

УДК 541.13

## ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКИЕ МАКСИМУМЫ ТРЕТЬЕГО РОДА. III

А. Н. Фрунжин, Н. В. Федорович, Б. Б. Дамаскин,  
Е. В. Стенина, В. С. Крылов

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

Исследованы условия возникновения полярнографических максимумов третьего рода. Показано, что максимумы эти обусловлены турбулентными движениями поверхности ртутной капли, возникающими при адсорбции малорастворимых поверхностно-активных веществ (камфора, адамантанол и их производные), образующих при не слишком малой концентрации их в объеме раствора конденсированные адсорбционные слои. Потенциалы максимумов третьего рода близки к потенциалам, соответствующим максимальным значениям функции  $d\Gamma/dc$ .

Полярнографические максимумы третьего рода возникают при адсорбции некоторых органических веществ на поверхности ртутной капли. Они были впервые описаны Доссом и Венкатесаном [1]. Возможность возникновения полярнографических максимумов при наличии градиента концентрации поверхностно-активного вещества была рассмотрена в [2, 3]. Сатьянараяна показал, что хорошо выраженные максимумы третьего рода наблюдаются в растворах камфоры [4]. Авторы [1, 4] считали, что потенциал максимумов третьего рода должен совпадать с потенциалами пиков десорбции органического вещества на кривой зависимости дифференциальной емкости  $C$  от потенциала электрода  $\phi$ . В [5, 6] сопоставлением результатов измерений дифференциальной емкости и тока на каплю было показано, что максимумы могут наблюдаться при любом потенциале в пределах области адсорбции органического вещества при условии, что величина заполнения  $\theta \approx 0,3-0,5$ . Авторы также установили, что возникновение этих максимумов не связано с наличием градиента электрического поля.

В настоящее время максимумы третьего рода получены при адсорбции органических веществ, относящихся к различным классам, как, например: камфора, борнеол, адамантанол (AdOH) [5, 6], гуанин\*. Все эти соединения малорастворимы в воде, весьма поверхностно-активны и при достаточной концентрации образуют на поверхности ртути двумерные конденсированные слои [7, 8]. Тангенциальные движения поверхности капли, сопровождающие появление максимумов третьего рода, фиксировались нами с помощью катетометра КМ-6 по скорости движения частиц угля, очищенного по методике, описанной в [9], и суспендированного в растворе [10].

Чтобы введение в раствор угля не приводило к изменению концентрации органического вещества, навеску 0,01 г угля предварительно выдерживали в течение суток в 5 мл раствора 1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 10^{-3}$  M AdOH. Оказалось, что во всей области потенциалов возникновения полярнографических максимумов третьего рода в растворе у поверхности капли наблюдается движение раствора. Однако при сравнении движения раствора для максимумов третьего и второго рода при одинаковой силе тока, соответствующей максимуму тока, скорость движения частиц угля в растворе в первом случае, за исключением области, непосредственно прилегающей к поверхности капли, оказывается значительно меньше, чем во втором. Вблизи поверхности капли скорость движения частиц резко возрастает, и как у самой поверхности, так и на поверхности капли движение очень интенсивно и нерегулярно. В присутствии исследованных веществ движение поверхности капли имеет, по-видимому, вихревой характер, подобно движениям, описанным для случая каталитических максимумов [11].

\* Гораздо слабее выраженные максимумы третьего рода наблюдаются при потенциале десорбции в растворах нонилового спирта и трибензилметиламмония сульфата. Можно ли распространить на них развитые здесь представления, пока не ясно.

Из приближенной теории, развитой в [2, 3], вытекает следующее выражение для скорости движения поверхности капли:

$$v \sim \frac{a \partial \sigma / \partial x}{2\mu + 3\mu' + \gamma_e + \gamma_a}, \quad (1)$$

где  $\partial \sigma / \partial x$  — градиент поверхностного натяжения вдоль поверхности капли;  $a$  — величина, имеющая размерность длины,  $\mu$  и  $\mu'$  — вязкости ртути и раствора соответственно,  $\gamma_e$  и  $\gamma_a$  — торможение движения соответственно зарядами двойного электрического слоя и адсорбированным слоем. Числитель правой части уравнения (1) можно выразить следующим образом:

$$\frac{\partial \sigma}{\partial x} a = \frac{\partial \sigma}{\partial c} \cdot \frac{\partial c}{\partial x} a, \quad (2)$$

где  $c$  — объемная концентрация адсорбирующегося вещества. Это соотношение предполагает, что между объемной и поверхностной концентрациями адсорбирующегося вещества устанавливается хотя бы приближенное равновесие.

Так как наши опыты проводились при значительной концентрации фона, то в знаменателе правой части соотношения (1), который представляет собой сумму всех тормозящих эффектов, можно пренебречь членом  $\gamma_e$ , содержащим заряд, как это было сделано в [12]. Мы предположили также, что и силы вязкого торможения невелики по сравнению с адсорбционным торможением\*. Таким образом, если выполняется неравенство

$$\gamma_a \gg 2\mu + 3\mu' + \gamma_e$$

и предполагая, что выравнивание поверхностных концентраций происходит через поверхностную диффузию (см. [2], примечание к стр. 1980), получаем для адсорбционного торможения, согласно [13, 14],

$$\gamma_a = \frac{2a\Gamma}{D_s} \left( \frac{\partial \sigma}{\partial \Gamma} \right), \quad (3)$$

где  $D_s$  — коэффициент поверхностной диффузии,  $\Gamma$  — адсорбированное количество на 1 см<sup>2</sup>. Тогда

$$v \propto \frac{\partial \sigma / \partial c \cdot \partial c / \partial x \cdot a}{2a\Gamma / D_s \cdot (\partial \sigma / \partial \Gamma)} = \frac{D_s}{2\Gamma} \frac{\partial \Gamma}{\partial c} \cdot \frac{\partial c}{\partial x}. \quad (4)$$

Существенную роль при выводе уравнений (3) и (4) играет предположение, согласно которому выравнивание поверхностных концентраций происходит по механизму поверхностной диффузии. Сопоставление различных механизмов выравнивания, проведенное в [13, 14] привело к выводу, что в случае таких типичных растворимых поверхностно-активных веществ, как, например,  $n$ -C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>ОН, эффективность выравнивания объемной диффузией на много порядков превышает эффективность выравнивания поверхностной диффузией. Однако соотношения, основанные на предположении о выравнивании через объемную диффузию, выведенные в [2], не позволяют истолковать явления, которые наблюдаются в присутствии таких веществ, как камфора и адамантанол. Факторами, благоприятствующими переходу к другому механизму выравнивания, являются значительно более высокие значения отношения  $\Gamma/c$ , меньшие значения постоянной  $a$  при турбулентном режиме движения (расчеты в [13, 14] велись в предположении, что  $a$  величина порядка размеров капли) и, быть может, более высокие значения  $D_s$ . Последнее предположение носит, однако, пока чисто гипотетический характер.

\* Это предположение, которое, как легко убедиться, не отражается на основных выводах настоящей статьи, сделано для упрощения расчетов. В дальнейшем от него нетрудно будет отказаться.

Если считать, что изменение концентрации органического вещества происходит в результате обеднения раствора, вызванного самим процессом адсорбции, то можно принять, что

$$\frac{\partial c}{\partial x} \simeq k\Gamma,$$

и тогда

$$v \simeq k'D_s \cdot \frac{\partial \Gamma}{\partial c}, \quad (5)$$

где  $k$  и  $k'$  — некоторые постоянные.

Таким образом, зависимость скорости тангенциальных движений поверхности капли от потенциала должна быть аналогична зависимости от потенциала величины  $\partial \Gamma / \partial c$ .

С целью проверки этого вывода нами были проведены расчеты зависимости  $\partial \Gamma / \partial c$ ,  $\phi$  для адсорбции адамантанола-1 и борнеола из экспериментальных  $C$ ,  $\phi$ -кривых и полученные данные сопоставлены с соответствующими  $I$ ,  $\phi$ -кривыми. При возникновении тока, текущего на каплю  $I$ , эффекты, связанные с радиальным расширением капли и размешиванием, вызванным тангенциальными движениями поверхности, суммируются. Обозначим токи, которые возникали бы при наличии каждого из этих эффектов в отдельности, соответственно через  $I_r$  и  $I_t$ . Количественной теорией, связывающей  $I$  с  $I_r$  и  $I_t$ , не существует. В [12] была показана практическая применимость приближенного соотношения

$$I \simeq (I_r^2 + I_t^2)^{1/2}. \quad (6)$$

С другой стороны, согласно [14],

$$I_t \sim k'' v^{1/2}. \quad (7)$$

Уравнение (7) выведено в предположении ламинарного режима течения жидкости. Переход к турбулентному режиму должен вызвать повышение показателя у  $v$  [14]. Таким образом,

$$I \sim (I_r^2 + k''' v^n)^{1/2}, \quad (8)$$

где  $1 < n < 2$ . Поскольку нас в первую очередь интересует случай, когда  $I_t \gg I_r$ , и учитывая грубо приближенный характер всей трактовки вопроса, в настоящем сообщении мы ограничимся сопоставлением  $I$  с величиной  $v$ , выражаемой уравнением (5).

Измерения  $C$ ,  $\phi$ - и  $I$ ,  $\phi$ -кривых проводили по методике, описанной в [5, 6].  $C$ ,  $\phi$ -кривые для  $1 M Na_2SO_4$  с добавками различных концентраций AdOH измеряли на ртутном капельном электроде с помощью моста Р-568, они приведены на рис. 2 в [15]. Измерения емкости и тока, текущего на каплю, производили в конце жизни капли, и они относятся к одинаковому времени жизни капли.

На рис. 1 представлены  $I$ ,  $\phi$ -кривые в растворе  $10^{-3} N AgNO_3 + 1 M Na_2SO_4$  с добавками различных количеств адамантанола. При введении в раствор  $1,5 \cdot 10^{-5} M$  AdOH (рис. 1, кривая 1) наблюдается превышение тока вблизи потенциала нулевого заряда (ПНЗ) над предельным током диффузии в отсутствие AdOH (кривая 10). С увеличением концентрации AdOH максимум тока растет и область потенциалов его возникновения расширяется (рис. 1, кривые 2, 3). Дальнейшее увеличение концентрации AdOH приводит к расщеплению максимума тока и снижению тока в области ПНЗ (рис. 1, кривые 4–7). Одновременно на  $I$ ,  $\phi$ -кривых появляются два максимума тока по обе стороны от ПНЗ, потенциалы которых по мере роста концентрации AdOH все более удаляются от ПНЗ. При наиболее высоких достижимых концентрациях AdOH максимумы тока наблюдаются только при потенциалах десорбции AdOH (рис. 1, кривые 8, 9). Сила тока

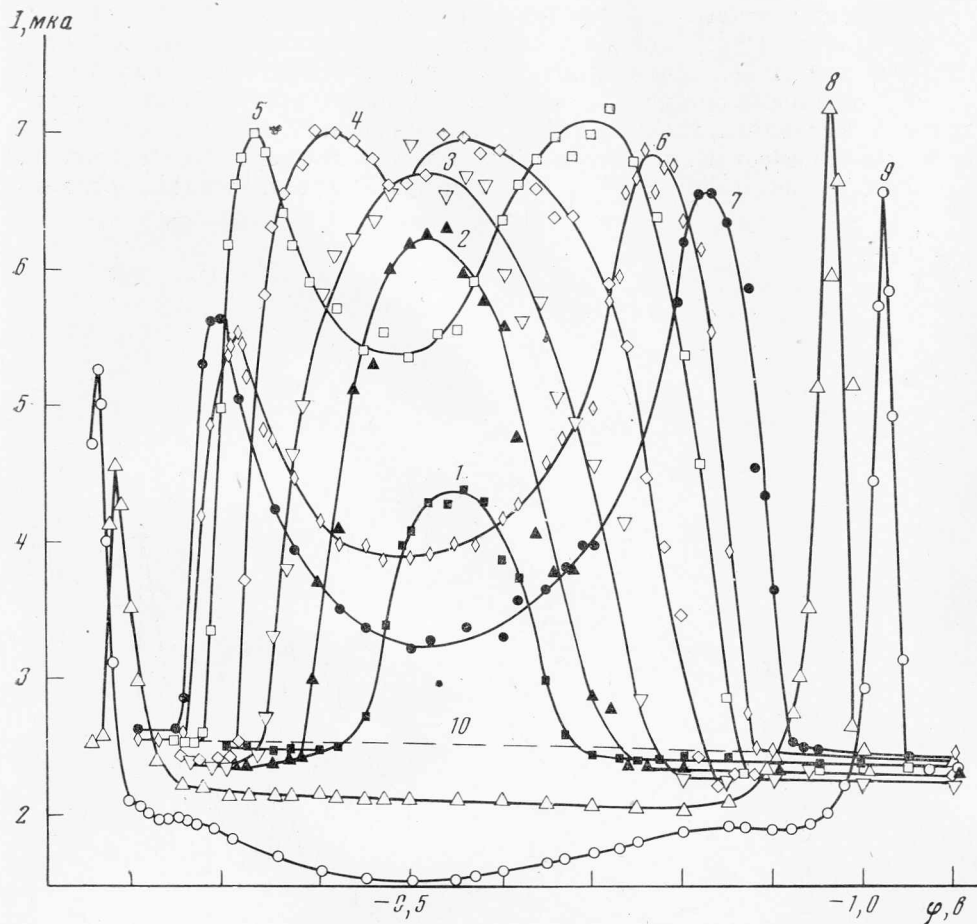


Рис. 1. Зависимость тока от потенциала (по н.к.э.) при восстановлении  $10^{-3} N$   $AgNO_3 + 1 M Na_2SO_4$  в присутствии адмантанола-1: 1 —  $[AdOH] = 1,5 \cdot 10^{-5} M$ ; 2 —  $1,7 \cdot 10^{-5}$ ; 3 —  $2 \cdot 10^{-5}$ ; 4 —  $2,5 \cdot 10^{-5}$ ; 5 —  $3 \cdot 10^{-5}$ ; 6 —  $3,5 \cdot 10^{-5}$ ; 7 —  $4 \cdot 10^{-5}$ ; 8 —  $8 \cdot 10^{-5}$ ; 9 —  $1 \cdot 10^{-4}$ ; 10 — 0,0.  $\tau = 9$  сек,  $m = 0,591$  мг/сек

в промежуточной области потенциалов падает до значений, которые лежат ниже предельного тока диффузии в отсутствие AdOH. Это показывает, что адсорбция AdOH тормозит не только тангенциальные движения поверхности, но и сам электрохимический процесс разряда иона  $Ag^+$ . На рис. 2 приведены зависимости  $\partial \Gamma / \partial c$  от  $\phi$  для 1 M раствора  $Na_2SO_4$  с добавками AdOH.

Необходимые для расчета функции  $\partial \Gamma / \partial c$  из соотношения  $\Gamma = \Gamma_m \theta$  величины  $\theta$  находились из уравнения

$$C = C_0(1 - \theta) + C'\theta, \quad (9)$$

где  $C_0$  и  $C'$  — значения емкости соответственно при степенях заполнения  $\theta = 0$  и 1.

Величины  $\Gamma_m$  рассчитывались из зависимости потенциала десорбции от концентрации AdOH по методу, описанному в [7]. Величины  $(\partial \Gamma / \partial c)\phi$  определяли по наклону адсорбционной изотермы. Расчет  $\theta$  по уравнению (9) проводился нами без учета дополнительной емкости, так как из теории

\* Неразрывной связи между обоими явлениями, однако, не существует. Так, при восстановлении  $AgNO_3$  в присутствии борнеола [8] общая картина явления аналогична наблюдаемой в растворах AdOH. Однако и при самых высоких достижимых концентрациях борнеола сила тока не падает ниже значений предельного тока диффузии в отсутствие адсорбирующегося вещества.

неравновесных кривых дифференциальной емкости в присутствии органических веществ [16, 17] следует, что величина дополнительной емкости оказывается тем меньше, чем выше аттракционное взаимодействие между адсорбированными органическими молекулами. Если же величина аттракционной постоянной, входящей в изотерму Фрумкина, оказывается больше двух, как это имеет место при адсорбции молекул камфоры и адамантанола, то в области частот 400–1000 гц в первом приближении можно приравнять

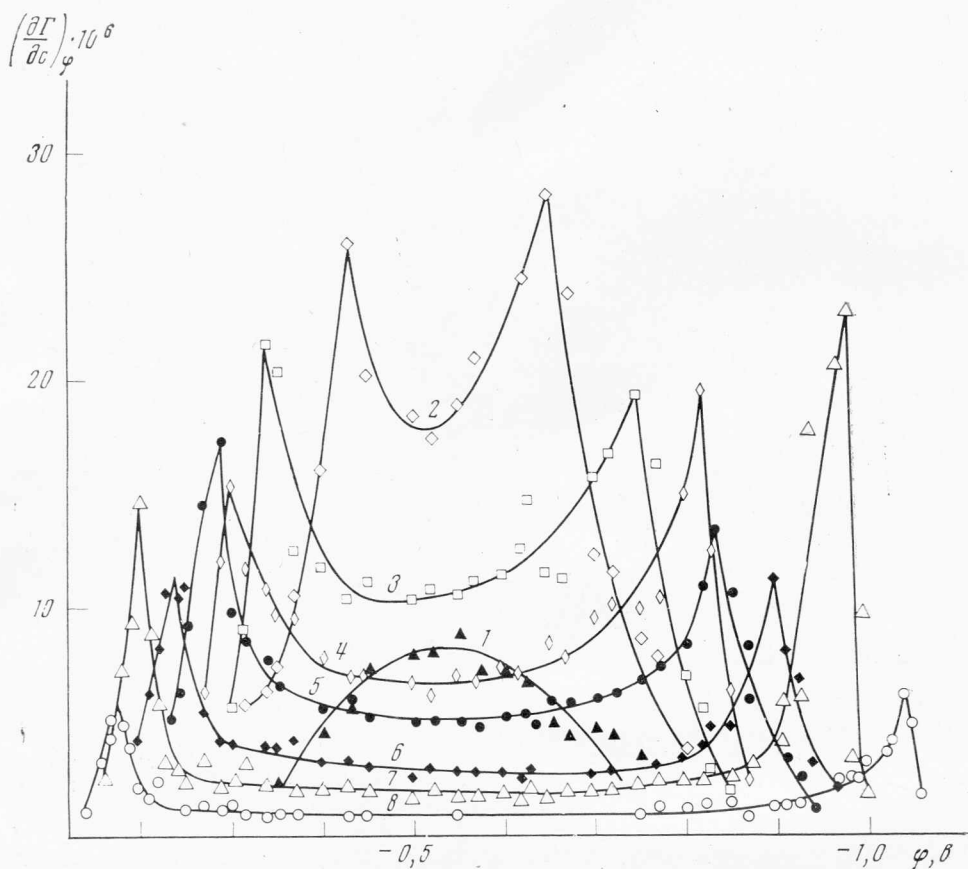


Рис. 2. Зависимость  $\partial\Gamma/\partial c$  от потенциала в 1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в присутствии адамантанола: 1 –  $2 \cdot 10^{-5}$  M; 2 –  $2,5 \cdot 10^{-5}$ ; 3 –  $3 \cdot 10^{-5}$ ; 4 –  $3,5 \cdot 10^{-5}$  M; 5 –  $4 \cdot 10^{-5}$ ; 6 –  $6 \cdot 10^{-5}$ ; 7 –  $8 \cdot 10^{-5}$ ; 8 –  $1 \cdot 10^{-4}$  M

измеряемую емкость истинной емкости двойного слоя, выражаемой уравнением (9). Формула (9) дает возможность рассчитать зависимость степени заполнения от потенциала электрода при различных концентрациях адамантанола и камфоры\*.

Сопоставление рис. 1 и 2 показывает, что величина  $\partial\Gamma/\partial c$  имеет максимальное значение при тех же потенциалах, что и  $I$  при соответствующей концентрации AdOH. С увеличением концентрации AdOH зависимость  $\partial\Gamma/\partial c$ ,  $\varphi$  повторяет ход  $I$ ,  $\varphi$ -кривых, снятых в растворах с теми же кон-

\* При больших концентрациях камфоры  $\theta$ ,  $\varphi$ -кривые, найденные по формуле (9), были сопоставлены нами с аналогичными кривыми, рассчитанными по формуле

$$\varepsilon = \varepsilon_0(1 - \theta) + \varepsilon'\theta, \quad (10)$$

где  $\varepsilon_0$  и  $\varepsilon'$  – значения заряда поверхности соответственно при  $\theta=0$  и 1, причем кривые заряда в присутствии камфоры были получены методом интегрирования неравновесных  $C$ ,  $\varphi$ -кривых, описанных в [18]. Согласно двух методов расчета показывает возможность использования формулы (9) для расчета степени заполнения поверхности при адсорбции камфоры и адамантанола.

центрациями AdOH. Более детальное сопоставление  $I$ ,  $\varphi$ - и  $\partial\Gamma/\partial c$ ,  $\varphi$ -кривых в растворах соответствующего состава дано на рис. 3–5. При значениях  $[AdOH] \leq 2 \cdot 10^{-5} M$  как  $I$ ,  $\varphi$ -, так и  $\partial\Gamma/\partial c$ ,  $\varphi$ -кривые проходят через максимум вблизи ПНЗ (рис. 3). При повышении концентрации максимум на обеих кривых расщепляется, однако сохраняется практическое совпадение потенциалов максимумов  $\partial\Gamma/\partial c$  и  $I$  (рис. 4). При дальнейшем повышении концентрации потенциалы максимумов на обеих кривых приближаются к потенциалам пиков десорбции (рис. 5) и в пределе совпадают с ними.

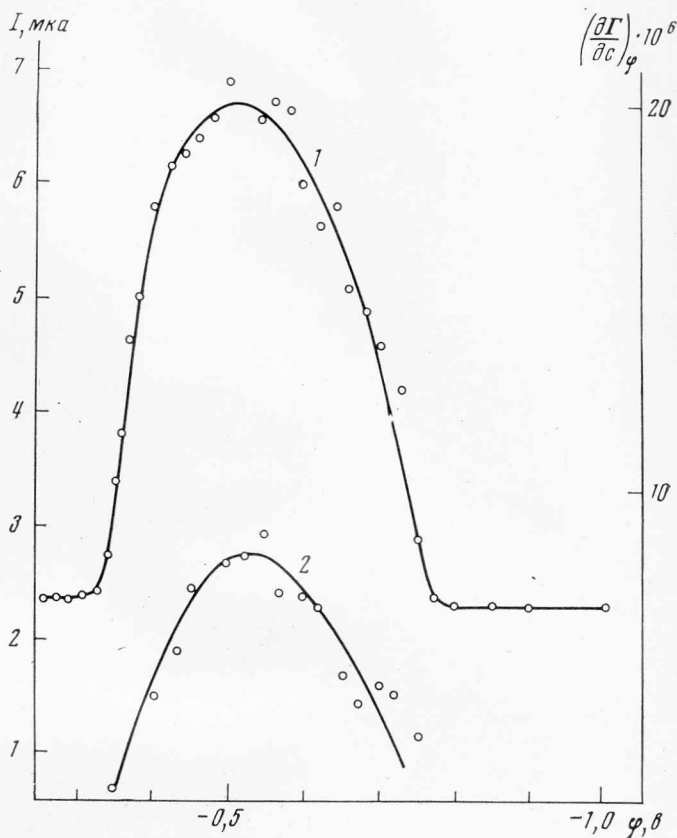


Рис. 3. Сопоставление  $\partial\Gamma/\partial c$ ,  $\varphi$  и  $I$ ,  $\varphi$ -кривых при концентрации адамantanола-1  $2 \cdot 10^{-5} M$ ; 1 —  $I$ ,  $\varphi$ -кривая в растворе  $10^{-3} N AgNO_3 + 1 M Na_2SO_4$  + адамantanол-1; 2 —  $\partial\Gamma/\partial c$ ,  $\varphi$ -кривая в  $1 M Na_2SO_4$  + адамantanол-1

Однако наблюдается и некоторое количественное различие между относительной высотой максимумов в обеих сериях кривых. А именно в области наиболее низких концентраций  $\partial\Gamma/\partial c$  растет с  $c$  медленнее, чем  $I$  (рис. 3). Напротив, при приближении к насыщению раствора AdOH наблюдается спад максимумов  $\partial\Gamma/\partial c$  более резко выраженный, чем спад максимальных значений  $I$ . Несмотря на эти расхождения, существование соответствия между возникновением максимумов третьего рода и потенциалом максимальной крутизны  $\Gamma$ ,  $c$ -зависимости в случае производных камфоры и адамantanола \* не вызывает сомнений.

\* Вопрос о том, можно ли распространить этот вывод на все случаи возникновения максимумов третьего рода, остается пока открытым. Так, некоторые предварительные результаты, полученные с растворами нонилового спирта, по-видимому, не укладываются в описанную здесь картину. В этом случае, однако, речь идет о слабо выраженных максимумах третьего рода, не идущих ни в какое сравнение с тем, что мы наблюдаем, например, в растворах AdOH.

Предложенное объяснение механизма возникновения полярографических максимумов третьего рода основано на представлении об ослаблении эффекта торможения жидкости на межфазной границе поверхностно-активным веществом при определенных степенях заполнения, соответствующих максимальным значениям функции  $\partial\Gamma/\partial c$ . При этом нами было сделано допущение о соизмеримости вкладов поверхностной диффузии

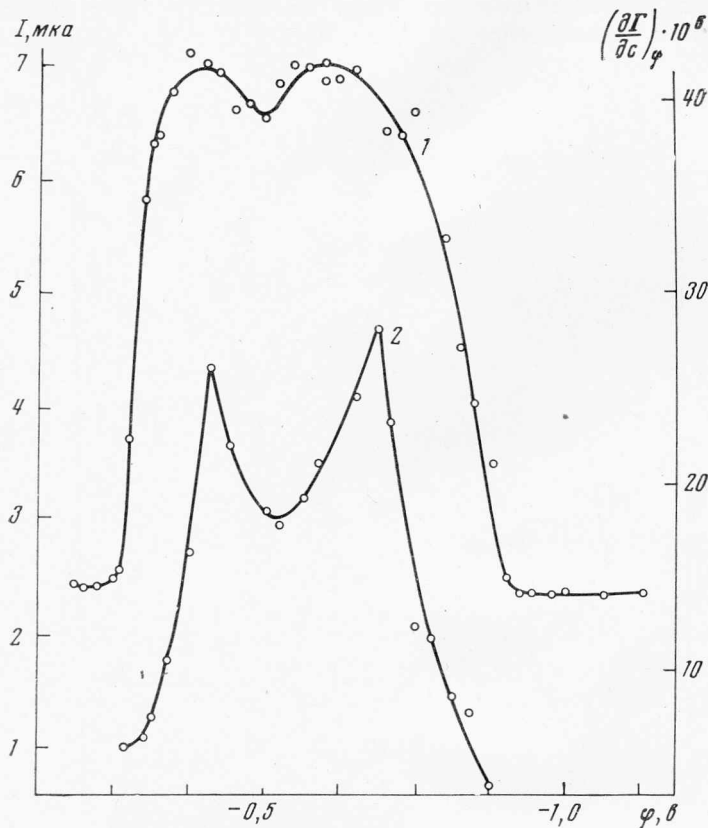


Рис. 4. Сопоставление  $\partial\Gamma/\partial c$ ,  $\varphi$ - и  $I$ ,  $\varphi$ -кривых при концентрации адамantanола-1  $2.5 \cdot 10^{-5} M$ : 1 —  $I$ ,  $\varphi$ -кривая в растворе  $10^{-3} N \text{ AgNO}_3 + 1 M \text{ Na}_2\text{SO}_4$  + адамantanол-1; 2 —  $\partial\Gamma/\partial c$ ,  $\varphi$ -кривая в  $1 M \text{ Na}_2\text{SO}_4$  + адамantanол-1

и поверхностной конвекции в общем балансе массы адсорбированного вещества. При более строгом подходе к анализу причин, которые вызывают полярографические максимумы третьего рода, следует исходить из полной системы уравнений и граничных условий, описывающих совместный перенос массы и количества движения вблизи границы раздела двух несмешивающихся жидкостей с учетом адсорбции поверхностно-активного вещества и концентрационной зависимости межфазного поверхностного натяжения.

В литературе имеется ряд работ, посвященных теоретическому исследованию влияния адсорбционных и диффузионных процессов на гидродинамическую устойчивость подвижных межфазных границ [19–24]. В этих работах, в частности в [19], установлено, что неустойчивость, обусловленная локальными изменениями межфазного поверхностного натяжения при массообмене, может возникать лишь при вполне определенном характере зависимости поверхностного натяжения  $\sigma$  от гиббсовской адсорбции  $\Gamma$ . Для случая адсорбции на границе раздела жидкость — газ в условиях, когда скорость доставки поверхностно-активного вещества на межфазную границу лимитируется конвективной диффузией из жидкой фазы, получены количественные соотношения, описывающие влияние гиббсовской адсорбции на устойчивость границы раздела по отношению к малым возмущениям, индуцированным неоднородностью поля концентраций адсорбированного вещества [22–24]. Согласно результатам, полу-

ченным в работах [22–24], поверхностная конвекция в системах жидкость – газ оказывает значительно более сильное выравнивающее воздействие на поле концентрации адсорбированного вещества, чем поверхностная диффузия. Очень важный вывод, с которым качественно согласуются наши результаты, сделан в работе [20], где показано существование критического значения величины  $(\partial \ln c / \partial \ln \Gamma)$ , разграничивающего области устойчивых и неустойчивых поверхностных гидродинамических потоков. Согласно результатам [20], межфазная поверхность гидродинамически устойчива, если в условиях адсорбционного равновесия при заданном режиме возмущенно-

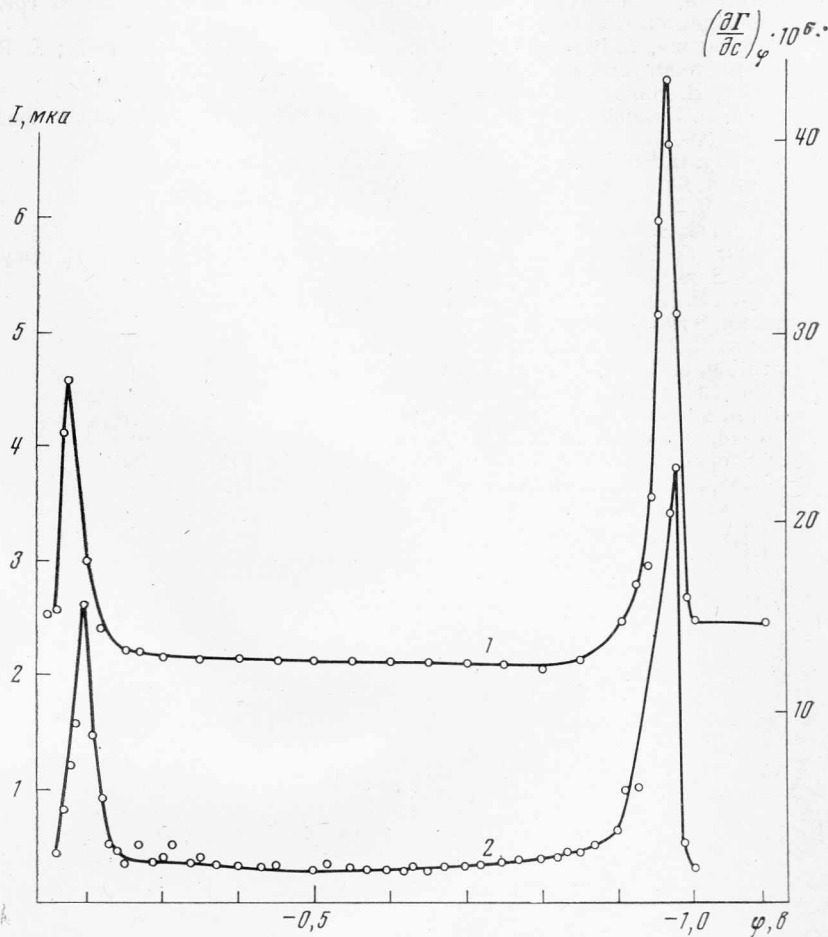


Рис. 5. Сопоставление  $\partial \Gamma / \partial c$ ,  $\phi$ - и  $I$ ,  $\phi$ -кривых при концентрации адамантанола-1  $8 \cdot 10^{-4} M$ : 1 –  $I$ ,  $\phi$ -кривая в растворе  $10^{-3} N AgNO_3 + 1 M NaSO_4$  + адамантанол-1; 2 –  $\partial \Gamma / \partial c$ ,  $\phi$ -кривая в  $1 M Na_2SO_4$  + адамантанол-1

го течения величина  $(\partial \ln c / \partial \ln \Gamma)$  превышает определенное значение. В случае S-образной изотермы адсорбции график зависимости  $(\partial \ln c / \partial \ln \Gamma)$  от  $\Gamma$  имеет вид кривой с минимумом. Поэтому межфазная граница должна быть устойчивой при  $\Gamma < \Gamma_1$  и  $\Gamma > \Gamma_2$  и неустойчивой в интервале  $\Gamma_1 \leq \Gamma \leq \Gamma_2$ , где  $\Gamma_1$  и  $\Gamma_2$  – точки пересечения  $(\partial \ln c / \partial \ln \Gamma)$ ,  $\Gamma$ -кривой с прямой  $(\partial \ln c / \partial \ln \Gamma) = (\partial \ln c / \partial \ln \Gamma)_{crit}$ .

Однако анализ влияния формы изотермы адсорбции на гидродинамику межфазных границ в системах жидкость – жидкость в литературе до сих пор отсутствует. По-видимому, такой анализ может дать количественное объяснение обсужденных выше закономерностей.

Поступила  
24 мая 1973 г.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. K. D. Doss, D. Venkatesan, Proc. Indian. Acad. Sci., **49**, 129 (1959).
2. А. Фрумкин, С. Сатьянараяна, Н. Николаева-Федорович, Изв. АН СССР, Отд. хим. наук, 1977 (1962).
3. В. Левич, А. Кузнецов, Докл. АН СССР, **146**, 145 (1962).

4. S. Sathyanarayana, J. Electroanalyt. Chem., **10**, 56 (1965); S. Sathyanarayana, K. Baikerikar, J. Electroanalyt. Chem., **21**, 449 (1969).
5. А. Фрумкин, Е. Стенина, Н. Федорович, Электрохимия, **6**, 1572 (1970); А. Фрумкин, Е. Стенина, Н. Федорович, Г. Петухова, В. Юсупова, Э. Шокова, Докл. АН СССР, **201**, 1406 (1971); Н. Николаева-Федорович, Е. Стенина, Г. Петухова, В. Юсупова, Э. Шокова, Электрохимия, **8**, 157 (1972).
6. A. Frumkin, E. Stenina, N. Nikolaeva-Fedorovich, G. Petuchova, V. Yusupova, Rev. Roumaine chim., **17**, 155 (1972).
7. Б. Б. Дамаскин, О. А. Петрий, В. В. Батраков, Адсорбция органических соединений на электродах, «Наука», М., 1968, гл. III, IV.
8. S. Sathyanarayana, K. Baikerikar, J. Electroanalyt. Chem., **21**, 449 (1969); K. Baikerikar, S. Sathyanarayana, J. Electroanalyt. Chem., **24**, 333 (1970).
9. Н. Березина, Н. Николаева-Федорович, Электрохимия, **3**, 3 (1967).
10. Т. Крюкова, Б. Кабанов, Ж. физ. химии, **13**, 1454 (1939); Т. Крюкова, Ж. физ. химии, **21**, 365 (1947).
11. M. Stackelberg, H. Fassbender, Z. Elektrochem., **62**, 834 (1958).
12. Т. Крюкова, А. Фрумкин, Ж. физ. химии, **23**, 1477 (1949).
13. А. Фрумкин, В. Левич, Ж. физ. химии, **21**, 1183 (1947).
14. В. Левич, Физико-химическая гидродинамика, изд. 2, Физматгиз, М., 1959.
15. А. Фрумкин, Е. Стенина, Н. Николаева-Федорович, Г. Петухова, В. Юсупова, Э. Шокова, Докл. АН СССР, **201**, 1406 (1971).
16. Г. Тедорадзе, Я. Золотовицкий, Электрохимия, **1**, 201 (1965).
17. Б. Дамаскин, Электрохимия, **1**, 255 (1965).
18. Б. Дамаскин, С. Дяткина, Электрохимия, **7**, 260 (1971).
19. C. V. Sternling, L. E. Scriven, A. I. Ch. E. Journal, **5**, 514 (1959).
20. S. Whitaker, Ind. Engng. Chem. Fundamentals, **3**, 132 (1964).
21. J. C. Berg, A. Acrivos, Chem. Engng Sci., **20**, 737 (1965).
22. P. L. T. Brian, A. I. Ch. E. Journal, **17**, 765 (1971).
23. P. L. T. Brian, K. A. Smith, A. I. Ch. E. Journal, **18**, 231 (1972).
24. P. L. T. Brian, J. R. Ross, A. I. Ch. E. Journal, **18**, 582 (1972).