

О НЕКОТОРЫХ НАПРАВЛЕНИЯХ РАЗВИТИЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ

Цель настоящего сообщения состоит в том, чтобы обратить внимание на некоторые направления электрохимической кинетики, представляющие, как мне кажется, общий интерес для всех занимающихся проблемами химического превращения; однако это сообщение ни в какой мере не ставит себе задачей дать полный обзор новых работ в этой области.

Последние годы характеризуются быстрым ростом числа исследований, посвященных механизму электродных процессов и, особенно, реакциям электровосстановления, рассмотрением которых мы ограничимся. Рост этот свидетельствует о повышенном интересе к указанной области физической химии. Существенное значение при этом сыграло то, что в капельном электроде Я. Гейровского мы приобрели если не очень точное, то весьма удобное орудие исследования течения электродных процессов, позволившее охватить гораздо более широкий круг реакций, чем это было возможно до сих пор. Возрастающее значение получают также применение переменных токов, возможность использования которых для определения скорости электродных процессов была впервые показана советскими исследователями, а также применение радиохимических методов измерения. Однако не меньшее значение, чем создание новых экспериментальных методов, для развития электрохимической кинетики имело установление теоретических предпосылок, на основе которых сделалось возможным истолкование полученных опытных данных. Последние могут быть сформулированы здесь лишь в самом кратком виде.

1. Электрохимические процессы, как всякие процессы, протекающие на границе жидкой фазы с твердым телом или другой жидкостью, включают в себя диффузионные стадии, которые во многих случаях могут ограничивать скорость процесса в целом (предельные токи диффузии). Для истолкования найденных на опыте зависимостей силы тока от напряжения необходимо обладать возможностью безошибочно определять, имеют ли наблюдаемые ограничения плотности тока диффузионную природу. С другой стороны, во многих случаях кинетические особенности реакции выступают лишь при достаточно высоких плотностях тока, а для реализации последних необходимо в какой-то мере снять диффузионные ограничения. Решение указанных задач невозможно без знания количественных закономерностей диффузионной кинетики для электродов такого типа, которые удобно применять в практике исследования электродных процессов. Особенно значение имело в этом смысле количественное определение тока диффузии на капельный электрод (уравнение

Ильковича); возрастающее значение должно приобрести количественное выражение тока диффузии на вращающийся дисковый электрод, полученное В. Г. Левичем. Истолкование диффузионных явлений на капельном электроде в течение долгого времени затруднялось отсутствием правильной теории так называемых полярографических максимумов, созданной в течение последних пятнадцати лет в основном советскими исследователями.

2. На развитии электрохимической кинетики в течение ряда лет неблагоприятно сказывалось влияние представления, согласно которому наблюдаемая скорость электрохимической реакции, как правило, определяется не скоростью элементарного акта присоединения или отщепления электронов, а протеканием вторичных химических превращений. Предполагалось, что таковыми в случае процессов электровосстановления и электроокисления являются реакции, соответственно, с участием атомов водорода и кислорода, в случае разряда иона водорода — реакция рекомбинации атомов в молекулу или другая реакция, приводящая к удалению адсорбированного атома водорода с поверхности электрода. Даже реакция восстановления иона Fe^{3+} ¹



истолковывалась Ферстером как гидрирование адсорбированным атомом водорода



Электрохимическая специфика процесса сводилась к получению электрохимическим путем восстановителя — атома водорода — из иона водорода²



Эта схема часто сочеталась с допущением, согласно которому процессы, указанные в уравнении (3), протекают неизмеримо быстро, так что на поляризованном катоде всегда осуществляется потенциалопределяющее равновесие между ионами и атомами водорода. В настоящее время можно считать достаточно надежно установленным, что стадией, определяющей скорость электрохимического процесса, во многих случаях является стадия отщепления или присоединения электрона; в случае реакций электровосстановления ион водорода не занимает какого-либо исключительного положения в качестве акцептора электронов, которые во многих случаях легче присоединяются к другим частицам. Присоединение электрона часто сопровождается разрывом химических связей в реагирующей частице или изменением состояния ее гидратации. Кинетика элементарного акта присоединения электрона определяется:

а) величиной некоторой эффективной разности потенциалов на границе металл — раствор;

¹ Для упрощения формул мы будем опускать молекулы воды, входящие в состав гидратированных частиц, и будем писать, например, Fe^{3+} вместо $\text{Fe}^{3+} \cdot m\text{H}_2\text{O}$, H^+ вместо H_3O^+ , и т. д.

² Изложенная здесь концепция, по которой для протекания реакции электровосстановления обязательно требуется участие промежуточно образующихся адсорбированных атомов водорода (и подобным же образом для реакций электроокисления атомов кислорода или поверхностных окислов), исторически восходит к широко распространенному в начале XIX века взгляду на водород и кислород как на универсальные первичные продукты электролиза водных растворов. Так, по Якоби, в медноцинковом элементе выделение меди вызывается действием выделяющегося водорода на сернокислую медь, а растворение цинка рассматривается как растворение окиси цинка, образующейся благодаря окислению металлического цинка выделяющимся кислородом.

- б) концентрацией реагирующих частиц у поверхности металла;
 в) прочностью связей, которые разрываются и возникают при элементарном акте электрохимического процесса.

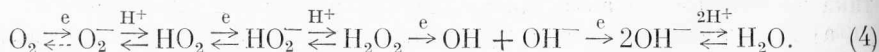
Значение прочности возникающих связей особенно сказывается в случае реакций, при которых образуются частицы, адсорбирующиеся на поверхности металла с большим выигрышем энергии, как, например, атом Н. На влияние прочности связи $\text{Me} - \text{H}$ на кинетику разряда иона водорода впервые указали Н. И. Кобозев и Н. И. Некрасов. Последние, однако, относили наблюдаемые эффекты не к изменению кинетики стадии разряда, а к изменению кинетики следующих за ней стадий удаления адсорбированных атомов.

Подчеркивая значение представления о роли собственно электрохимической стадии как стадии, определяющей кинетику процесса в целом, необходимо, однако, одновременно указать, что в ряде случаев лимитирующими скорость процесса могут быть и чисто химические стадии; примеры таких процессов будут приведены и в данном сообщении.

3. Электрохимические процессы протекают в поле двойного электрического слоя, оказывающем сильнейшее влияние на энергетику и кинетику электродной реакции. Поэтому для понимания механизма электродных реакций и отличий их от реакций, протекающих в объеме раствора, необходимо иметь представление о структуре двойного электрического слоя, распределении зарядов, наличии адсорбированных ионов и молекул. При одинаковом измеренном потенциале знак заряда поверхности металла может быть различен в зависимости от положения точки нулевого заряда, знание которого поэтому необходимо для понимания особенностей электродных процессов, протекающих на различных металлах.

Рассмотрим теперь механизм некоторых более сложных электрохимических превращений, которые были изучены в течение последних лет.

Как показал Я. Гейровский, восстановление O_2 в воду на ртутном электроде идет в две стадии с промежуточным образованием H_2O_2 : $\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$. Накопление H_2O_2 в данном случае возможно лишь благодаря крайней медленности реакции восстановления H_2O_2 ; по своим термодинамическим характеристикам H_2O_2 не могло бы играть роль устойчивого промежуточного продукта в этой реакции. Указанная реакция была глубже исследована в последнее время, особенно в выполненной на кафедре электрохимии МГУ работе В. С. Багоцкого и И. Е. Яблоковой [1], в результате чего удалось установить следующие ее этапы:



Особый интерес представляет первая стадия процесса. В классической электрохимии восстановление кислорода истолковывалось как результат взаимодействия его с адсорбированным атомарным водородом, который удалялся таким образом с поверхности электрода («воздушная деполяризация»). Однако скорость первой стадии в широком интервале рН не зависит от рН раствора, что исключает указанный механизм. В кислых и слабощелочных растворах (до $\text{pH} = 9$) первая стадия обладает всеми особенностями замедленного одноэлектронного перехода, протекающего на положительно заряженной поверхности (зависимость скорости реакции от потенциала, от присутствия адсорбирующихся анионов). Реакция эта

первого порядка по O_2 , что указывает на слабую связь между реагирующими частицами O_2 и поверхностью электрода. При восстановлении O_2 возникают радикал-ионы O_2^- , которые, согласно предложенной схеме, находятся в равновесии с образующейся перекисью водорода H_2O_2 . Как легко убедиться, концентрация O_2^- в околэлектродном слое при заданной плотности тока должна вследствие этого возрасти пропорционально $[OH^-]^2$. При достаточно высоких pH накопление O_2^- в околэлектродном слое достигает такой величины, что скорость обратного процесса перехода O_2^- в O_2 , отмеченного пунктиром в схеме (4), делается сравнимой со скоростью прямого. В соответствии с этим выводом, как показали В. С. Багоцкий и И. Е. Яблокова, восстановление O_2 в H_2O_2 в щелочной среде на ртутти протекает обратимо, потенциал полуволны зависит от pH раствора, а скорость процесса лимитируется не реакцией, а диффузией O_2 к поверхности электрода и H_2O_2 в обратном направлении.

Значительный интерес вызывает также первая стадия восстановления H_2O_2 на ртутном электроде. Скорость этой реакции пропорциональна концентрации недиссоциированных молекул H_2O_2 , а не суммарной концентрации H_2O_2 , откуда следует, что восстановлению подвергается именно молекула H_2O_2 , а не анион HO_2^- . Более трудная восстанавливаемость анионов по сравнению с молекулами является, как это будет разобрано ниже, общим правилом при протекании реакций восстановления на отрицательно заряженной поверхности металла. Восстановление H_2O_2 идет с очень большим перенапряжением (более 2 в.) и отличается относительно малой зависимостью скорости реакции от потенциала. Коэффициент α в уравнении Тафеля, выражающий отношение изменения величины энергии активации реакции к изменению энергии реакции, при увеличении катодной поляризации в случае восстановления H_2O_2 имеет необычно низкое значение $\alpha = 0,24$ (вместо $\alpha = 0,5$ при разряде иона водорода). Такое низкое значение величины α может быть истолковано как доказательство того, что присоединение электрона происходит только после значительного растяжения связи между двумя кислородами. Для окончательного суждения по этому вопросу необходимы измерения в более широком интервале плотностей тока. Во всяком случае, низкое значение α делает маловероятным предположение, согласно которому электровосстановление H_2O_2 происходит с одновременным присоединением двух электронов и образованием двух ионов OH^- , как это предполагают Кахиль и Таубе [2] для случая объемного восстановления H_2O_2 ¹. Однако радикалы OH^- существуют, повидимому, на поверхности электрода лишь очень короткое время, и присутствие их до настоящего времени не могло быть подтверждено прямыми опытами в отличие от радикалов O_2^- , образующихся в первой стадии процесса, о чем будет сказано ниже. Наиболее характерной чертой схемы (4) является присоединение электронов и протонов в отдельных стадиях, подобно тому как это принимает А. Н. Терениным для объемных процессов переноса водорода под действием света.

Другим примером такого же чередования присоединения электронов и протонов может служить восстановление галогидозамещенных углеводородов (R — углеводородный радикал; X — Cl, Br, J), протекающее по суммарной реакции



¹ В случае восстановления H_2O_2 ионами Ti (III) Кахиль и Таубе предполагают околэлектронный переход.

Восстановление галоидозамещенных было предметом нескольких исследований в течение последних лет [3,4], и о ходе реакции (5) можно составить себе определенное представление. Скорость первой стадии не зависит от pH раствора, так что стадия эта, очевидно, заключается в присоединении электрона с разрывом связи RX:



Такое толкование находит подтверждение в расчетах Эванса и Хаша [5], которые показали, что существует приближенная линейная зависимость между потенциалом полуволны реакции (5) и энергией диссоциации связи RX $D_{R...X}$

$$V_{1/2} = -kD_{R...X} \quad (7)$$

Уравнение (7) непосредственно вытекает из теории замедленного разряда, если считать, что стадией, определяющей скорость процесса в целом, является реакция (6), и может служить примером применимости соотношений типа уравнения Бренштеда к кинетике электродных процессов¹. На тесную связь между соотношением Бренштеда и закономерностями электрохимической кинетики было указано автором [6] еще в 1932 г.

Элементарный механизм реакции (6) весьма близок к механизму многократно изучавшейся протекающей в газовой фазе реакции



которая также сопровождается разрывом связи RX. Действительно, Эванс и Хаш могли показать, что между потенциалом полуволны реакции (6) и энергией активации реакции (8) также существует приближенное линейное соотношение. О последовательности дальнейших стадий перехода радикала R в углеводород RH мы не имеем достаточных данных, так как эти стадии ускользают от кинетического исследования. Возможно, что к R сначала присоединяется один электрон



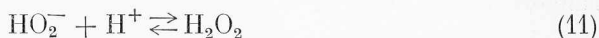
с последующим присоединением протона



Реакции восстановления O_2 , H_2O_2 , RX являются примерами необратимых электрохимических процессов, скорость которых в широком интервале pH не зависит от pH раствора; такая же независимость наблюдается и при восстановлении на ртутном катоде некоторых углеводородов. При восстановлении O_2 в H_2O_2 зависимость скорости реакции от pH раствора наблю-

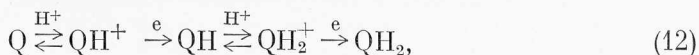
¹ Согласно Эвансу и Хашу, величина k равна $\frac{1-\alpha}{\alpha}$ (если выразить $D_{R...X}$ в вольтах). В действительности содержащий ряд упрощений вывод из теории замедленного разряда, основанный на использовании метода потенциальных кривых в том виде, как он был предложен Полани и Хориучи [48], должен приводить к $k=1$. Эванс и Хаш при сопоставлении влияний разности потенциалов и энергии связи на кинетику реакции, которое лежит в основе вывода уравнения (7), делают ошибку, имеющуюся и в статье Полани и Хориучи. Опытные значения k по Эвансу и Хашу равны 1,7 для иодо-, 1,6 для бром- и 1,2 для хлорозамещенных. В последнем случае, однако, разброс значений $V_{1/2}$ очень велик.

дается только в тех условиях, когда процесс перестает быть необратимым. При восстановлении H_2O_2 в щелочных растворах при значениях $\text{pH} \geq 11$ наблюдается зависимость скорости процесса от pH , которая исчезает, однако, если сопоставлять растворы не с равной суммарной концентрацией H_2O_2 , а растворы с равной концентрацией недиссоциированных молекул H_2O_2 . Наблюдаемая зависимость от pH проистекает, таким образом, из существования равновесия

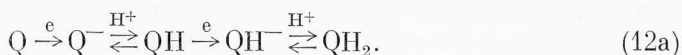


и неодинаковой восстанавливаемости двух сортов частиц HO_2^- и H_2O_2 . Подобным же образом при восстановлении $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ скорость реакции оказывается в довольно значительном интервале pH пропорциональной концентрации молекул $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, и наблюдаемая на опыте зависимость от pH при постоянной суммарной концентрации щавелевой кислоты может быть объяснена изменением степени ее диссоциации [7].

Потенциал полуволны многих реакций электровосстановления смещается в положительную сторону при уменьшении pH . Однако при кинетическом анализе таких реакций в ряде случаев удается показать, что наблюдаемая зависимость от pH может быть целиком объяснена существованием в растворе равновесий с участием протона. Так, Феттер [8], исследовавший реакцию восстановления хинона в гидрохинон на платиновом электроде, пришел к выводу, что она может быть разложена на следующие стадии (здесь Q — хинон, QH — семихион, QH_2 — гидрохинон):



или



Первая схема относится к кислой ($\text{pH} < 5$), вторая — к нейтральной или щелочной среде ($\text{pH} > 6$). Для полного обоснования этих схем необходимо еще объяснить, почему катионы QH^+ , концентрация которых в растворе мала по сравнению с концентрацией молекул Q , восстанавливаются все же скорее последних. Частичное объяснение этому можно дать, рассматривая условия адсорбции на отрицательно заряженной поверхности металла (см. ниже); вероятно, однако, что для полного понимания этих соотношений необходимо также рассмотрение изменения прочности связей при присоединении протона. Феттер указывает, что полученные им результаты подтверждают выводы Михаэлиса [49], основанные на изучении процесса восстановления хинонов в объеме раствора.

Схемы, подобные приведенным здесь, повидимому, могут во многих случаях удовлетворительно объяснить механизм восстановления на ртутном катоде (и на других катодах, мало адсорбирующих водород). К выводу о значении прямых электронных переходов при реакциях, протекающих на таких катодах, приходит и Н. А. Изгарышев [9]. Меньше ясности в вопросе о том, в какой мере аналогичные соображения применимы к катодам из металлов, хорошо адсорбирующих водород. В этом случае а priori восстановление можно приписать и действию адсорбированного водорода; некоторые исследователи, как, например, Л. И. Антропов [10], полагают, что механизм реакций восстановления на металлах группы платины принципиально отличен от механизма восстановления на ртути, в то время как Штакельберг [11] считает, что представление об электронном механизме первичного акта электровосстановления имеет

универсальную значимость. При восстановлении O_2 на Hg-катоде наблюдается, как уже было указано, независимость потенциала восстановления от pH раствора; как показали А. И. Красильщиков и В. А. Андреева [12], в случае протекания той же реакции на Pt-катоде потенциал восстановления меняется с pH так же, как потенциал обратимого водородного электрода. Это как будто подтверждает предположение, согласно которому первая стадия процесса заключается в присоединении адсорбированного атома Н к O_2



Однако тот же результат можно получить, если принять, что первая стадия и в этом случае заключается в присоединении электрона, но что активными являются только те участки поверхности платины, которые свободны от прочно адсорбированного кислорода. Существование особого механизма электровосстановления для металлов группы платины наиболее вероятно, когда скорость процесса на платиновом электроде при том же потенциале существенно выше, чем на ртутном, как, например, в случае изученных А. И. Шлыгиным [13] процессов восстановления соединений с двойной связью, которые на ртутном электроде совсем не восстанавливаются или восстанавливаются при значительно более отрицательных потенциалах, в то время как восстановление полярной связи, например, в нитробензоле протекает на различных катодах при весьма близких потенциалах. На различие в значениях природы катода в зависимости от характера восстанавливаемой связи уже указывал ранее Л. И. Антропов [14]. В некоторых случаях в зависимости от состава катода существенно меняется природа продуктов восстановления. Так, при восстановлении фенилуксусной кислоты на Pb- и Hg-катадах получается фенилэтиловый спирт, в то время как при восстановлении на платине возникает циклогексилуксусная кислота [53]. Весьма вероятно, что восстановление фенилуксусной кислоты на Pt осуществляется адсорбированным водородом. Вывод этот, однако, не может быть обобщен на все процессы. Восстановление $S_2O_8^{2-}$, о котором речь будет идти ниже, протекает при определенных потенциалах на платиновом электроде медленнее, чем на ртутном. Очевидно, что в таких случаях не приходится приписывать какое-либо значение адсорбированному атомарному водороду как участнику реакции электровосстановления. В целом для суждения о механизме реакций электровосстановления на электродах, хорошо адсорбирующих водород, мы не располагаем еще достаточным количественным материалом, тем более, что истолкование опытных данных в этом случае менее однозначно и представляет большие трудности, чем для ртутного катода, из-за больших заполнений поверхности адсорбированными атомами и сильной зависимости энергии связи Pt — Н от состава раствора.

Противопоставление переходов электрона и атома водорода как двух возможных путей течения окислительно-восстановительных процессов мы встречаем и при рассмотрении механизма реакций обмена между ионами различной валентности в растворах электролитов [15].

При рассмотрении реакций, протекающих по электронно-протонному механизму, мы предполагали, что медленными стадиями являются реакции присоединения электрона, при присоединении же или отщеплении протона успевает установиться равновесие, иначе говоря, последние реакции протекают практически обратимо. Исследования чешских авторов [16], а также М. Б. Неймана и сотрудников [17] показали, однако, что это предположение не всегда оправдывается. Так, при восстановлении неко-

торых слабых кислот (например, фенилглиоксиловой, пировиноградной) наблюдаются две волны, сумма высот которых пропорциональна общей концентрации восстанавливающегося вещества, а соотношение зависит от рН раствора. Имеются все основания предполагать, что первая волна связана с восстановлением молекулы кислоты, а вторая — ее аниона. Однако высота первой волны не может быть определена из скорости диффузии молекул кислоты, а зависит от скорости реакции



протекающей в объеме раствора одновременно с диффузией к поверхности электрода. Коутецкому и Брдицка [16, 18] для случая восстановления, протекающего в буферной среде, удалось решить уравнения диффузии осложненной протеканием реакции в объеме раствора и объяснить наблюдаемую зависимость высоты «кинетической» волны от рН раствора, что нужно рассматривать как серьезный успех в этой области. При помощи выведенных ими уравнений из величины предельного тока можно найти константы скорости ассоциации аниона и иона водорода или скорости обратной реакции диссоциации молекул АН. Повидимому, число реакций восстановления, при которых скорость процесса лимитируется не электрохимической стадией, а предшествующей ей химической реакцией, протекающей в объеме раствора (или же в других случаях и на поверхности электрода), довольно велико; исследование их дает ценный материал и для истолкования объемных реакций кислотно-щелочного катализа¹.

Мы исходили до сих пор из предположения об одноэлектронном переходе при элементарном электрохимическом акте. Как и в случае окислительно-восстановительных реакций в объеме раствора, оно является более вероятным, но возможность одновременного перехода двух электронов нельзя считать исключенной (ср. [15]). При одноэлектронном механизме элементарного акта электрохимического процесса, за исключением случаев некоторых ионов переменной валентности, должны возникать ненасыщенные частицы, имеющие характер радикалов, на что уже было указано выше при рассмотрении реакций восстановления кислорода и галоидалькилов. Эти частицы могут подвергаться дальнейшему восстановлению, но могут претерпевать и другие химические превращения. Среди них нужно особенно отметить реакции, идущие по следующим путям:

1) *Димеризация*. Два радикала R могут соединиться в устойчивую частицу R₂. Так, при восстановлении бензальдегида C₆H₅CHO из полу-образующегося в первой стадии процесса радикала C₆H₅CHON во второй стадии, наряду с бензиловым спиртом C₆H₅CH₂OH, может возникнуть димер гидробензоин. Относительная вероятность протекания процесса по тому и другому механизму будет зависеть от плотности тока и устойчивости возникающего активного промежуточного продукта. Чем выше последняя, тем больше вероятность сохранения молекул радикала до соединения их между собой с образованием димера. Существенное значение для определения направления реакции имеют также, согласно П. И. Антропову [19], условия адсорбции реагирующего вещества на поверхности электрода².

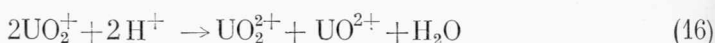
¹ О. А. Есин и М. А. Лошкарев [50] еще в 1939 г. указали, что стадией, определяющей скорость процесса восстановления комплекса, может быть его замедленная диссоциация.

² Ряд примеров реакций димеризации при восстановлении кетонов на ртутном электроде приводится И. А. Коршуновым и Ю. В. Водзинским [51].

2) *Диспропорционирование.* Если промежуточная активная частица достаточно устойчива, она может перейти в объем раствора. Так, при восстановлении некоторых анионов можно констатировать появление в растворе образующихся в результате одноэлектронного перехода семихионов. В некоторых случаях такие активные частицы претерпевают в объеме раствора диспропорционирование. В последнее время была достаточно подробно изучена реакция диспропорционирования пентавалентного урана [20]. Восстановление содержащего шестивалентный уран иона уранила UO_2^{2+} происходит по схеме



Образующийся ион UO_2^+ диспропорционирует согласно уравнению



с образованием ионов четырехвалентного урана.

Элементарный механизм реакции (16), однако, неизвестен и он, вероятно, не отражается полностью такой простой схемой. В электрохимической литературе последних лет имело место и некоторое злоупотребление представлением о роли реакций диспропорционирования. Так, по Я. Гейровскому [21], восстановление двухвалентных катионов идет по схеме



Такой механизм в данном конкретном случае совершенно не обоснован.

В электрохимических процессах могут наблюдаться и стадии, обратные реакциям диспропорционирования. Так, по Феттеру [22], восстановление азотной кислоты на платине начинается с восстановления содержащегося в ней в качестве примеси NO_2



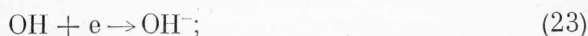
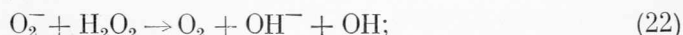
а образующаяся азотистая кислота реагирует с HNO_3 с образованием новых количеств NO_2



3) *Окислительно-восстановительные реакции в объеме раствора.* Образующиеся при реакциях электровосстановления частицы со свободными валентностями или ионы металлов, соответствующие низшим степеням окисления, могут вступать в окислительно-восстановительные реакции в объеме раствора. Так, ион Fe^{2+} , возникающий при восстановлении Fe^{3+} на ртутном электроде, в присутствии перекиси водорода в объеме раствора восстанавливает последнюю, переходя вновь в ионы Fe^{3+} , которые снова восстанавливаются. Благодаря этому каталитическому процессу перекись водорода в присутствии ионов Fe^{3+} подвергается восстановлению при потенциалах, при которых некатализированное восстановление перекиси водорода еще не идет. Кинетика каталитического процесса была изучена Кольтгофом и Парри [23] и, особенно, З. П. Спешилом [52], однако причины, по которым окольное восстановление H_2O_2 с помощью

системы $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ протекает скорее прямого восстановления на ртутном электроде, остаются пока неясными. Ацетилен непосредственно не восстанавливается на ртутном электроде, но в присутствии ионов Cr^{3+} можно произвести восстановление его в этилен через промежуточно образующиеся ионы Cr^{2+} , взаимодействующие с C_2H_2 в объеме раствора [24].

4) *Инициирование цепей.* Частицы со свободными валентностями, образующиеся при реакциях восстановления, могут инициировать цепные процессы в объеме раствора, например, реакции полимеризации. Природа начальных активных центров в этом случае не установлена. Интерес представляет цепная реакция каталитического распада перекиси водорода, иницируемая ионами O_2^- , возникающими при восстановлении молекулярного кислорода на Au- и Pt-электродах [25]. Реакция эта протекает, вероятно, по схеме



Не установлено, начинается ли реакция (22) у поверхности электрода или необходим предварительный переход радикал-иона O_2^- в объем раствора. В целом наши сведения о возникновении объемных цепных процессов при реакциях электровосстановления еще очень скудны.

Повидимому, в некоторых случаях промежуточные активные частицы могут быть стабилизированы при наличии адсорбционных слоев. Так, восстановление п-нитроанилина на Hg в нормальных условиях дает одну волну с суммарным присоединением 6 электронов и 6 протонов и переходом группы NO_2 в NH_2 . Однако, как нашли Холлек и Эксер [26], в присутствии поверхностно-активного вещества — камфоры — при $\text{pH} = 11$ в определенном интервале потенциалов высота волны восстановления п-нитроанилина соответствует одноэлектронному переходу, и лишь при достижении потенциала десорбции камфоры процесс восстановления идет до конца. Присутствие адсорбированного слоя камфоры замедляет, повидимому, последующие стадии процесса, что делает возможным сохранение промежуточного продукта¹.

В течение долгого времени основное внимание при изучении вопросов кинетики реакций восстановления было сосредоточено на реакции выделения молекулярного водорода, для которой был предложен ряд механизмов. Как легко убедиться, механизмы эти можно рассматривать как частные случаи тех, с которыми мы встречаемся при рассмотрении других реакций электровосстановления. Первой стадией является присоединение электрона к иону водорода с образованием адсорбированного атома водорода



Эта стадия, как и для многих других реакций восстановления, протекает, как правило, необратимо и определяет в значительной мере, а во

¹ Присутствие адсорбированных слоев оказывает большое влияние на течение электродных процессов. Поскольку основной целью настоящего сообщения было выявление тех особенностей последних, которые могут быть сопоставлены с соответствующими явлениями в объеме раствора, я не останавливался здесь на этой проблеме в целом. Укажу лишь, что большой вклад в эту область электрохимической кинетики был сделан рядом советских исследователей, как, например, М. А. Лошкаревым, Т. А. Крюковой, Б. Н. Кабановым, А. Т. Ваграмяном, З. А. Иофа, Я. М. Колотырским, Н. В. Николаевой и другими.

многих случаях и целиком, кинетику процесса в целом. Удаление адсорбированного водорода может происходить путем так называемой электрохимической десорбции, которую можно интерпретировать как результат двух последовательных актов



Предположение о промежуточном образовании иона H_2^+ при электрохимической десорбции атома Н было уже давно высказано Хориучи и Окамото [27], однако до сих пор не имеется данных, которые могли бы его непосредственно подтвердить. В последнее время образование таких ионов в объеме раствора постулировалось Вейссом [28] для объяснения явлений, наблюдаемых при радиоллизе водных растворов. Удаление водорода с поверхности электрода может происходить и путем рекомбинации атомов в молекулы водорода, аналогичной рассмотренным выше процессам димеризации



Эти процессы также могут быть необратимыми, и кинетика их в той или другой мере может отражаться на кинетике процесса в целом, на чем мы здесь, однако, не будем подробнее останавливаться. Некоторое отличие процесса выделения водорода от других процессов электровосстановления связано с большой величиной энергии адсорбции атома водорода на поверхности металла. Благодаря этому природа металла оказывает на скорость выделения водорода значительно большее влияние, чем это имеет место при многих других процессах восстановления. Именно эта большая величина энергии адсорбции делает невозможным появление в случае данной реакции промежуточных активных частиц — атомов водорода — в объеме раствора, предполагаемое Н. И. Кобозевым [29].

В моем изложении неоднократно подчеркивались аналогии между электродными процессами и ионными реакциями в объеме раствора. Специфика электродных процессов связана в первую очередь с их протеканием в электрическом поле двойного слоя. Однако некоторые общие черты между обеими группами явлений можно обнаружить и при более детальном рассмотрении влияния этого поля на скорость реакции. Последние особенно проявляются в случае электровосстановления анионов.

В качестве примера рассмотрим реакцию восстановления аниона надсерной кислоты $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, протекающую по уравнению



исследование которой Т. А. Крюковой [30] послужило толчком к более глубокому рассмотрению механизма восстановления анионов. Реакция эта подверглась подробному изучению в ряде последующих работ [31]. Как видно на рис. 1, при восстановлении $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ наблюдается обычная зависимость силы тока от напряжения, если реакция проводится в присутствии избытка индифферентного электролита (Na_2SO_4). Однако при понижении общей концентрации раствора на поляризационной кривой появляется сначала минимум, а затем (при дальнейшем разбавлении) резкий спад плотности тока вблизи потенциала нулевого заряда ртути ($-0,5$ в. по

н. к. э.). Лишь при очень отрицательных потенциалах плотность тока вновь начинает возрастать с дальнейшим увеличением катодной поляризации. Явление это весьма чувствительно к присутствию в растворе многозарядных катионов; так, достаточно добавить к 0,001 н. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ La^{3+} в концентрации 10^{-4} н., чтобы наблюдаемая аномалия поляризационной кривой исчезла полностью. Аналогичные явления констатированы в настоящее время и при восстановлении ряда других анионов (FeCu_6^{3-} , PtCl_4^{2-} , CdI_4^{2-} , $\text{CuP}_2\text{O}_7^{2-}$ и т. д.) с применением катодов из ртути, кадмия, свинца, меди и платины [32]. Для объяснения этих явлений нужно учесть, что при восстановлении аниона мы имеем дело с переходом электрона с поверхности металла на отрицательно заряженную частицу. Увеличение отрицательного заряда поверхности делает этот переход энергетически

более выгодным, но в то же время затрудняет приближение анионов к поверхности электрода. Учет этих двух факторов в рамках теории замедленного разряда позволяет дать в случае реакции восстановления $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ в присутствии одно-одновалентного электролита количественную интерпретацию наблюдаемых поляризационных кривых [31]. С этой точки зрения становится понятным значение концентрации и валентности катионов, присутствующих в растворе, так как последние, образуя внешнюю обкладку двойного слоя, экранируют поле отрицательных зарядов поверхности металла и облегчают приближение анионов¹.

Понятным делается также и то обстоятельство, что спад поляризационной кривой при применении катодов из различных металлов наблюдается при различных потенциалах в соответствии с различным положением точки нулевого заряда. Необходимо отметить, что в случае восстановления некоторых других анионов, как, например, PtCl_4^{2-} , не удалось еще полностью объяснить характер наблюдаемых поляризационных кривых. А именно: в этих случаях минимум на кривой ток — напряжение не исчезает в растворах с высокой концентрацией фона, хотя и делается более узким по сравнению с разбавленными растворами. Возможно, что для понимания этих явлений, наряду с распределением зарядов у поверхности электрода, необходимо учесть и квантово-механические особенности процесса разряда анионов. Для дальнейшего развития теории электровосстановления

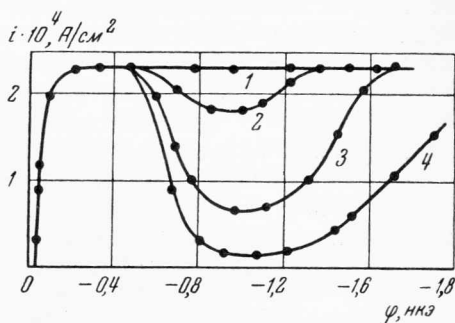


Рис. 1. Зависимость плотности тока от потенциала при восстановлении 10^{-3} н. $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ на амальгмированном вращающемся электроде в присутствии Na_2SO_4 .

1 — н. Na_2SO_4 ; 2 — 0,1 н. Na_2SO_4 ; 3 — 0,01 н. Na_2SO_4 ; 4 — без добавки Na_2SO_4

¹ Количественные расчеты, основанные на существующей теории двойного слоя, в которой рассматривается только зависимость потенциала от расстояния от поверхности электрода, становятся непригодными в случае, если электролит, служащий фоном, содержит многозарядные катионы. Согласно теории в опытах может быть улучшено при учете дискретной структуры двойного слоя, но для полного истолкования наблюдаемых явлений необходимо использовать представление об образовании ионных пар в поверхностном слое. Представление это, однако, не следует принципиально противопоставлять классической теории двойного слоя, поскольку как распределение ионов в двойном слое в зависимости от ψ_1 потенциала, так и образование ионных пар — проявления того же электростатического взаимодействия между ионами, приводящего к различным результатам в зависимости от концентрации и валентности ионов.

анионов большое значение будет иметь измерение температурного коэффициента скорости этих реакций.

Явления, наблюдаемые при разряде анионов на отрицательно заряженной поверхности, во многих отношениях аналогичны тем, которые наблюдаются при взаимодействии одноименно заряженных ионов в объеме раствора; и в этом случае повышение общей концентрации раствора облегчает реакцию [33]. Решающее значение при этом имеют валентность и концентрация иона, знак заряда которого противоположен знаку заряда реагирующих частиц. Так, присутствие в растворе ионов La^{3+} вызывает резкое повышение скорости реакции между анионами $\text{BrCH}_2\text{CO}_2^-$ и $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ (в водных растворах до десятикратного значения, а в растворах с меньшей диэлектрической постоянной — в еще большей степени) [34]. Для количественного истолкования этих явлений первое приближение теории сильных электролитов оказывается совершенно непригодным, и приходится, как и при рассмотрении действия катионов на электровосстановление анионов, прибегать к представлению об ионных парах; однако электростатическая природа этих эффектов не вызывает сомнений [34, 35], хотя с другими анионами, например бромпропионатами, наблюдается несколько более сложная картина [58]. Несмотря на наличие таких черт сходства нужно иметь в виду, что в случае реакций, протекающих у поверхности электрода, все эффекты, связанные с кулоновскими силами, проявляются гораздо сильнее, чем в случае реакций в объеме раствора вследствие более медленного убывания электрического поля двойного слоя при увеличении расстояния от поверхности электрода по сравнению с полем со сферической симметрией.

Значительный интерес представляет обнаруженный в последнее время быстрый обмен зарядами между многозарядными анионами в системах $\text{FeCy}_6^{4-}/\text{FeCy}_6^{3-}$ [36] и $\text{MoCy}_8^{4-}/\text{MoCy}_8^{3-}$ [37] в объеме раствора. Система $\text{FeCy}_6^{4-}/\text{FeCy}_6^{3-}$ и аналогичная система $\text{CrCy}_6^{4-}/\text{CrCy}_6^{3-}$ дают также относительно высокие значения тока обмена, соответственно, на Pt- и Hg-электродах [38]. В последнем случае, когда обмен происходит на отрицательно заряженной поверхности электрода, величина тока обмена резко падает при уменьшении общей концентрации раствора; при восстановлении FeCy_6^{3-} также наблюдается сильное замедление скорости процесса при переходе к более разбавленным растворам [31]. Было бы очень важно выяснить, почему электростатическое отталкивание не проявляется при объемной реакции обмена между FeCy_6^{4-} и FeCy_6^{3-} или MoCy_8^{4-} и MoCy_8^{3-} . К сожалению, данных о характере и величине солевых эффектов для этих реакций пока не имеется. Для объяснения относительно быстрого протекания этих реакций по сравнению с другими объемными реакциями обмена зарядами, например, в системах $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$, $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, Либби [39] прибегает к принципу Франка — Кондона.

При рассмотрении условий протекания электронных переходов между ионами в растворе неоднократно высказывалось предположение о возможности туннельных переходов электронов на большие расстояния. Таубе [15] считает такой механизм особенно вероятным как раз для реакции обмена электронами между анионами. Наличие минимума на поляризационной кривой восстановления $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ в 0,1 н. растворе Na_2SO_4 , который исчезает при переходе к нормальной концентрации, показывает во всяком случае, что туннельные переходы при соответствующих потенциалах уже не играют роли на расстояниях, сравнимых с толщиной диффузной части двойного слоя в растворе 0,1 н. концентрации, т. е. 10^{-7} см. При дальнейшем накоп-

лении опытного материала по электровосстановлению анионов можно будет, вероятно, получить более определенные данные о значении туннельных переходов при электродных реакциях¹.

Электростатическое отталкивание, так сильно проявляющееся при восстановлении анионов на отрицательно заряженной поверхности, должно было бы в равной мере сказываться и при восстановлении катионов на положительно заряженной поверхности. Однако до сих пор, кроме констатации малости тока обмена между ионами Vi^{3+} в водном растворе и амальгамой Vi [38], повидимому, не имеется результатов, которые подтверждали бы этот вывод. Причина этого заключается в высокой адсорбируемости анионов на поверхности металлических электродов. Присутствие адсорбированных анионов облегчает приближение катионов и протекание реакции их восстановления [40, 38, 21], что затрудняет обнаружение эффекта отталкивания. Подобное же каталитическое действие анионов, например иона Cl^- , неоднократно наблюдалось и при реакциях обмена зарядами между катионами различной валентности [39].

Каталитическое действие анионов при реакциях между катионами, однако, вероятно, не во всех случаях объясняется чисто электростатическими факторами. Так, влияние ионов Cl^- на реакцию между Cr^{2+} и Fe^{3+} можно объяснить и образованием активированного комплекса состава $[\text{Cr} - \text{Cl} - \text{Fe}]^{4+}$, в котором происходит передача атома Cl , благодаря чему электрон переходит от Cl^- к Fe^{3+} и от Cr^{2+} к Cl^- [57]. Пока неясно, применимы ли такие представления к объяснению действия анионов при реакциях электровосстановления, но аналогичная схема предлагалась Гейровским².

Исследование восстановления анионов позволило расширить аналогию между электродными процессами и ионными реакциями в растворах еще в одном направлении. Выше неоднократно указывалось на ускорение процессов электровосстановления при повышении концентрации ионов водорода в растворе. Как хорошо известно из данных по кислотно-щелочному катализу, при реакциях в объеме раствора значительной каталитической активностью обладает, однако, не только ион водорода, но и ион гидроксила. До последнего времени аналогичные эффекты для случая электродных процессов не были известны или достаточно изучены; с точки зрения теорий, которые объясняли действие иона водорода при электродных процессах переходом его в адсорбированный атом водорода, их нельзя

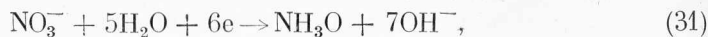
¹ По расчетам Маркуса, Зволинского и Эйринга [54], электронные переходы при реакциях обмена электронами в водных растворах совершаются на расстояниях от 3,3 до 9,3 Å. Теория электронных переходов в растворах была рассмотрена в последнее время также Вейссом [55], который принимает, что реакции эти протекают как неадиабатические или же по туннельному механизму. Для электродных процессов вопрос об адиабатичности элементарного акта был серьезно рассмотрен только для случая разряда иона водорода М. И. Темкиным [56], который нашел, что вычисленное в предположении об адиабатичности процесса значение предэкспоненциального фактора близко к наблюдаемому на опыте. В настоящее время нельзя, однако, еще определить, в какой мере вывод М. И. Темкина может быть перенесен на все другие реакции электровосстановления и, в особенности, на восстановление анионов.

² Исследования последних лет обнаружили еще одну интересную черту сходства между реакционной способностью катионов при реакциях обмена и электродных процессах. Как показали Сильвермэн и Додсон [41], обмен зарядами между ионами Fe^{2+} и ионами Fe^{3+} протекает на три порядка медленнее, чем обмен между ионами Fe^{2+} и ионами $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$. Повышенная реакционная способность ионов типа $\text{Me}(\text{OH})^{2+}$ по сравнению с негидролизрованными ионами Me^{3+} имеет место и при электровосстановлении многих трехзарядных катионов, например Pr^{3+} , поскольку потенциал волны последних смещается в положительную сторону при повышении pH раствора [42].

было и ожидать. В настоящее время обнаружена и исследована группа реакций электровосстановления, ускоряющихся при повышении концентрации ионов гидроксидов. Для того чтобы понять условия протекания этих реакций, необходимо вернуться к изложенному выше объяснению действия ионов водорода. Предполагалось, что в кислой среде происходит присоединение протона к реагирующей частице со снижением ее отрицательного заряда или повышением положительного. Из теории замедленного разряда получается элементарным путем следующее выражение для скорости реакции восстановления, если заряд частицы равен n :

$$k \exp [-\alpha\varphi + (\alpha - n)\psi_1] \frac{F}{RT}, \quad (30)$$

где φ — потенциал электрода, ψ_1 — потенциал на расстоянии радиуса реагирующей частицы от поверхности электрода, α — постоянная, удовлетворяющая условию $0 < \alpha < 1$. Наличие в показателе члена, содержащего ψ_1 , приводит к тому, что для отрицательного ψ_1 , т. е. для отрицательного заряда поверхности, условия протекания реакции при постоянном φ делаются тем более выгодными, чем n более положительно или менее отрицательно. Иначе говоря, повышение положительного или уменьшение отрицательного заряда реагирующей частицы, вызванное присоединением протона, должно увеличивать скорость реакции. Хотя это элементарное рассуждение наверное не охватывает всех сторон вопроса, оно пригодно для первой ориентировки¹. Условия меняются, если реакция происходит вблизи положительно заряженной поверхности, т. е. $\psi_1 > 0$. Как следует из уравнения (30), в этом случае для увеличения скорости реакции выгодно увеличение отрицательного значения n , которое может быть, например, достигнуто присоединением к реагирующей частице иона гидроксидов. Явления, в основе которых лежит, повидимому, указанный механизм, были обнаружены в результате исследования восстановления иона NO_3^- на капельном ртутном электроде. Как показали впервые Гейровский и Токуока, восстановление некоторых анионов, в частности иона NO_3^- , на ртутном электроде, сильно ускоряется в присутствии поливалентных катионов, например La^{3+} , что они объясняли образованием ионных пар [43]. Из измерений дифференциальной емкости поверхности ртути М. А. Ворсиной и А. Н. Фрумкина [44] следует, что катионы эти, адсорбируясь на отрицательно заряженной поверхности ртути, перезаряжают ее, сообщая ей положительный заряд. При восстановлении ионов NO_3^- на такой «перезаряженной» поверхности наблюдается рост скорости реакции при увеличении рН. Так как реакция эта, протекающая в первой доступной наблюдению ступени по суммарному уравнению



сопровождается образованием ионов OH^- , то она имеет автокаталитический характер [45, 46]. Этим обуславливаются скачкообразное возрастание силы тока при определенных потенциалах и другие аномалии поляризационных кривых восстановления нитрата (появление петли гистерезиса), на которых мы здесь не будем далее останавливаться. Механизм присоединения иона OH^- к NO_3^- окончательно не установлен; наиболее вероятно,

¹ Помимо изменения суммарного заряда, присоединение протона вызывает и изменение электронной структуры, а, следовательно, и прочностей связей, влияющих на скорость электровосстановления.

что в присутствии ионов La^{3+} происходит образование аниона ортоформы азотной кислоты



При восстановлении аниона нитрита NO_2^- наблюдаются такие же явления, как и при восстановлении NO_3^- иона; однако, наряду с ускоряющим реакцию действием ионов OH^- , в этом случае наблюдается и ускорение реакции ионами водорода (рис. 2). Анион NO_2^- , в отличие от аниона NO_3^- , может образовывать и в разбавленных растворах недиссоциированные молекулы HNO_2 , которые относительно легко реагируют дальше (через промежуточное образование легко восстанавливающегося NO). Электровосстановление NO_2^- является, таким образом, примером электродного процесса, который ускоряется как ионами H^+ , так и ионами OH^- . М. А. Лощкарев и А. И. Черников [47] показали, что восстановление формальдегида на ртутном электроде также ускоряется ионами OH^- ; элементарный механизм этого процесса пока еще не установлен.

Как уже было подчеркнуто в начале этого сообщения, в моем изложении я старался показать, насколько тесно электрохимическая кинетика в настоящее время переплетается с общей кинетикой реакций в растворах. Мне кажется, что для дальнейшей плодотворной работы большое значение будет иметь возможно всестороннее объединение этих двух направлений развития физико-химической науки.

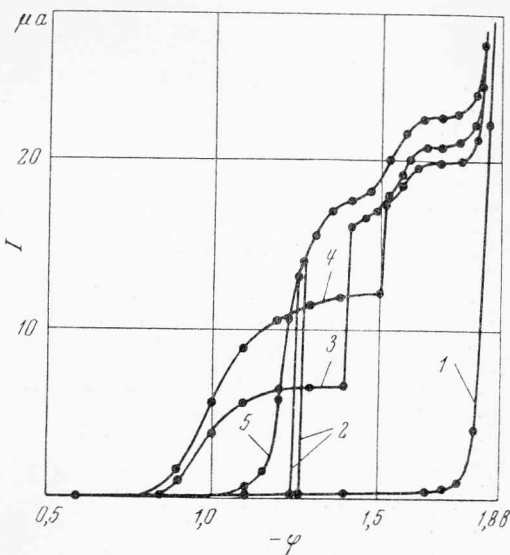


Рис. 2. Поведение волны нитрит-иона при подкислении и подщелачивании раствора.

1 — 0,1 М LaCl_3 ; 2 — 0,1 М $\text{LaCl}_3 + 10^{-3}$ М NaNO_2 ; 3 — то же + $1,4 \cdot 10^{-3}$ М HCl ; 4 — то же + $2,2 \cdot 10^{-3}$ М HCl ; 5 — то же + $1,5 \cdot 10^{-2}$ М $(\text{CH}_3)_3\text{NOH}$. На кривой 2 видна петля гистерезиса. В кислых растворах (кривые 3 и 4) до появления скачка тока выступает волна NO .

ЛИТЕРАТУРА

1. В. С. Багоцкий, И. Е. Яблокова. Журн. физ. химии, 27, 1663 (1953); ДАН СССР, 85, 599 (1952).
2. A. Cahill, H. Taube. J. Am. Chem. Soc., 74, 2312 (1952).
3. M. Stackelberg, W. Stracke. Z. Elektrochem., 53, 118 (1949); I. Rosenthal, C. S. Tang, P. Elving. J. Am. Chem. Soc., 74, 6112 (1952).
4. М. Б. Нейман, А. В. Рябов, Е. М. Шеянова. ДАН СССР, 68, 1065 (1949).
5. M. G. Evans, N. S. Hush. J. chim. phys. 49, C 159 (1952).
6. А. Н. Фрумкин. Z. phys. Chem. (A) 160, 116 (1932); А. Н. Фрумкин, З. А. Иофа, В. С. Багоцкий. Журн. физ. химии, 26, 1854 (1952).
7. Г. М. Флориданович, А. Н. Фрумкин, ДАН СССР, 79, 997 (1951).
8. K. Vetter. Z. Elektrochem., 56, 797 (1952).

9. Н. А. Изгарышев. Труды совещания по электрохимии. М., Изд-во АН СССР, 1953, стр. 335.
10. Л. И. Антропов. Журн. физ. химии, 26, 1688 (1952); Л. И. Антропов, Т. И. Почекаева. Журн. физ. химии, 27, 1710 (1953).
11. M. Stackelberg, P. Weber. Z. Elektrochem. 56, 806 (1952).
12. А. И. Красильщиков, В. А. Андреева. Журн. физ. химии, 27, 399 (1953).
13. А. И. Шлыгин. Труды совещания по электрохимии. М., Изд-во АН СССР, 1953, стр. 322.
14. Л. И. Антропов. Журн. физ. химии, 24, 1428 (1950); см. также С. А. Фокин. ЖРФХО, 38, 419, 855 (1906).
15. H. Taube. Annual Rev. Phys. Chem., 4, 290 (1953).
16. J. Koutecky, R. Brdicka. Coll. czechoslov. chem. comm., 12, 337 (1947); K. Wiesner. Ibid., 12, 64 (1947); R. Brdicka, K. Wiesner. Ibid., 12, 138 (1947); R. Brdicka. Труды 1-го Межд. поларогр. съезда в Праге, ч. III, 332, 1951; см. также К. Ненке, W. Hans. Z. Elektrochem., 57, 591, 595 (1953).
17. М. В. Нейман, М. И. Гербер. Журн. анал. химии, 2, 135 (1947); С. Г. Майрановский, М. Б. Нейман, ДАН СССР, 82, 93 (1952).
18. J. Koutecky. Chem. Listy, 47, 9 (1953); И. Плива, М. Смутек. Chem. Listy, 47, 953 (1953).
19. Л. И. Антропов. Журн. физ. химии, 25, 1494 (1951).
20. E. Orleman, D. Kern. J. Am. Chem. Soc., 75, 3058 (1953).
21. Я. Гейровский. Disc. Far. Soc., 1, 212 (1947); Я. Гейровский, М. Матиаш. Химия (Чехослов.), 1, 3 (1951).
22. K. Vetter. Z. phys. Chem., 194, 199, 284 (1950).
23. J. Kolthoff, E. Parry. J. Am. Chem. Soc., 73, 7228 (1951).
24. W. E. Barker, D. Kennedy. Trans. Am. Electrochem. Soc., 92, 381 (1947).
25. J. Kolthoff, J. Jordan. J. Am. Chem. Soc., 74, 4801 (1952).
26. L. Holleck, H. Exner. Z. Elektrochem., 56, 46 (1952).
27. J. Horiuti, G. Okamoto. Sci. Pap. Inst. Phys. Chem. Res. Tokyo, 28, 231 (1936).
28. J. Weiss. Nature, 165, 728 (1950); T. Rigg, G. Stein, J. Weiss. Proc. Roy. Soc. London, A 211, 375 (1952).
29. Н. И. Кобозев. Журн. физ. химии, 26, 112, 438 (1952).
30. Т. А. Крюкова. ДАН СССР, 65, 517 (1949); В. Г. Левич. ДАН СССР, 67, 309, (1949).
31. А. Н. Фрумкин, Г. М. Флорианович. Журн. физ. химии, 80, 907, 1951; А. Н. Фрумкин. Вестн. Моск. ун-та, Хим. сер., № 9, 1952, стр. 37; А. Н. Фрумкин, Т. В. Калиш. Журн. физ. химии, 28, 473 (1954).
32. Н. В. Николаева, Н. С. Шапиро, А. Н. Фрумкин. ДАН СССР, 86, 581 (1952); А. А. Дьяков. ДАН СССР, 93, 685 (1953); А. И. Левин, Е. А. Укше, Н. С. Брылина. ДАН СССР, 88, 697 (1953); H. Laitinen, E. Onstott. J. Am. Chem. Soc., 72, 456 (1950).
33. См., например, R. P. Bell. Salt effects. Handb. der Katalyse, 2, 191—203, Вена, 1940.
34. V. La Mer, Fessenden. J. Am. Chem. Soc., 54, 2351 (1932); F. Ciapetta, H. Tomlinson. J. Phys. Coll. Chem., 55, 429 (1951).
35. A. Olson, T. Simonson. J. Chem. Phys., 17, 1167 (1949).
36. J. Cobble, A. Adamson. J. Am. Chem. Soc., 72, 2276 (1950).
37. R. Wolfgang. J. Am. Chem. Soc., 74, 6144 (1952).
38. J. Randles, K. Somerton. Trans. Far. Soc., 48, 937 (1952).
39. W. F. Libby. J. Phys. Chem., 56, 863 (1952).
40. З. А. Иофа, Б. Н. Кабанов, Е. М. Кучинский, Ф. Чистяков. Журн. физ. химии, 13, 1105 (1939); А. П. Мартиросян, Т. А. Крюкова. Журн. физ. химии, 27, 851 (1953).
41. J. Silverman, R. Dodson. J. Phys. Chem., 56, 846 (1952).
42. A. Swensen, G. Glockler. J. Am. Chem. Soc., 71, 1641 (1949).
43. M. Tokuoка. Coll. trav. chim. CSR, 4, 444 (1932); M. Tokuoка, J. Ruzicka. Coll. trav. chim. CSR, 6, 339 (1934).
44. М. А. Ворсина, А. Н. Фрумкин. Журн. физ. химии, 17, 295 (1943).
45. А. Н. Фрумкин, С. И. Жданов. ДАН СССР, 92, 629, 789 (1953).
46. А. Н. Фрумкин, С. И. Жданов. ДАН СССР, 96, 793 (1954).
47. М. А. Лошкарев, А. И. Черников. Журн. физ. химии, 27, 1718 (1953).
48. J. Horiuti, M. Polanyi. Acta physicochim. URSS, 2, 505 (1935).
49. F. Michaelis, M. Schubert. Chem. Rev., 22, 437 (1938).

50. О. А. Е с и н, М. А. Л о ш к а р е в. Журн. физ. химии, **13**, 794 (1939); О. А. Е с и н. Acta physicochim. URSS, **16**, 102 (1942); Журн. физ. химии, **17**, 159 (1943); см. также А. Г. С т р о м б е р г. Журн. физ. химии, **27**, 1287 (1953).
51. И. А. К о р ш у н о в, Ю. В. В о д з и н с к и й. Журн. физ. химии, **27**, 1152 (1953).
52. З. П о с п и ш и л. Сборник чехослов. хим. работ, **18**, 337 (1953).
53. S. О н о, Т. Н а у а s h i, J. N a k a y a. J. Am. Electrochem. Soc., **101**, 104 (1954).
54. R. M a r c u s, B. Z w o l i n s k i, H. E y r i n g. J. phys. Chem., **58**, 432 (1954).
55. J. W e i s s. Proc. Roy. Soc., (A) **222**, 128 (1954).
56. М. И. Т е м к и н. Труды совещания по электрохимии. М., Изд-во АН СССР, 1953, стр 181.
57. Н. Т а u b e, H. M y e r s, R. R i c h. J. Am. Chem. Soc., **75**, 4168 (1953).
58. V. L a M e r, M. K a m n e r. J. Am. Chem. Soc., **53**, 2832 (1931).