

АДСОРБЦИЯ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ И ТЕЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

А. П. Мартиросян и Т. А. Крюкова

За последние 10—15 лет возник значительный интерес к влиянию адсорбционных явлений на кинетику электродных процессов в связи с применением поверхностно-активных веществ при электроосаждении металлов, защите металлов от коррозии (ингибиторы), в полярографическом анализе и т. д.

Действие поверхностно-активных веществ может выражаться в увеличении поляризации электрода и в уменьшении нормального предельного диффузионного тока. Исследованию действия поверхностно-активных веществ на различные электрохимические реакции посвящены работы многих советских ученых: Н. А. Изгарышева [1], А. Н. Фрумкина [2], М. А. Лошкарева и А. А. Крюковой [3], Б. Н. Кабанова [4], З. А. Иофа [5], Н. Т. Кудрявцева [6], К. М. Горбуновой [7], А. Т. Ваграмяна [8], Т. А. Крюковой [9] и других, а также ряда иностранных ученых: Кольтгофа и Барнума [10], Гейровского [11] и других.

Взгляды этих исследователей на механизм действия поверхностно-активных веществ можно разделить на три группы.

1. Увеличение поляризации электрода объясняется трудностью восстановления комплексов, образующихся в растворе между поверхностно-активным веществом и реагирующим ионом (Н. А. Изгарышев).

2. Действие поверхностно-активных веществ приписывается их адсорбции на поверхности электрода, созданию плотной адсорбционной пленки, затрудняющей, таким образом, подход к поверхности электрода вещества, обуславливающего электрохимическую реакцию (М. А. Лошкарев, А. А. Крюкова).

3. Предполагается, что поверхностно-активные вещества влияют непосредственно на электрохимический процесс, причем пленка адсорбированного вещества существенно не препятствует подходу реагирующей частицы к поверхности электрода (А. Н. Фрумкин, Б. Н. Кабанов, З. А. Иофа).

Несмотря на значительный вклад в теорию электрохимической кинетики, сделанный указанными выше исследователями, природа катодной поляризации и торможения электрохимической реакции во многих случаях остается еще не выясненной.

Настоящая работа посвящена исследованию влияния адсорбции поверхностно-активных веществ на течение электрохимических реакций, причем главное внимание уделено роли постороннего электролита, относительно мало освещенной в предыдущих работах. Влияние анионов, очевидно, должно преимущественно сказываться при положительном заряде поверхности, влияние катионов — при отрицательном. Однако под действием специфических сил, которые в известной мере могут противостоять силам электростатического отталкивания, поверхностно-активные неорганические анионы могут адсорбироваться и на одноименно заряженной поверхности.

Кроме того, заряд анионов адсорбированных на положительно заряженной поверхности, значительно превышает заряд поверхности, так что становится возможной и адсорбция катионов, как это было, например, показано З. А. Иофа, Б. Устинским и Ф. Эйрман [12], для случая адсорбции ионов водорода при адсорбции ионов хлора и брома из растворов HCl и HBr .

А. Н. Фрумкиным [13] было показано, что в присутствии двух поверхностно-активных ионов, например, тетраэтиламмония и брома и тетрапропиламмония и иода, адсорбция обоих ионов происходит как на положительной, так и на отрицательной ветви электрокапиллярной кривой.

М. А. Ворсиной и А. Н. Фрумкиным [14] показано, что электрическое поле многозарядного катиона достаточно интенсивно, чтобы вопреки силам отталкивания со стороны электрода удерживать анионы в отдельных точках электрического двойного слоя при потенциалах нисходящей ветви электрокапиллярной кривой.

Л. М. Штифман [15] отметил, что в присутствии поливалентного катиона адсорбция поверхностно-активного аниона происходит и на отрицательно заряженной поверхности электрода. З. А. Иофа, Б. Н. Кабанов, Е. М. Кучинский и Ф. Чистяков [16] нашли, что в соответствии с теорией замедленного разряда А. Н. Фрумкина [17] перенапряжение водорода снижается в присутствии Cl^- , Br^- , J^- благодаря уменьшению величины ψ_1 -потенциала при адсорбции этих анионов, и перенапряжение повышается при адсорбции иона тетрабутиламмония, увеличивающего ψ_1 -потенциал.

М. А. Лошкарев [18] исследовал торможение реакции восстановления ионов меди смесью β -нафтола, тимола и дифениламина в присутствии различных электролитов и нашел, что при наличии ионов хлора в большой концентрации торможение реакции, имеющее место в растворах остальных электролитов, полностью прекращается.

Гейровский, Шорм и Фореит [19], исследуя емкость ртутного электрода при помощи осциллографа, нашли, что на кривой «потенциал — время» образуются горизонтальные площадки, обусловленные либо электрохимическим процессом, либо изменением емкости. В случае электрохимического процесса несимметричное расположение площадок свидетельствует, по выражению авторов, об «осциллографической необратимости» процессов.

Упомянутые авторы, а также Гейровский и Матиаш [20] нашли, что на обратимость и необратимость процесса оказывают большое влияние анионы основного электролита и адсорбированные пленки органических поверхностно-активных веществ. По отношению к «осциллографической обратимости» катионы разделены были на группы:

1. Ионы Tl^+ , Li^+ , K^+ , Na^+ , Ag^+ , Hg_2^{2+} , всегда обратимые при любом составе электролита, даже в том случае, когда в растворе присутствуют поверхностно-активные вещества. Поведение ионов Cu^+ обратимо, но они чувствительны к поверхностно-активным веществам.

2. Ионы Pb^{2+} и Cd^{2+} обратимы во всех растворах, не содержащих поверхностно-активных веществ, следовательно, в хлоридах, бромиды, иодидах, нитратах, перхлоратах, сульфатах, но становятся необратимыми в присутствии поверхностно-активных веществ. Ионы галоидов устраняют тормозящее действие поверхностно-активных веществ.

3. Ионы Cu^{2+} , Sn^{2+} , Bi^{3+} , Sb^{3+} , In^{3+} обратимы в избытке ионов, способных к деформации, т. е. Cl^- , Br^- , J^- и ацетатов. В присутствии других анионов и в присутствии поверхностно-активных веществ они необратимы.

4. Двухвалентные ионы переходных элементов Cr, Mn, Fe, Co, Ni, далее Zn и Ga всегда необратимы [20].

Авторы указывают, что образование пленки адсорбированного вещества уменьшает скорость реакции, так как волна сдвигается в сторону более отрицательных значений. Торможение реакции, по их мнению, происходит вследствие того, что «ориентация в пленке подавляет термическое движение молекул, в результате чего междуфазовое пространство принимает низкую температуру, так как кинетическая энергия молекул весьма понижается. Напротив того, переход электрического заряда при соприкосновении частицы деполяризатора с поверхностью электрода происходит легко и не зависит от температуры.

Далее авторы указывают, что диффузия деполяризатора через пленку происходит беспрепятственно и что реакция протекает по схеме $\text{Me}^{2+} + e \rightarrow \text{Me}^+$ и $\text{Me}^+ + \text{Me}^+ \rightarrow \text{Me}^{2+} + \text{Me}$, и замедленной является именно последняя стадия (дисмутация), «которая, как каждая реакция, замедляется ориентацией пленки, т. е. подавлением термического движения». В силу этого авторы считают, что одновалентные катионы не могут испытывать торможения. М. А. Лошкарев и Т. А. Крюковой [21], однако, было установлено, что реакции восстановления Ag^+ , Hg_2^{2+} тормозятся трибензиламин и тетрабутиламмоний-сульфатом.

Т. А. Крюковой [22] было найдено, что торможение реакции восстановления $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ нормальным бутиловым спиртом увеличивается в присутствии ионов хлора.

АППАРАТУРА И МЕТОДИКА

Для исследования действий поверхностно-активных веществ на электрохимические реакции мы пользовались поляризационными кривыми, получаемыми с капельным ртутным электродом. Капельный ртутный электрод благодаря возможности возникновения на поверхности тангенциальных движений, вызванных струей ртути, втекающей в каплю из капилляра (максимумы 2-го рода), позволяет определять одновременно как область потенциалов, в которой происходит адсорбция поверхностно-

активного вещества, так и область потенциалов, в которой имеет место торможение электрохимической реакции данным поверхностно-активным веществом.

Для получения кривых «сила тока — потенциал» применялась аппаратура, в основном уже описанная в работах Т. А. Крюковой [23] и Т. И. Поповой [24]. Аппаратура эта дает возможность проводить опыты с растворами, практически свободными от поверхностно-активных веществ или содержащими индивидуальные вещества в желаемой концентрации. Очистка реактивов и приготовление растворов производилось по способу, описанному раньше [23].

В зависимости от задачи, устанавливался режим работы капилляра либо такой, при котором и в отсутствии поверхностно-активных веществ имел место приближенно нормальный диффузионный ток (выражаемый уравнением Ильковича), либо режим, увеличивающий диффузионный ток примерно в два раза за счет тангенциальных движений поверхности. В первом случае по изменению тока исследовалось торможение электрохимической реакции, во втором — определялась область потенциалов адсорбции (по торможению движений, приводящему к падению тока до диффузионного) и область потенциалов торможения (по изменению тока при значениях ниже диффузионного).

РЕЗУЛЬТАТЫ ОПЫТОВ

Влияние неорганических анионов на торможение электрохимических реакций поверхностно-активными веществами

Восстановление катионов. На рис. 1 приведены поляризационные кривые *, полученные в $1\text{ N Na}_2\text{SO}_4 + 3 \cdot 10^{-4}\text{ N CuSO}_4$, в присутствии *n*-амилового спирта. Из рисунка видно, что при определенном потенциале сила тока падает, достигает некоторого минимального значения, тем меньшего, чем больше концентрация амилового спирта, а затем, при дальнейшем увеличении поляризации электрода, возрастает. В растворе, насыщенном *n*-амиловым спиртом, минимальная сила тока составляет лишь 4% нормального диффузионного тока.

В присутствии ионов хлора, например, в 1 N KCl , даже насыщенный раствор *n*-амилового спирта не вызывает заметного торможения реакции, и поляризационная кривая, полученная в присутствии спирта, не отличается от кривой в чистом растворе. Меняя в растворе, насыщенном амиловым спиртом, соотношение Cl^- и SO_4^{2-} (при общей концентрации 1 N), можно получить различные степени торможения реакции, при этом сила тока приблизительно линейно зависит от концентрации ионов хлора.

Интересно отметить, что в растворе, не содержащем ионов сульфата, торможение реакции восстановления ионов меди полностью снимается при концентрации ионов хлора $0,01\text{ N}$. Между тем в присутствии $1\text{ N Na}_2\text{SO}_4$ концентрацию Cl^- надо довести до $0,3\text{ N}$ для достижения того же эффекта. Следовательно, присутствие ионов сульфата ослабляет действие ионов хлора.

Ионы брома еще легче, чем ионы хлора, устраняют торможение этой реакции. Например, для полного снятия торможения достаточно концентрация ионов брома $0,07\text{ N}$ в присутствии $0,93\text{ N Na}_2\text{SO}_4$.

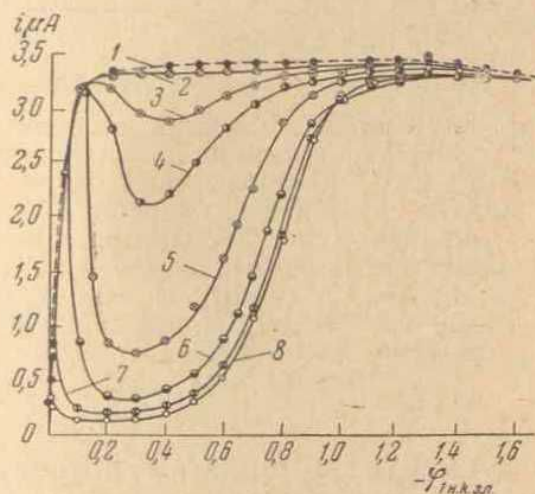
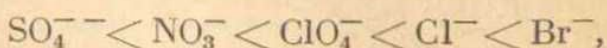


Рис. 1. Торможение *n*-амиловым спиртом реакции восстановления Cu^{++} в присутствии $1\text{ N Na}_2\text{SO}_4$. 1 — i - φ -кривая при отсутствии *n*-амилового спирта; 2 — концентрация спирта $3 \cdot 10^{-3}\text{ M}$; 3 — $9 \cdot 10^{-3}\text{ M}$; 4 — $1,7 \cdot 10^{-2}\text{ M}$; 5 — $2,1 \cdot 10^{-2}\text{ M}$; 6 — $4,5 \cdot 10^{-2}\text{ M}$; 7 — $7,9 \cdot 10^{-2}\text{ M}$; 8 — $8,9 \cdot 10^{-2}\text{ M}$.

* Кривые получены при режиме работы капилляра, при котором тангенциальные движения поверхности практически отсутствуют.

Для объяснения действия ионов хлора на торможение реакции можно было предположить, что комплексные ионы меди типа CuCl_3^- или CuCl_4^{2-} по каким-либо причинам легче преодолевают барьер адсорбционной пленки. Для проверки этого предположения были исследованы ионы ClO_4^- и NO_3^- , являющиеся слабыми комплексообразователями. Оказалось, однако, что эти ионы сильно уменьшают торможение реакции. Так, из рис. 2 видно, что в 1 *N* NaClO_4 торможение реакции мало. Несколько слабее устраняют торможение нитрат-ионы, однако и они полностью снимают торможение *n*-амиловым спиртом при концентрации 5 *N*.

По способности устранять торможение реакции восстановления ионов меди *n*-амиловым спиртом анионы располагаются в ряд:



совпадающий с рядом по адсорбируемости на границе ртуть/раствор, но не с рядом по способности к комплексообразованию.

Другие представители спиртов жирного ряда, такие, как *n*-бутиловый, *n*-гексиловый и *n*-октиловый, ведут себя аналогично *n*-амиловому, и торможение, вызываемое ими, устраняется ионами хлора и брома.

Реакция восстановления Cd^{++} тоже тормозится *n*-амиловым спиртом, однако торможение реакции хотя и уменьшается в присутствии ионов хлора, но не устраняется полностью.

Для исследования торможения реакции восстановления Zn^{++} , разряжающегося при еще более отрицательном потенциале, был применен дибутил-амин, так как спирты жирного ряда мало

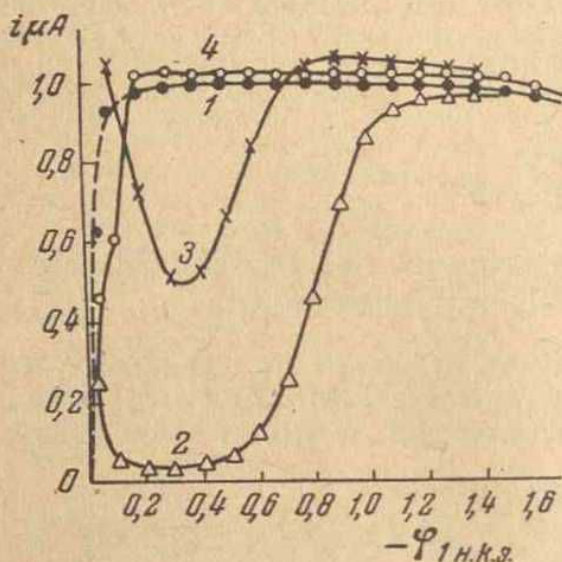


Рис. 2. Действие различных анионов на торможение реакции восстановления Cu^{++} (концентрация Cu^{++} $3 \cdot 10^{-4}$ *N*) *n*-амиловым спиртом 1 — *i* — ϕ -кривая в 1 *N* Na_2SO_4 при отсутствии *n*-амилового спирта, 2 — 1 *N* Na_2SO_4 ; 3 — 1 *N* NaClO_4 ; 4 — 0,5 *N* Na_2SO_4 + 0,5 *N* KCl . В опытах 2, 3 и 4 раствор был насыщен *n*-амиловым спиртом

адсорбируются при этом потенциале. В присутствии ионов SO_4^{2-} дибутил-амин вызывает торможение реакции восстановления Cd^{++} и Zn^{++} . В первом случае ионы брома устраняют торможение, во втором — нет.

Положительно заряженные поверхностно-активные ионы, например, ионы тетрабутиламмония, вызывают сильное торможение реакций разряда Cu^{++} , Cd^{++} и Zn^{++} (см., например, рис. 3, кривую 2). Ионы хлора устраняют торможение реакции разряда Cu^{++} и уменьшают торможение разряда Cd^{++} ; при этом получаются кривые сложной формы, как, например, кривая 3, приведенная на рис. 3. При отсутствии ионов SO_4^{2-} торможение Cd^{++} , вызванное тетрабутиламмоний-сульфатом, при увеличении концентрации ионов хлора в растворе (0,5, 1,0 и 3 *N*) сначала уменьшается, а затем увеличивается. На реакцию разряда Zn^{++} ионы хлора не влияют.

Поверхностно-активные анионы, например, анионы сульфосалициловой кислоты только в очень большой концентрации несколько тормозят реакцию восстановления Cu^{++} в узкой области потенциалов (до $-0,2$ В). Ионы хлора в этом случае не устраняют торможения реакции.

Восстановление анионов. Реакция восстановления аниона S_2O_8 в присутствии ионов сульфата сильно тормозится *n*-амиловым спиртом, дибутил-амином и сульфосалициловой кислотой (рис. 4). Поверхностно-активные катионы, например, ион тетрабутиламмония, не вызывают торможения этой реакции. Присутствие ионов хлора (0,5 *N* KCl + 0,5 *N* Na_2SO_4) приводит к некоторому торможению реакции ионам

тетрабутиламмония, которое усиливается при увеличении концентрации ионов хлора. При потенциалах положительной ветви электрокапиллярной кривой торможение реакции восстановления $S_2O_8^{2-}$ происходит сильнее,

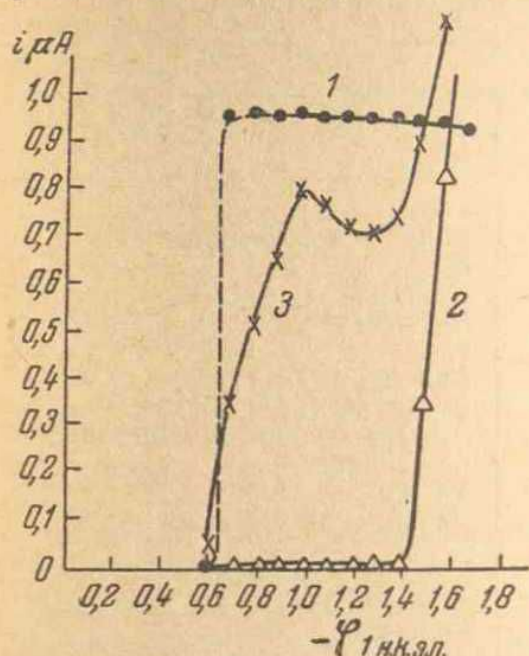


Рис. 3. Торможение реакции восстановления Cd^{++} в $1 N Na_2SO_4 + 3 \cdot 10^{-4} CdSO_4$ с тетрабутиламмоний-сульфатом. 1 — $i-\phi$ -кривая при отсутствии тетрабутиламмоний-сульфата; 2 — концентрация тетрабутиламмоний-сульфата $1 \cdot 10^{-3}$; 3 — $0,5 N Na_2SO_4 + 0,5 N KCl + 3 \cdot 10^{-4} N CdSO_4 + 1 \cdot 10^{-3} N$ тетрабутиламмоний-сульфат

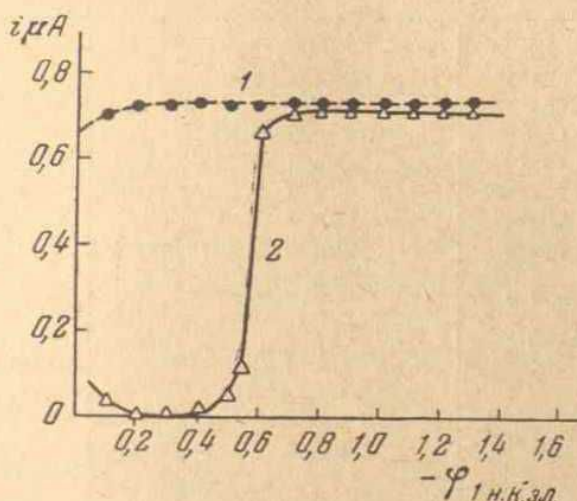


Рис. 4. Торможение реакции восстановления $S_2O_8^{2-}$ — сульфосалициловой кислотой. 1 — $i-\phi$ -кривая раствора $0,9 N Na_2SO_4 + 2 \cdot 10^{-4} N K_2S_2O_8$; 2 — то же + $0,1 M$ сульфосалициловая кислота

при потенциалах отрицательной — слабее, однако ток имеет значительно меньшую величину, чем в растворе, содержащем тетрабутиламмоний-сульфат без ионов хлора. Аналогичный, но еще более сильный эффект дают ионы брома (рис. 5).

Восстановление нейтральных молекул. Реакции восстановления нейтральных молекул, например, цистина, сильно тормозятся n -амиловым спиртом, салициловой кислотой и тетрабутиламмоний-сульфатом, причем торможение происходит почти одинаково сильно в присутствии ионов сульфата, хлора или брома.

В табл. 1 приведены данные о торможении различных реакций поверхностно-активными веществами в присутствии различных электролитов.

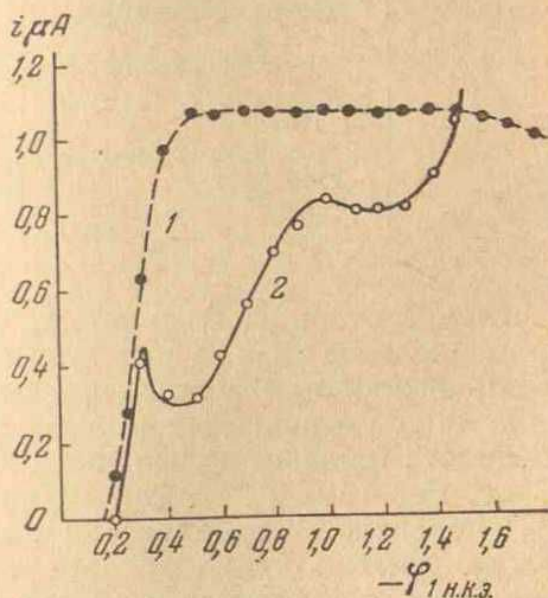


Рис. 5. $i-\phi$ -кривые в растворах: 1 — $1 N KBr + 3 \cdot 10^{-4} K_2S_2O_8$; 2 — то же + $1 \cdot 10^{-3} N$ тетрабутиламмоний-сульфат

Сравнение областей потенциалов адсорбции поверхностно-активного вещества и областей торможения реакции

В данной работе было также исследовано действие поверхностно-активных веществ на тангенциальные движения поверхности капли ртути и на торможение реакции восстановления ионов меди. В этих опытах,

Таблица 1

Совместное действие поверхностно-активных органических веществ и ионов постороннего электролита на электродные процессы

Знак заряда реагирующей частицы	Знак заряда поверхностно-активного органического вещества	Посторонний электролит	Характер действия
+ Cu ⁺⁺	O (амиловый спирт)	N ₂ SO ₄	Сильное торможение
+ Cu ⁺⁺	O »	KCl	Нет »
+ Cd ⁺⁺	O (дибутиламин)	Na ₂ SO ₄	Сильное »
+ Cd ⁺⁺	O »	KCl	Частичное »
+ Cd ⁺⁺	O »	KBr	Нет »
+ Zn ⁺⁺	O »	KBr	Сильное »
+ Cu ⁺⁺	— (сульфосалициловая кислота)	Na ₂ SO ₄	Незначительное торможение при очень больших концентрациях органического вещества
+ Cu ⁺⁺	То же	KCl	То же
+ Cu ⁺⁺	+ (тетрабутиламмоний-сульфат)	Na ₂ SO ₄	Сильное торможение
+ Cu ⁺⁺	+ То же	KCl	Нет »
+ Cd ⁺⁺	+ »	KCl	Частичное »
+ Zn ⁺⁺	+ »	KCl или N ₂ SO ₄	Сильное »
— S ₂ O ₈ ⁻⁻	O (амиловый спирт)	Na ₂ SO ₄	Сильное »
— S ₂ O ₈ ⁻⁻	O »	KCl	Еще более сильное торможение
— S ₂ O ₈ ⁻⁻	— (сульфасалициловая кислота)	Na ₂ SO ₄	Сильное торможение
— S ₂ O ₈ ⁻⁻	— То же	KCl	Еще более сильное торможение
— S ₂ O ₈ ⁻⁻	+ (тетрабутиламмоний-сульфат)	Na ₂ SO ₄	Нет торможения
— S ₂ O ₈ ⁻⁻	+ То же	KCl или KBr	Заметное торможение в ограниченной области потенциалов, сложный ход кривых
O Цистин	O (амиловый спирт)	Na ₂ SO ₄	Сильное торможение
O »	O »	KCl	» »
O »	— (сульфосалициловая кислота)	Na ₂ SO ₄	» »
O »	— То же	KCl	» »
O »	+ тетрабутиламмоний-сульфат)	Na ₂ SO ₄	» »
O »	То же	KCl	» »

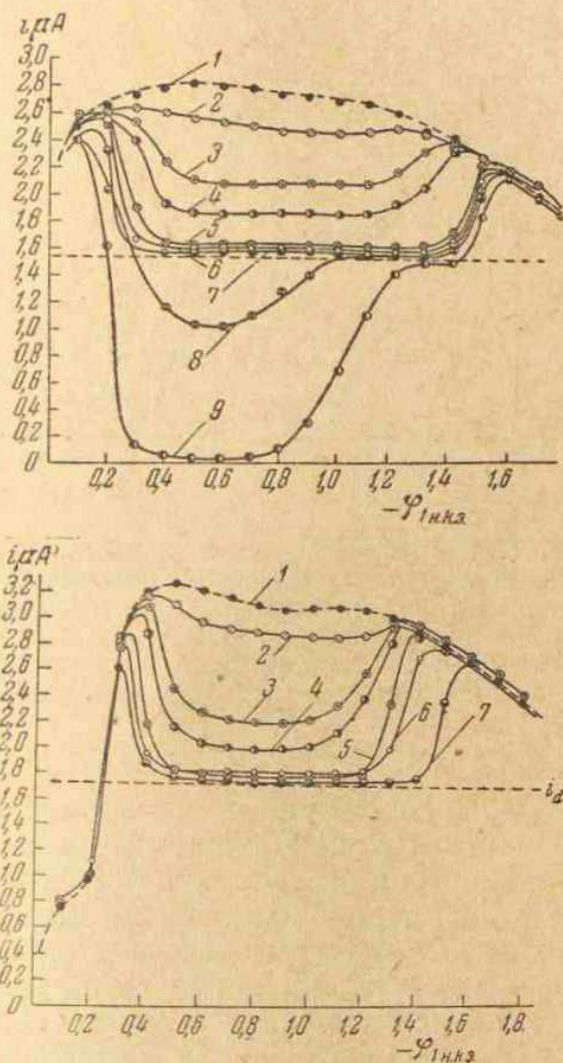
в отличие от описанных выше, сила тока искусственно увеличивалась примерно в два раза за счет тангенциальных движений поверхности капли, возникающих при достаточно быстром вытекании ртути из капилляра. Сила тока уменьшается при торможении тангенциальных движений поверхности и падает до величины диффузионного тока при полной их остановке. Работами А. Н. Фрумкина и В. Г. Левича [25] и Т. А. Крюковой [23] показано, что сила тока при наличии тангенциальных движений весьма чувствительна к присутствию поверхностно-активных веществ в растворе потому, что коэффициент торможения движений пропорционален квадрату адсорбируемости Γ^2/c , в то время как обычное действие поверхностно-активного вещества сказывается только в первой степени.

Торможение движений поверхности не зависит от процесса на электроде и поэтому дает возможность определять область потенциалов адсорбции поверхностно-активного вещества независимо от того, тормозит ли оно электрохимическую реакцию или нет.

На рис. 6 (верх) приведены поляризационные кривые, иллюстрирующие изменение силы тока с потенциалом при восстановлении CuSO₄ в присутствии тетрабутиламмоний-сульфата в условиях наличия тангенциальных движений поверхности. Из рисунка видно, что при достаточно большой

концентрации тетрабутиламмоний-сульфата происходит падение силы тока как за счет торможения движений поверхности, так и за счет торможения реакции (см., например, кривую 8 этого рисунка). При увеличении поляризации сила тока возрастает при наступлении электрохимического процесса, затем резко падает при потенциале адсорбции поверхностно-активного вещества как за счет остановки движений поверхности, так и торможения реакции, достигает некоторого минимального значения и

Рис. 6. Наверху: поляризационные кривые в растворе $1\text{ N Na}_2\text{SO}_4 + 3 \cdot 10^{-4}\text{ N CuSO}_4$ + тетрабутиламмоний сульфат при наличии тангенциальных движений. 1 — при отсутствии тетрабутиламмоний-сульфата; 2 — концентрация тетрабутиламмоний-сульфата $1 \cdot 10^{-7}\text{ N}$; 3 — $5 \cdot 10^{-7}\text{ N}$; 4 — $1 \cdot 10^{-6}\text{ N}$; 5 — $5 \cdot 10^{-6}\text{ N}$; 6 — $1 \cdot 10^{-5}\text{ N}$; 7 — $5 \cdot 10^{-5}\text{ N}$; 8 — $1 \cdot 10^{-4}\text{ N}$; 9 — $5 \cdot 10^{-4}\text{ N}$. Внизу: — поляризационные кривые в растворе $1\text{ N KCl} + 3 \cdot 10^{-4}\text{ N CuSO}_4$ + тетрабутиламмоний-сульфат в тех же условиях. 1 — при отсутствии тетрабутиламмоний-сульфата; 2 — концентрация тетрабутиламмоний-сульфата $1 \cdot 10^{-7}\text{ N}$; 3 — $5 \cdot 10^{-7}\text{ N}$; 4 — $1 \cdot 10^{-6}\text{ N}$; 5 — $5 \cdot 10^{-6}\text{ N}$; 6 — $1 \cdot 10^{-5}\text{ N}$ и 7 — $5 \cdot 10^{-4}\text{ N}$



начинает повышаться. При достаточно большом отрицательном потенциале сила тока достигает величины нормального диффузионного тока, что указывает на прекращение торможения реакции, и остается при дальнейшем увеличении поляризации практически постоянной и не зависящей от потенциала до тех пор, пока не достигается потенциал десорбции поверхностно-активного вещества и возобновление движений поверхности. Тогда ток еще возрастает за счет появления перемешивания раствора и становится равным току, наблюдаемому в таких же условиях, но при отсутствии тетрабутиламмоний-сульфата.

Действие нормальных спиртов жирного ряда похоже на описанное выше действие тетрабутиламмоний-сульфата. Кривые $i - \varphi$ схожи с кривыми, приведенными на рис. 6 сверху.

Из рис. 6 видно, кроме того, что при малых концентрациях поверхностно-активного вещества (тетрабутиламмоний-сульфата) уменьшение тока происходит только за счет торможения движений, и сила тока не падает ниже диффузионного; лишь при достаточно большой концентрации наступает торможение реакции и падение тока ниже диффузионного.

Зависимость силы тока от концентрации поверхностно-активного вещества видна более отчетливо на графике «сила тока (измеренная при потенциале наибольшего действия, т. е. в минимуме $i - \varphi$ кривой) — логарифм концентрации поверхностно-активного вещества». На рис. 7 изображены такие кривые, иллюстрирующие действие тетрабутиламмоний-сульфата и нормальных спиртов жирного ряда: бутилового, амилового, гексилового и октилового в раз-

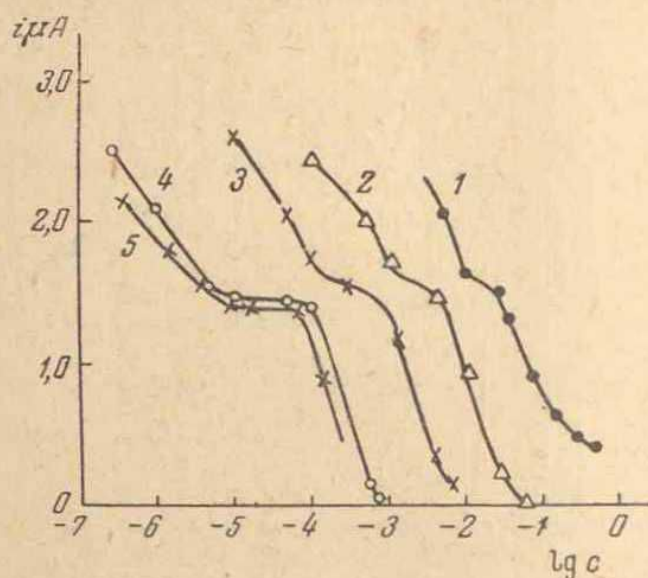


Рис. 7. Зависимость минимальных значений силы тока восстановления от логарифма концентрации поверхностно-активного вещества в растворе $1 N Na_2SO_4 + 3 \cdot 10^{-4} N CuSO_4$; 1 — бутиловый; 2 — амиловый; 3 — гексиловый и 4 — октиловый; 5 — тетрабутиламмоний-сульфат

личных концентрациях на реакцию восстановления Cu^{++} . На кривых $i - \lg c$ имеются площадки при значениях тока, равных диффузионному, т. е. при полном торможении тангенциальных движений поверхности. Протяженность площадки тем больше, чем больше углеродных атомов в молекуле спирта.

В присутствии Cl^- тетрабутиламмоний-сульфат и исследованные нами спирты вызывают только торможение движений поверхности, и сила тока не падает ниже силы диффузионного тока (см., например, рис. 6 внизу). Площадка на кривой $i - \lg c$ в этом случае простирается до концентраций, соответствующих насыщению раствора поверхностно-активным веществом.

Для концентраций поверхностно-активного вещества, при которых происходит только торможение движений поверхности, кривые $i - \varphi$, полученные в растворах $1 N KCl$ и $1 N Na_2SO_4$, имеют большое сходство. Из этого можно заключить, что адсорбция поверхностно-активного вещества в присутствии ионов хлора существенно не отличается от адсорбции в присутствии ионов сульфата.

Из хода кривых $i - \varphi$ можно еще видеть, что потенциал начала адсорбции и потенциал начала торможения реакции совпадают как в случае иона тетрабутиламмония, так и исследованных спиртов, потенциал же, при котором прекращается торможение реакции, гораздо положительнее потенциала десорбции. Разность между этими потенциалами достигает $1,0 V$.

При увеличении концентрации поверхностно-активного вещества потенциал, при котором достигается минимум тока, сдвигается, как это видно из табл. 2, в сторону более положительных значений.

Область потенциалов, в которой наблюдаются малые значения силы тока (мало меняющиеся с потенциалом), расширяется по мере увеличения концентрации, достигая, например, для *n*-амилового спирта (насыщенный раствор) $0,25 V$. Одновременно уменьшается разность потенциалов прекращения торможения реакции и десорбции (прекращения торможения движений). Сближение этих потенциалов с увеличением концентрации происходит в случае разряда катионов тем сильнее, чем длиннее молекула спирта. Это сближение в еще более сильной степени зависит от природы электрохимической реакции. По нашим наблюдениям разность этих потенциалов тем меньше, чем отрицательнее потенциал, при котором происходит восстановление катиона. Она достигает в $1 N Na_2SO_4 + 1 \cdot 10^{-4} M$ тетрабутиламмоний-сульфат для Cu^{++} — $0,8 V$, для Cd^{++} — $0,4 V$, а в слу-

Таблица 2

Смещение потенциала минимума тока ($\varphi_{\text{мин}}$) на кривых $i-\varphi$ при увеличении концентрации поверхностно-активного вещества

Бутиловый спирт		Амиловый спирт		Гексиловый спирт	
Концентрация в моль/л	$\varphi_{\text{мин}}$	Концентрация в моль/л	$\varphi_{\text{мин}}$	Концентрация в моль/л	$\varphi_{\text{мин}}$
$3,4 \cdot 10^{-2}$	-0,4	$9,0 \cdot 10^{-3}$	-0,4	$1,3 \cdot 10^{-3}$	-0,45
$0,8 \cdot 10^{-1}$	-0,3	$1,7 \cdot 10^{-2}$	-0,35	$3,5 \cdot 10^{-3}$	-0,38
$1,5 \cdot 10^{-1}$	-0,25	$2,17 \cdot 10^{-2}$	-0,28	$6,7 \cdot 10^{-3}$	-0,32
$3,1 \cdot 10^{-1}$	-0,20	$4,6 \cdot 10^{-2}$	-0,23		
$4,9 \cdot 10^{-1}$	-0,18	$9,9 \cdot 10^{-2}$	-0,20		

чае цинка потенциалы прекращения и десорбции фактически сливаются (рис. 8.).

В случае торможения реакции восстановления анионов, например, $\text{S}_2\text{O}_8^{--}$, n -октиловым спиртом в присутствии $1 \text{ N Na}_2\text{SO}_4$, как это вытекает из данных, ранее приведенных Т. А. Крюковой [22], потенциал адсорбции примерно на $0,3 \text{ V}$ положительнее потенциала начала торможения, а потенциал десорбции отрицательнее примерно на ту же величину. При увеличении концентрации n -октилового спирта указанные потенциалы сближаются. В отличие от случая разряда катионов сближение пределов областей адсорбции и торможения в случае разряда анионов ($\text{S}_2\text{O}_8^{--}$) происходит не при увеличении, а при уменьшении длины цепи молекулы спирта. Замена сернокислого натрия хлористым калием способствует этому сближению областей. В случае восстановления нейтральных молекул (цистин) область потенциалов адсорбции и торможения реакции обычно совпадают.

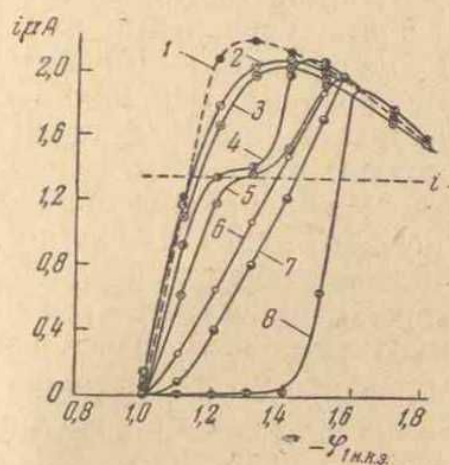


Рис. 8. Поляризационные кривые в растворе $1 \text{ N Na}_2\text{SO}_4 + 3 \cdot 10^{-4} \text{ N ZnSO}_4 +$ тетрабутиламмоний-сульфат при наличии тангенциальных движений. 1 — при отсутствии тетрабутиламмоний-сульфата; 2 — концентрация тетрабутиламмоний сульфата $5 \cdot 10^{-7} \text{ N}$; 3 — $1 \cdot 10^{-6} \text{ N}$; 4 — $5 \cdot 10^{-6} \text{ N}$; 6 — $5 \cdot 10^{-5} \text{ N}$; 7 — $1 \cdot 10^{-4} \text{ N}$ и 8 — $5 \cdot 10^{-4} \text{ N}$

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Из приведенных нами опытов видно, что адсорбция поверхностно-активного вещества является обязательным, но недостаточным условием заметного действия на электрохимическую реакцию *. Наличие адсорбционной пленки, обнаруживаемой по торможению движений поверхности капли, не препятствует, например, протеканию с достаточной скоростью реакции восстановления Cu^{++} в присутствии Cl^- .

* Мы говорим о «заметном» действии адсорбированного слоя в тех случаях, когда вызванное им повышение химической поляризации достаточно велико, чтобы быть обнаруженным на опыте наряду с концентрационной поляризацией. Если при отсутствии адсорбированного слоя скорость собственно электрохимического процесса настолько велика, что величина тока определяется процессом диффузии, то тормозящее действие адсорбированного слоя остается незаметным до тех пор, пока скорость электрохимического процесса не делается сравнимой со скоростью процесса диффузии. Это уточнение имеет существенное значение для реакций, протекающих при отсутствии адсорбированного слоя с большой скоростью. В этих случаях торможение, очевидно, может сделаться заметным, только когда оно достигнет значительной величины, что и приводит к практическому несовпадению «области адсорбции» и «области торможения» [29].

В растворах, разбавленных по отношению к поверхностно-активному веществу, область потенциалов, в которой наблюдается торможение реакции обычно уже области потенциалов адсорбции данного вещества. В литературе в большинстве случаев констатируется совпадение этих областей [3]. Правда, наблюдения относились, как правило, к действию насыщенных растворов сложных поверхностно-активных веществ, находящихся в смеси друг с другом. Согласно нашим наблюдениям, чем длиннее молекула нормального спирта жирного ряда, тем шире область потенциалов, в которой ток мало меняется с потенциалом, и тем ближе потенциал прекращения торможения к потенциалу десорбции. Это обстоятельство может привести в случае более высокомолекулярных веществ к совпадению обоих потенциалов.

Исследование влияния природы поверхностно-активного вещества, проведенное на примере гомологического ряда жирных спиртов, показало, что концентрация спирта, вызывающая одинаковое понижение тока за счет торможения движений поверхности, уменьшается примерно в девять раз при увеличении длины цепи на одну CH_2 -группу. Уменьшение же концентрации, вызывающей одинаковое понижение тока за счет торможения реакции, как видно из рис. 7, происходит в пять раз. Торможение движений пропорционально квадрату адсорбируемости поверхностно-активного вещества (величина Γ^2/c); поэтому концентрация спирта, вызывающая одинаковое понижение тока, уменьшается в 3^2 раз при увеличении длины цепи на CH_2 -группу. Эффект же торможения реакции пропорционален величине Γ , и концентрация спирта, соответствующая одинаковому торможению реакции, должна уменьшиться только в три раза, что и было наблюдеено Т. А. Крюковой [22] для случая торможения реакции восстановления $\text{S}_2\text{O}_8^{--}$. Причина несколько более сильного действия спиртов жирного ряда на реакцию разряда катионов меди в настоящее время еще не ясна.

Вытекающие из этих опытов следствия имеют значение для полярографического анализа. Наличие тангенциальных движений поверхности капельного электрода, приводящих к появлению максимумов 1-го и 2-го рода, обычно очень осложняет определение концентрации вещества, интересующего исследователя. Применяемые для подавления движений поверхностно-активные вещества должны полностью устранять движения поверхности, но не тормозить электрохимическую реакцию.

Для устранения полярографических максимумов следует на основании приведенных выше опытов выбирать вещества с длинной цепью. Концентрация такого вещества может быть изменена в 10—50 раз, причем будет устраняться только максимум без уменьшения полярографической волны.

Приведенный фактический материал позволяет проверить правильность вышеизложенных представлений о механизме действия поверхностно-активных веществ. Теория комплексообразования не в состоянии истолковать происходящие явления, так как торможение реакции зависит от величины потенциала электрода. Оно имеет место лишь при потенциалах, не слишком удаленных от точки нулевого заряда, и исчезает при большом заряде поверхности как положительном, так и отрицательном. Последнее не могло бы иметь места, если бы торможение было связано с комплексообразованием реагирующих частиц с поверхностно-активным веществом или с ионами постороннего электролита.

Все полученные в настоящей работе факты говорят о правильности адсорбционной теории действия поверхностно-активного вещества, в основе которой лежит представление об образовании слоя адсорбированного вещества, препятствующего нормальному течению реакции. Действие поверхностно-активного вещества, проявляющееся в области потенциалов адсорбции, может привести к появлению тока меньшего, чем нормальный диффузионный ток. Ток в одних случаях не зависит от потенциала («предельный» ток), в других — заметно изменяется с потенциалом. Для того

чтобы представить себе возможный механизм действия адсорбционной пленки, необходимо различать эти два случая [29].

В первом случае пленка препятствует подходу реагирующих частиц на расстояние, на котором может происходить электрохимический акт, протекающий без задержки. Через барьер, создаваемый пленкой, проходят только частицы, обладающие достаточным запасом энергии (активационный механизм прохождения через пленку М. А. Лошкарёва). В этом случае должен наблюдаться некоторый предельный ток, не зависящий от потенциала.

В настоящей работе действие адсорбционной пленки, приводящее к появлению предельного тока, подробно не рассматривается, поскольку в наших опытах этот случай не был реализован. При наличии даже насыщенного поверхностно-активным веществом раствора, ток, в лучшем случае, мало менялся с потенциалом в небольшом интервале потенциалов.

Таким образом, нами наблюдался в основном второй случай действия пленки поверхностно-активного вещества, при котором все время проявляется действие поля электрода. Действие поля на величину тока при наличии адсорбционной пленки может быть обусловлено различными факторами. Можно предположить, что акт разряда происходит беспрепятственно, но само проникновение иона или молекулы в адсорбционный слой зависит от потенциала, например, если проникновение в адсорбционный слой сопровождается десорбцией адсорбированных молекул и затрачиваемая работа меняется с потенциалом; в этом случае и величина тока должна зависеть от потенциала. Однако действие неорганических поверхностно-активных анионов на торможение реакции не может быть истолковано на основании этого представления.

Для истолкования последнего предположим, что реагирующие частицы проходят пленку беспрепятственно, и адсорбированное поверхностно-активное вещество изменяет скорость собственно электрохимической реакции, т. е. затруднения встречаются в самом акте разряда; тогда к измененным значениям тока можно применить закономерности теории замедленного разряда.

Уравнение А. Н. Фрумкина для случая замедленного разряда содержит экспоненциальный член, в который входит ψ_1 -потенциал:

$$i = Kce^{-\alpha F\varphi/RT}e^{-(n-\alpha)\psi_1 F/RT}, \quad (1)$$

где c — концентрация реагирующих частиц, n — их валентность, φ — потенциал электрода и ψ_1 — потенциал на расстоянии одного ионного радиуса от поверхности электрода, K и α — постоянные, из которых последняя меньше единицы. Физический смысл действия ψ_1 -потенциала заключается, в первую очередь, в том, что он изменяет поверхностную концентрацию реагирующего вещества; благодаря существованию ψ_1 -потенциала частицы, заряженные одноименно с поверхностью, отталкиваются, а разноименные — притягиваются.

При восстановлении катионов n , а следовательно, и $(n-\alpha)$ положительны, и поэтому согласно уравнению (1) положительное значение ψ_1 -потенциала приводит к замедлению реакции, а отрицательное — к ее ускорению. В соответствии с этим, как наблюдалось на опыте, реакции восстановления катионов (Cu^{++} , Cd^{++} , Zn^{++}) тормозятся органическими поверхностно-активными катионами, например ионами тетрабутиламмония, при вхождении которых в двойной электрический слой ψ_1 -потенциал получает положительное значение, и облегчаются в присутствии адсорбирующихся неорганических анионов (Cl^- , Br^-), смещающих ψ_1 -потенциал в обратную сторону.

В случае восстановления анионов n отрицательно, вследствие чего зависимость силы тока от ψ_1 -потенциала должна иметь обратный знак. При отрицательном ψ_1 -потенциале реакция восстановления анионов тор-

мозится, при положительном — ускоряется. Действительно, опытные данные показывают, что реакция восстановления $S_2O_8^{2-}$ тормозится анионами сульфосалициловой кислоты, вхождение которых в двойной слой ведет к появлению отрицательного ψ_1 -потенциала, и не тормозится адсорбирующимися катионами (ион тетрабутиламмония).

Действие слоя из незаряженных молекул нельзя связать только с изменением ψ_1 -потенциала, так как это изменение в этом случае относительно невелико, а эффекты, вызываемые адсорбцией, могут быть значительны

(падение тока почти до нуля). Существенную роль в протекании электрохимической реакции должно играть уменьшение действия электрического поля двойного слоя на энергию активации реакции, происходящее благодаря увеличению толщины слоя из-за внедрения больших (по сравнению с молекулами воды) молекул органического вещества [4].

Чтобы учесть действие адсорбированных молекул, в уравнение для скорости реакции (1) можно ввести множитель, являющийся убывающей функцией от адсорбированного количества Γ . Точный вид этой функции неизвестен, но очевидно, что при $\Gamma = 0$, $f(\Gamma) = 1$, а при максимальном значении Γ она должна иметь минимальное значение. Изменение этой функции с потенциалом должно быть обратным изменению Γ с потенциалом.

На рис. 9 приведены кривые изменения Γ и предполагаемый ход $f(\Gamma)$ с потенциалом для случая адсорбции n -амилового спирта в растворе $1\text{ N Na}_2\text{SO}_4$.

Из кривой $\Gamma - \varphi$ видно, что величина Γ сначала резко возрастает с потенциалом, но, достигнув некоторого предела, остается почти постоянной в области потенциалов $0,6-0,8\text{ V}$, а затем резко убывает. Соответственно этому $f(\Gamma)$, имея наибольшую величину при $\Gamma = 0$, вероятно, сначала с возрастанием Γ резко убывает, затем остается постоянной в том же интервале потенциалов, в котором Γ постоянно, и вновь возрастает с потенциалом при убывании Γ .

Изменение плотности тока с потенциалом можно таким образом описать следующим уравнением:

$$i = f(\Gamma) K \exp \left(\frac{\alpha F}{RT} \left(-\varphi - \frac{n-\alpha}{\alpha} \psi_1 \right) \right). \quad (2)$$

Уравнение (2) выведено без учета концентрационной поляризации. Наличие последней приводит к тому, что вместо неограниченного возрастания i происходит асимптотическое приближение i к величине предельного тока диффузии.

При отсутствии адсорбции, согласно уравнению (1), ток возрастает с увеличением отрицательного потенциала благодаря снижению энергии активации (кривая I'). При наличии поверхностно-активного вещества

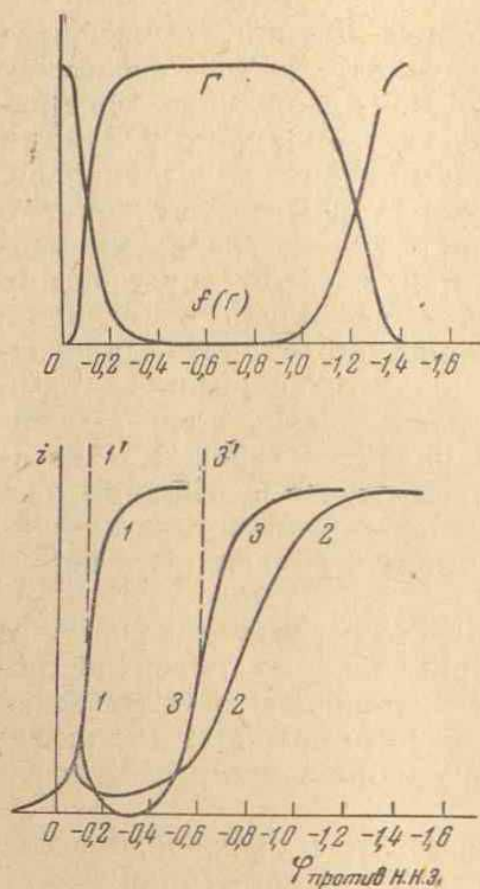


Рис. 9. Сопоставление теоретических кривых с экспериментальными: Наверху: изменение Γ и $f(\Gamma)$ с потенциалом. Внизу: 1 — поляризационная кривая в растворе $1\text{ N Na}_2\text{SO}_4 + 3 \cdot 10^{-4}\text{ N CuSO}_4$; 2 — то же + насыщенный n -амиловый спирт (получены экспериментально); 3 — ход кривой, соответствующей уравнению (2); I' и $3'$ показывают ход кривых 1 и 3, который получился бы при отсутствии концентрационной поляризации

в растворе вначале, когда $f(\Gamma) = 1$, возрастание тока происходит согласно тому же закону. Из-за резкого изменения $f(\Gamma)$, наступающего при достижении потенциала адсорбции, ток быстро падает до некоторой минимальной величины. Однако, так как при дальнейшем увеличении поляризации мы вступаем в область, в которой $f(\Gamma)$ мало или почти совсем не меняется с потенциалом, то ток начинает возрастать из-за роста экспоненциального множителя. Когда начинается уменьшение Γ и, следовательно, возрастание $f(\Gamma)$ (десорбция), то возрастание тока происходит вследствие совместного действия обоих факторов: уменьшения адсорбции и уменьшения энергии активации. В результате должна получиться зависимость тока от потенциала, подобная кривой 3 на рис. 2. Такая кривая действительно сходна с экспериментальными кривыми, полученными, например, в случае торможения реакции разряда ионов меди n -амиловым спиртом (например, кривая 2 рис. 9).

Расширение области потенциалов, в которой наблюдаются низкие значения токов, мало зависящие от потенциала, при переходе к более высоким концентрациям адсорбирующегося вещества, связано, вероятно, с увеличением трудности проникновения реагирующей частицы в адсорбированный слой, т. е. с переходом к механизму торможения типа, предложенного М. А. Лошкаревым.

Явления, наблюдаемые при совместном присутствии поверхностно-активных молекул и адсорбирующихся анионов также могут быть истолкованы на основании уравнения (2). Повышение отрицательного значения ψ_1 , вызванное адсорбцией анионов, приводит к столь значительному увеличению i , что, несмотря на наличие адсорбированного молекулярного слоя, величина i , определенная из уравнения (2), может превысить величину предельного тока диффузии. При этих условиях эффект торможения адсорбированным слоем должен сделаться незаметным. В случае восстановления ионов Zn^{++} отрицательный заряд поверхности препятствует адсорбции анионов, и последние не влияют на торможение реакции органическими молекулами или катионами. В меньшей степени это явление наблюдается при восстановлении Cd^{++} .

Особого внимания заслуживает случай совместного действия поверхностно-активных анионов и катионов на восстановление аниона $S_2O_8^{--}$. Реакция эта в широкой области потенциалов заметно не тормозится ни теми, ни другими взятыми порознь, в то время как совместное действие, например, ионов тетрабутиламмония и брома приводит к сильному торможению реакции. Этот случай нуждается еще в дополнительном исследовании, однако можно предположить, что причина наблюдаемого явления заключается в усилении адсорбции аниона в присутствии поверхностно-активного катиона, упомянутом выше [13].

Выводы

1. Действие поверхностно-активных веществ на кинетику электродных процессов выражается в торможении электрохимической реакции и увеличении поляризации электрода. При этом адсорбция поверхностно-активного вещества является обязательным условием его действия. Область потенциалов заметного торможения реакции поверхностно-активным веществом, как правило, значительно уже области потенциалов адсорбции вещества.

Во всех рассмотренных нами случаях торможения реакции не наблюдалось появления предельного тока в области потенциалов адсорбции поверхностно-активного вещества, однако при сильном торможении в некотором интервале потенциалов (0,3—0,4 В) величина тока мало изменялась при изменении потенциала.

2. Показано, что представление о комплексообразовании реагирующих ионов с поверхностно-активным веществом и с анионом постороннего

электролита, предложенное для объяснения механизма действия поверхностно-активных веществ на электродные процессы является неправильным.

3. Представление о пленке, препятствующей подходу реагирующих ионов или молекул к электроду на расстояние, на котором может проявиться действие электрического поля, неприменимо к исследованным нами реакциям и адсорбирующимся веществам, так как из него вытекает необходимость появления не зависящего от потенциала предельного тока.

4. Действие поверхностно-активного вещества на кинетику реакции зависит от заряда реагирующих частиц, заряда и адсорбируемости неорганических анионов постороннего электролита, а также от заряда поверхностно-активного вещества:

а) реакции восстановления катионов тормозятся поверхностно-активными катионами и нейтральными молекулами и не тормозятся органическими анионами. Поверхностно-активные неорганические анионы постороннего электролита устраняют торможение реакции пленкой адсорбированного вещества в области потенциалов своей адсорбции;

б) реакции восстановления анионов тормозятся поверхностно-активными нейтральными молекулами и органическими анионами и не тормозятся органическими катионами. Поверхностно-активные неорганические анионы усиливают торможение анионами и нейтральными молекулами и вызывают некоторое торможение органическими катионами;

в) реакции восстановления нейтральных молекул тормозятся поверхностно-активными катионами, анионами и нейтральными молекулами. Неорганические поверхностно-активные анионы не устраняют торможения реакции и даже его несколько усиливают.

5. Для объяснения действия поверхностно-активных веществ на течение электрохимической реакции в исследованных нами случаях наиболее вероятным является представление, согласно которому адсорбционный слой не препятствует подходу частиц к поверхности электрода, но сам процесс разряда является замедленным. Адсорбционные слои, возникающие при более высоких концентрациях реагирующего вещества, в некоторой степени затрудняют и приближение реагирующих частиц к поверхности электрода.

6. Скорость реакции в присутствии молекулярных поверхностно-активных веществ может быть выражена соотношением:

$$i = f(\Gamma) K e^{\frac{\alpha F}{RT} \left(-\varphi - \frac{n-\alpha}{\alpha} \psi_1 \right)},$$

где $f(\Gamma)$ — некоторая убывающая функция от адсорбированного количества Γ .

Показано, что ход кривой, определяемый этим уравнением, подобен ходу экспериментальных кривых, наблюдаемых, например, в случае торможения реакции разрядов Cu^{++} н-амиловым спиртом.

7. Явления, наблюдаемые при наличии в растворе органических поверхностно-активных катионов и адсорбирующихся анионов постороннего электролита, могут быть объяснены, если учесть влияние анионов на адсорбцию катионов.

В заключение выражаем глубокую благодарность акад. А. Н. Фрумкину за предложенную тему и обсуждение полученных результатов.

Академия наук СССР
Институт физической химии
Москва

Поступила
30.VII.1952

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. А. Изгарышев. Труды 2-й всесоюз. конференции по теорет. и прикл. химии, Киев, 1948; Н. А. Изгарышев и С. В. Горбачев, Курс теоретической электрохимии, Госхимиздат, Москва—Ленинград, 1951.

2. А. Н. Фрумкин, Электрокапиллярные явления и электродные потенциалы, Одесса, 1919; Сборник работ по чистой и прикл. химии, Труды Физико-химического ин-та им. Л. Я. Карпова, вып. 3, 4 и 5, 1924—1926; А. Н. Фрумкин и В. И. Мелик-Гайказян, ДАН, 77, 855, 1951; В. И. Мелик-Гайказян, Журн. физ. химии, 26, 560, 1952; А. Н. Фрумкин, ДАН, 85, 373, 1952.
3. М. А. Лошкарёв, О. А. Есин, В. И. Сотникова, Журн. общ. химии, 9, 1412, 1939; М. А. Лошкарёв и А. А. Крюкова, ДАН, 62, 97, 1948; Журн. физ. химии, 22, 805, 815, 1948, 23, 209, 221, 1949; М. А. Лошкарёв, Диссертация, Ивановский химико-технологический институт, 1948; М. А. Лошкарёв, ДАН, 72, 729, 1950; М. А. Лошкарёв и А. А. Крюкова, Журн. физ. химии, 26, 731, 1952.
4. Л. В. Ванюкова и Б. Н. Кабанов, Журн. физ. химии, 14, 1620, 1940; З. А. Иофа, Б. Н. Кабанов, Е. М. Кучинский и Ф. Чистяков, Журн. физ. химии, 13, 1105, 1939.
5. В. А. Кузнецов и З. А. Иофа, Журн. физ. химии, 21, 201, 1947; О. Л. Капцан и З. А. Иофа, Журн. физ. химии, 26, 193, 201, 1952.
6. В. И. Лайнер и Н. Т. Кудрявцев, Основы гальваностегии, изд. 2-е Метал. издат, Москва, 1946; Н. Т. Кудрявцев и В. В. Федуркин, Росгизместпром, Москва, 1951.
7. К. М. Горбунова, Изв. АН СССР, ОМОН, 1185, 1938; К. М. Горбунова и А. И. Жукова, Журн. физ. химии, 23, 605, 1949; К. М. Горбунова и П. Д. Данков, Журн. физ. химии, 23, 616, 1949.
8. А. Т. Ваграмян. Электроосаждение металлов, Изд-во АН СССР, Москва, 1950.
9. Т. А. Крюкова, Журн. физ. химии, 20, 1179, 1946; 23, 819, 1949, 24, 437, 1950; Зав. лаб., 14, 765, 1948.
10. J. M. Kolthoff and C. Barnum, Journ. Amer. Chem. Soc., 63, 250, 1941.
11. J. Heyrovsky, Discuss. Farad. Soc. № 1, 212, 1947; J. Heyrovsky, F. Sorm and J. Forejt, Collect. Czechoslov. Chem. Comm., 12, 11, 1947; Я. Гейровский и М. Матиаш, Химия (Чехословакия) 1, 3, 1951.
12. З. А. Иофа, Б. Устинский, Ф. Эйрман, Журн. физ. химии, 13, 934, 1939.
13. А. Н. Фрумкин, Электрокапиллярные явления и электродные потенциалы, Одесса, 1919.
14. М. А. Ворсина и А. Н. Фрумкин, Журн. физ. химии, 17, 295, 1943.
15. Л. М. Штифман, ДАН, 63, 709, 1948.
16. З. А. Иофа, Б. Н. Кабанов, Е. М. Кучинский и Ф. Чистяков, Журн. физ. химии, 13, 1105, 1939.
17. А. Н. Фрумкин, Журн. физ. химии, 24, 245, 1950.
18. М. А. Лошкарёв, Диссертация, Ивановский химико-технологический институт, 1948.
19. J. Heyrovsky, F. Sorm and J. Forejt, Collect. Czechoslov. Chem. Comm., 12, 11, 1947.
20. Я. Гейровский и М. Матиаш, Химия (Чехословакия), 1, 3, 1951.
21. М. А. Лошкарёв и А. А. Крюкова, Журн. физ. химии, 26, 731, 1952.
22. Т. А. Крюкова, Журн. физ. химии, 24, 437, 1950.
23. Т. А. Крюкова, Журн. общ. химии, 15, 294, 1945, Зав. лаб., 14, 765, 1948; Журн. физ. химии, 23, 819, 1949.
24. Т. И. Попова и Т. А. Крюкова, Журн. физ. химии, 25, 283, 1951.
25. А. Н. Фрумкин и В. Г. Левич, Журн. физ. химии, 21, 1183, 1947; А. Н. Фрумкин, Юбилейный сборник, посвященный XXX-летию Великой Октябрьской революции, ч. 1, 512, 1947.
26. Т. А. Крюкова и А. Н. Фрумкин, Журн. физ. химии, 23, 819, 1949.
27. Н. В. Николаева, А. Н. Фрумкин, З. А. Иофа, Журн. физ. химии, 26, 1326, 1952.
28. М. А. Лошкарёв, ДАН, 72, 729, 1950.
29. А. Н. Фрумкин, ДАН, 85, 373, 1952.