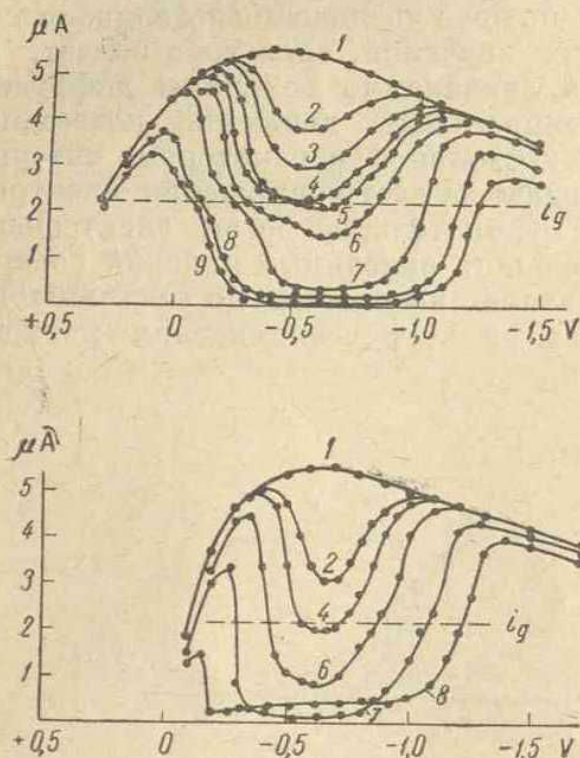


Рис. 5. Кривые $i - \varphi$, раствор $1 \cdot 10^{-4} M\text{ K}_2\text{S}_2\text{O}_8 + n\text{-бутиловый спирт} + 1N\text{ Na}_2\text{SO}_4$ (верхние кривые) и то же, но вместо Na_2SO_4 $3N\text{ KCl}$ (нижние кривые). 1 — кривые без $n\text{-бутилового спирта}$; 2 — концентрация спирта $6 \cdot 10^{-3} M$; 3 — $0,01 M$; 4 — $0,02 M$; 5 — $0,025 M$; 6 — $0,03 M$; 7 — $0,1 M$; 8 — $0,3 M$ и 9 — $0,4 M$

спирта, равный $0,1 M$. При дальнейшем увеличении концентрации $n\text{-бутилового спирта}$ ток явно увеличивается. В присутствии Na_2SO_4 такого явления не наблюдается. (М. А. Лошкарёв и А. А. Крюкова [21] тоже отмечали наличие минимума на кривых плотность тока — концентрация в случае торможения фенолом и крезолом реакции восстановления олова на ртутном капельном электроде.)

На кривой $i - \lg C$ сильнее видно различие, вызываемое разной природой постороннего электролита. В верхней части, которая отражает только торможение тангенциальных движений поверхности, обе кривые почти сливаются. Но при величинах тока, равных i_g , кривая в случае $1N\text{ Na}_2\text{SO}_4$ в качестве постороннего электролита имеет площадку, а в случае $3N\text{ KCl}$ ее не имеет. Из этого опыта видно, что при восстановлении аниона в присутствии ионов хлора пленка адсорбированного вещества оказывает большее сопротивление прохождению ионов персульфата.

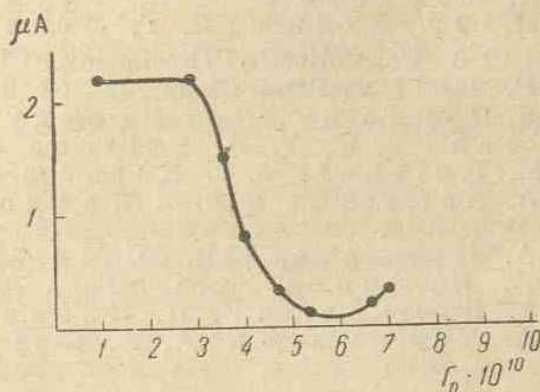
Сравнивая тормозящее действие двух нормальных спиртов — октилового и бутилового — на реакцию восстановления персульфата на капельном ртутном электроде, происходящую в совершенно аналогичных условиях, замечаем на кривых $i - \lg C$ наличие большой площадки при $i = i_g$ в первом случае и весьма малой во втором. Это объясняется прежде всего следующим: левые части кривых выше площадок соответствуют торможению тангенциальных движений поверхности. Как известно из наших прежних работ, коэффициент торможения движений поверхности γ увеличивается при увеличении длины цепи в гомологическом ряду спиртов на одну CH_2 -группу пропорционально квадрату адсорбируемости. Концентрация спирта, способная вызвать одинаковое торможение, уменьшается при увеличении длины цепи на CH_2 -группу пропорционально не

коэффициенту Траубе, а квадрату коэффициента Траубе, т. е. в 8—10 раз. Таким образом, кривая $i - \lg C$ при переходе от н-бутилового к н-октиловому спирту должна сдвинуться по оси абсцисс на 4 порядка. Одинаковое торможение, соответствующее понижению силы тока $\sim$ на $1/3$, должно было бы происходить при концентрации н-октилового спирта $6 \cdot 10^{-7}$ М. На опыте мы видим, что требуется несколько большая концентрация октилового спирта: $1,5 \cdot 10^{-6}$ М. Это происходит вследствие того, что у спиртов выше гексилового закон квадрата не выдерживается полностью.

В противоположность эффекту действия на движения поверхности капли, где адсорбируемость входит в квадрате, способность к торможению самой электрохимической реакции меняется при увеличении длины цепи на CH_2 -группу, вероятно, пропорционально просто коэффициенту Траубе. Поэтому правая часть кривой ниже площадки должна сместиться в сторону меньших концентраций при переходе от н-бутилового спирта к н-октиловому примерно в 100—120 раз. Например, начало площадки в случае н-бутилового спирта имеет место при концентрации $2,5 \cdot 10^{-2}$. В случае октилового спирта она должна наблюдаться при $2,5 \cdot 10^{-4}$, что в общем оправдывается на опыте. Таким образом, чем больше длина цепи молекулы соединения, которое применяется для торможения электрохимической реакции за счет торможения движений поверхности и сопротивления пленки адсорбированного вещества, тем шире будет наблюдаемая площадка.

Приведенные данные, так же как и приведенные раньше М. А. Лощкаревым и А. А. Крюковой, показывают, что природа пленки имеет очень большое значение. Начиная с какого-то определенного состояния этой пленки, она начинает оказывать сопротивление прохождению через нее ионов персульфата. Воспользовавшись нашими прежними исследованиями [10], в которых были измерены электрокапиллярные кривые $3N \text{ KCl}$ в присутствии н-бутилового спирта и вычислены соответствующие величины $RT \Gamma_0$ можно сопоставить величины адсорбированного количества на 1 см^2 поверхности с соответствующей силой предельного тока.

Рис. 6. Зависимость предельного тока персульфата от степени заполнения поверхности адсорбированными молекулами н-бутилового спирта



Из рис. 6 видно, что сила тока начинает резко падать как только величина Γ_0 становится больше $3 \cdot 10^{-10}$ и достигает наименьшего значения при $\Gamma_0 = 5,5 \cdot 10^{-10}$ (полное насыщение поверхности наступает при $\Gamma_0 = 7 \cdot 10^{-10}$). Не трудно подсчитать, что образованная н-бутилсвым спиртом пленка оказывает заметное сопротивление прохождению ионов персульфата, когда приходится одна молекула спирта на $55 \text{ \AA}^2$, и становится практически непроницаемой при одной молекуле на $30 \text{ \AA}^2$. Любопытно отметить, что при одной молекуле на $60\text{--}65 \text{ \AA}^2$ препятствия прохождению ионов нет. На основании приведенных данных, конечно, еще не представляется возможным решить вопрос о механизме прохождения ионов через пленку. Резкое изменение проницаемости пленки с малым изменением Γ_0 связано, вероятно, с чисто стерическими препятствиями прохождению большого сложного иона, несущего два отрицательных заряда.

Выводы

Электрохимическая реакция восстановления персульфата на ртутном капельном катоде легко тормозится пленкой адсорбированного органического вещества.

Торможение вызывают пленки веществ, даже сравнительно слабо поверхностно-активных, например *n*-бутилового спирта.

Торможение происходит как за счет остановки тангенциальных движений поверхности, так и за счет сопротивления пленки адсорбированного вещества, препятствующей подходу ионов персульфата к поверхности электрода. При достаточной концентрации поверхностно-активного вещества ток падает практически до нуля в области потенциалов, при которых происходит адсорбция. На кривой сила тока — потенциал можно отчетливо наблюдать оба эффекта и разделить их.

Природа иона, природа пленки и природа постороннего электролита имеют большое значение.

Академия Наук СССР
Институт физической химии
Москва

Поступила
16.VI.1949

ЛИТЕРАТУРА

1. Rideal, J. Phys. Chem., **29**, 1585, 1925.
2. J. Langmuir a. D. Langmuir, J. Phys. Chem., **31**, 1719, 1927.
3. М. К. Баранаев, Журн. физ. хим., **9**, 69, 1937.
4. Н. И. Глазов, Журн. физ. хим., **11**, 484, 1938.
5. С. И. Скляренко и М. К. Баранаев, Журн. физ. хим., **12**, 271, 1938; **18**, 447, 1944.
6. P. Rehinder u. E. K. Wenströmm, Koll. Z., **53**, 145, 1930.
7. А. С. Хейнман, Журн. физ. хим., **14**, 118, 1940.
8. С. И. Скляренко, М. К. Баранаев и А. И. Межуева, Журн. физ. хим., **14**, 839, 1940; **18**, 447, 1944.
9. Т. А. Крюкова, Журн. физ. хим., **20**, 1179, 1946.
10. Т. А. Крюкова и А. Н. Фрумкин, Журн. физ. хим., **23**, 819, 1949.
11. А. Н. Фрумкин и В. Г. Левич, Журн. физ. хим., **21**, 1183, 1947.
12. D. Ilkovic, Collection Czechoslov. Chem. Communication, **6**, 498, 1934.
13. R. P. Bell, J. Phys. Chem., **33**, 99, 1929.
14. С. Л. Пупко и М. А. Проскурнин, Журн. физ. хим., **4**, 623, 1933.
15. I. Sebba a. H. V. A. Briscoe, J. Chem. Soc., 106, 1940.
16. J. M. Kolthoff a. C. Barnum, J. Am. Chem. Soc., **63**, 520, 1941.
17. М. А. Лошкарев и А. А. Крюкова, ДАН, **62**, 97, 1948; Журн. физ. хим., **23**, 209, 1949.
18. Т. А. Крюкова, ДАН, **65**, № 4, 517, 1949.
19. Т. А. Крюкова, Завод. лабор., 765, 1948.
20. Т. А. Крюкова и Б. Н. Кабанов, ЖОХ, **15**, 294, 1945.
21. М. А. Лошкарев и А. А. Крюкова, Журн. физ. хим., **22**, 815, 1948.