

ПОЛЯРИЗАЦИЯ ПРИ ПЕРЕЗАРЯДКЕ ИОНОВ ТИТАНА

О. Есин¹

Перезарядка ионов в ряде случаев протекает, повидимому, путем непосредственного перехода электрона с электрода на адсорбированный ион или обратно. Экспериментальное обнаружение в этих процессах определенной формы зависимости поляризации (η) от плотности тока (i) может поэтому дать материал для проверки характерных особенностей электронного варианта теории замедленного разряда.

В предыдущей работе [1] было найдено, что при перезарядке ионов олова η связано с i уравнением:

$$\pm i = k_1 [\text{Sn}^{\dots\dots}] \left(1 \mp \frac{i}{i_n}\right) \exp\left\{\frac{\eta 2F}{\gamma_h RT}\right\} - k_2 [\text{Sn}^{\cdot\cdot}] \exp\left\{\frac{\eta 2F}{\gamma_n RT}\right\}. \quad (1)$$

На основании предположений, из которых оно может быть выведено, а также анализа других возможных объяснений, было сделано заключение, что наблюдаемая здесь поляризация является следствием замедленного разряда, осложненного недостаточной скоростью диссоциации комплексных анионов четырехвалентного олова и замедленной диффузией его „простых“ катионов.

Хотя эти измерения и подтвердили на частном примере олова существование замедленного разряда в процессах перезарядки ионов, однако, в силу указанных осложнений (очень малая величина предельной плотности тока i_n для замедленной диссоциации и диффузии), они не позволили проверить одно из интересных следствий [2] теории электронных переходов, а именно, наличие i_n для замедленного разряда при любых значениях коэффициента γ . Возможно, что это было вызвано слишком большим различием в величинах зарядов $\text{Sn}^{\dots\dots}$ и $\text{Sn}^{\cdot\cdot}$, которое привело к значительной разности между основным вакантным и основным занятым энергетическим уровнем электрона у адсорбированных ионов.

Исходя из этой гипотезы, казалось целесообразным исследовать зависимость η от i для такой пары ионов, различие зарядов которых не так резко выражено. При известных условиях (когда минимумы потенциальных кривых адсорбированных ионов находятся приблизительно на одинаковом расстоянии от металлической поверхности) здесь можно ожидать, что даже для сравнительно небольших η уравнение замедленного разряда примет форму, сходную с выражением для концентрационной поляризации [2].

Как показали Дитхельм и Фёрстер [3], катодное восстановление растворов сернокислых солей четырехвалентного титана сопровождается поляризацией, сильно зависящей от материала электрода (малое η для платинированной Pt и значительное для Pb и Cu), а в некоторых случаях от его предистории и времени (например, Pt; образование катодной пленки).

¹ Основные опыты данной работы были проведены совместно с лаборантом К. Н. Русановой, а ориентировочные со студентами А. П. Ходак и Е. А. Соловьевым.

Поскольку относительное изменение заряда при переходе Ti^{IV} в Ti^{III} меньше, чем при перезарядке ионов олова, а данные Дитхельма и Фёрстера позволяют предполагать здесь существование химической поляризации, представляло интерес выяснить характер зависимости η от i в этом случае, приняв меры, исключающие затруднения, связанные с образованием пленки на электроде.

Методика эксперимента

С целью устранить помехи, вызванные образованием пленки, был применен струйчатый ртутный катод. Близость равновесного потенциала перезарядки ионов титана к нормальному водородному предотвращала взаимодействие металлической ртути с электролитом. Конструкция аппарата и методика измерений были в основном те же, что и в предыдущих работах [4]. Поправка на омическое падение напряжения между концом гебера и струйчатым электродом вводилась на основании специальных измерений в данном электролизе зависимости η от i для разряда Na из $1N-NaOH$ и сопоставления удельных электропроводностей последнего и соответствующего раствора ионов титана. Рабочий объем электролизера составлял около 100 см^3 . Измерения производились при 25°C в электролитах с различным содержанием Ti^{IV} и Ti^{III} . Желаемое соотношение концентраций последних достигалось путем предварительного катодного восстановления исходного раствора четырехвалентного титана. Чтобы избежать взаимодействия кислорода воздуха с электролитом, последний покрывался во всех опытах слоем чистого толуола. Как показали параллельные опыты, присутствие его не сильно отражается на величине η , но делает более плавным ход кривых, особенно при больших i .

Обсуждение полученных результатов

Ветви катодной кривой. На рис. 1 в координатах $\eta/\lg i$ представлены изменения катодной (к) и анодной (а) поляризации с плотностью тока (опыт 1). При сопоставлении этих кривых, ход которых характерен

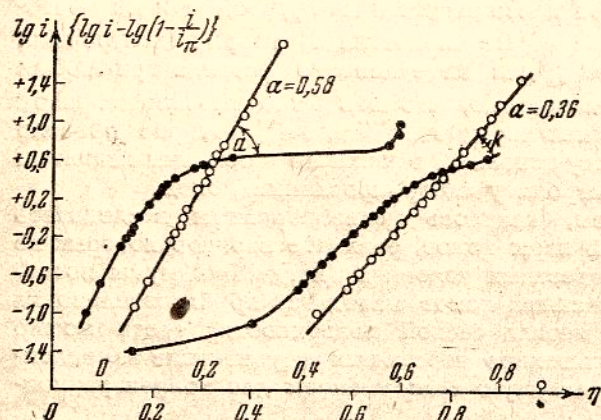


Рис. 1. Катодная и анодная поляризация для раствора с относительно небольшой концентрацией четырехвалентного титана (опыт 1)

и для других опытов с относительно малыми концентрациями Ti^{IV} , бросается в глаза следующая особенность. В то время как при увеличении анодной поляризации имеет место, начиная с малых токов, плавный рост $\lg i$, замедляющийся лишь с приближением к предельной ($i_{па}$), $\lg i$ при катодной поляризации изменяется сперва весьма медленно и только со значений η , близких к $-0,3$, $-0,4\text{ В}$, кривая становится подобной анодной. Аналогичная картина видна и на диаграмме Дитхельма и Фёрстера

(фиг. 7 оригинала) для медного и свинцового катодов. Здесь резкий подъем i также начинается с потенциала, примерно на $0,3-0,4\text{ В}$ более отрицательного, чем равновесный. Изложенное привело нас к заключению, что в области малых токов у катодной кривой существует

еще одна ветвь. Действительно, последняя ясно видна на рис. 2, иллюстрирующем результаты измерений с электролитами, содержащими большие концентрации Ti^{IV} (опыты 2 и 4).

Так как нормальный потенциал для $Ti^{IV} \rightleftharpoons Ti^{III}$ равен $-0,04$ V, а для $Ti^{III} \rightleftharpoons Ti^{II}$ составляет [5] $-0,37$ V, то естественно допустить, что первая ветвь кривой относится к восстановлению четырехвалентного титана до трехвалентного, а вторая ветвь — к восстановлению последнего до двухвалентного. В подтверждение такого предположения говорит следующее.

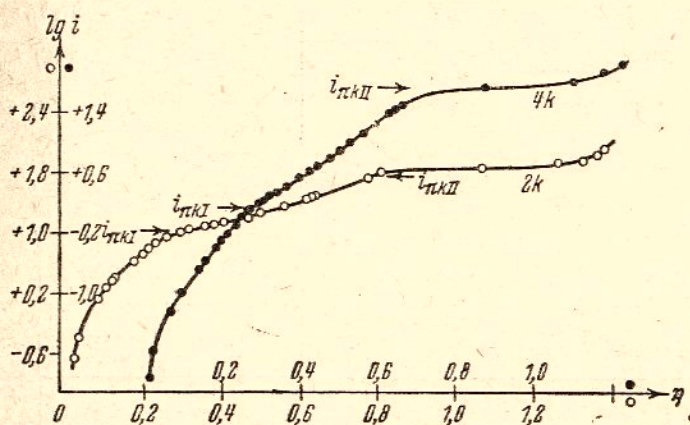


Рис. 2. Ветви катодной кривой (опыты 2 и 4)

С увеличением концентрации Ti^{IV} растет предельная плотность тока первой ветви ($i_{пкI}$), причем с известного содержания Ti^{IV} она становится настолько большой, что переход от одной ветви к другой теряет свой резко выраженный характер (рис. 2 и табл. 1). Далее, предельная плотность тока второй ветви ($i_{пкII}$), после которой наступает заметное выделение водорода, совпадает по величине с $i_{па}$ во всех случаях, когда первая ветвь лежит в области малых i , как, например, в опыте 1 ($i_{пкII} = 4,3$ mA, $i_{па} = 4,6$ mA). Другими словами, обе они определяются концентрацией Ti^{III} . Образующийся на второй ветви Ti^{II} взаимодействует в электролите с Ti^{III} , давая снова Ti^{III} . Тот факт, что при больших концентрациях Ti^{IV} (а следовательно, и больших $i_{пкI}$) $i_{пкII} > i_{па}$, объясняется тем, что первая ветвь кривой непрерывно поставляет в этом случае заметные количества Ti^{III} , сильно увеличивающие содержание последнего в электролите. Наконец, если, исходя из данных Боттса и Краускофа [6], принять нормальный потенциал для $Ti^{III} \rightleftharpoons Ti$ равным приблизительно $-0,2$ V, то пересчет по правилу Лютера дает значение нормального потенциала для $Ti^{III} \rightleftharpoons Ti^{II}$ $-0,2$ V, а для $Ti^{III} \rightleftharpoons Ti$ $-0,16$ V. Сопоставление этих потенциалов показывает, что из всех возможных катодных процессов (включая даже и $Ti^{II} \rightleftharpoons Ti$, для которого расчет дает $\epsilon_0 = -0,12$ V) в первую очередь должно протекать восстановление четырехвалентного титана до трехвалентного. Начиная приблизительно с $\eta = -0,2$ V, к нему присоединяются осаждение титана из Ti^{III} и Ti^{IV} и образование из последнего Ti^{II} .

В наших опытах, однако, большинство точек первой ветви лежало до $\eta = -0,2$ V, а дальнейшее увеличение i быстро приводило к предельной плотности тока и к $\eta = -0,4$. Поскольку, далее, в промытой катодной ртути не удалось обнаружить заметных количеств Ti , а обра-

Опыт 1				Опыт 2			
$0,08 M Ti^{IV}; 0,019 M Ti^{III};$ $2 N H_2SO_4; \epsilon_p = -0,01 V$ $i_{\text{ккII}} = 4,3; i_{\text{ка}} = 4,6$ $i_{\text{ккI}} = 0,05; R = 0,36$				$0,27 M Ti^{IV}; 0,015 M Ti^{III}$ $2 N H_2SO_4; \epsilon_p = -0,09 V$ $i_{\text{ккI}} = 10; i_{\text{ка}} = 2,8$ $i_{\text{ккII}} = 63; R = 3,6$			
Катодная		Анодная		Катодная		Анодная	
i	η	i	η	i	η	i	η
0,04	162	0,1	63	0,22	16	0,2	15
0,08	402	0,2	95	0,4	29	0,4	31
0,1	431	0,5	138	1,4	79	0,7	55
0,18	494	0,6	146	1,9	102	0,8	64
0,22	504	0,7	155	2,3	115	0,9	75
0,26	516	0,8	158	2,6	126	1,1	91
0,34	540	1,0	169	4,29	173	1,3	108
0,42	561	1,4	195	4,96	188	1,6	135
0,60	589	1,7	207	6,29	214	1,7	143
0,74	606	1,9	216	7,33	230	2,0	177
0,94	629	2,1	222	8,66	256	2,1	186
1,1	644	2,3	227	10,0	293	2,2	196
1,3	661	2,6	245	11,0	313	2,8	269
1,5	672	3,33	285	12,0	353	2,9	287
1,7	690	3,62	302	13,0	376	3,0	299
2,1	713	4,33	363	14,0	401	3,3	366
2,4	728	4,62	413	16,0	465	3,63	480
3,0	764	6,0	677	18,0	497	3,96	526
3,33	785	8,0	692	22,0	561	5,28	563
3,66	804	10,0	701	27,0	616		
4,0	845			29	632		
4,62	882			30	642		
				50	778		
				60	808		
				70	1068		
				80	1265		
				90	1329		
				100	1366		
				110	1380		

Примечание. i дано в мА; η — в мВ.

та 1

Опыт 3				Опыт 4			
0,21 M Ti ^{IV} ; 0,017 M Ti ^{III} ; 2 NH ₂ SO ₄ ; $\varepsilon_p = +0,095$ V $i_{\text{ккл}} = 7,5$; $i_{\text{на}} = 3,4$ $i_{\text{ккII}} = 56$; $R = 0,36$				(другой экземпляр аппарата) 0,17 M Ti ^{IV} ; 0,03 M Ti ^{III} ; 2 NH ₂ SO ₄ ; $\varepsilon_p = -0,003$ V $i_{\text{ккл}} = 1,4$; $i_{\text{на}} = 6,5$ $i_{\text{ккII}} = 50$; $R = 0,38$			
Катодная		Анодная		Катодная		Анодная	
i	η	i	η	i	η	i	η
0,5	35	0,4	31	0,008	10	0,1	146
0,6	41	0,5	39	0,018	25	0,2	192
0,8	53	0,6	47	0,058	70	0,4	231
1,4	83	0,7	59	0,1	96	0,6	260
1,68	100	1,0	84	0,2	141	1,1	298
2,1	118	1,2	102	0,26	157	1,2	312
2,3	125	1,8	151	0,4	186	1,4	319
2,5	135	2,0	172	0,5	198	2,0	338
2,7	143	2,2	187	0,6	212	2,6	375
3,0	153	2,4	210	0,8	239	3,0	390
3,33	163	2,8	253	1,0	251	4,33	441
4,0	188	2,9	267	1,2	264	6,0	519
5,33	221	3,0	285	1,3	273	6,6	546
7,33	278	4,33	559	1,5	292	7,3	577
8,0	307	4,66	576	1,7	306	8,0	701
9,33	352	5,33	588	1,9	322	9,3	715
11,0	415	6,0	595	2,1	339	10	722
13,0	455			2,6	364		
16,0	505			3,33	395		
20	545			4,0	423		
26	608			4,66	445		
30	641			6,0	478		
50	763			7,7	503		
60	846			9,7	529		
80	1178			13,0	563		
				17,0	592		
				23	627		
				26	644		
				30	666		
				50	875		
				60	1106		
				80	1179		
				100	1230		

зование Ti^{II} из Ti^{IV} изменяет концентрацию Ti^{IV} так же, как и процесс $Ti^{IV} + \theta \rightarrow Ti^{III}$ (вследствие реакции между Ti^{IV} и Ti^{II} в электролите), можно с известным приближением считать и остальные точки первой ветви или во всяком случае величину $i_{пкI}$ достаточно близкой к значениям, соответствующим собственно процессу перехода Ti^{IV} в Ti^{III} .

Зависимость перенапряжения от плотности тока. Пересчеты опытных данных показали, что связь η с i удовлетворительно охватывается следующими уравнениями: для катодной поляризации

$$\eta_k = a - b \lg i - b \lg \left[\left(1 - \frac{i}{i_{пкI}} \right) - \left(1 + \frac{i}{i_{пкI}} \right) \cdot 10^{\eta_k/0,06} \right] \quad (2)$$

и для анодной

$$\eta_a = a + b \lg i - b \lg \left[\left(1 - \frac{i}{i_{пкI}} \right) - \left(1 + \frac{i}{i_{пкI}} \right) 10^{-\eta_a/0,06} \right]. \quad (3)$$

Результаты графической проверки этих зависимостей для первых катодных ветвей и для анодных кривых опытов 2, 3 и 4 даны на рис. 3. Как видно из последнего, экспериментальные точки лежат в координатах η/φ , где

$$\varphi_{k,a} = \mp \lg i \pm \lg \left[\left(1 - \frac{i}{i_{пкI, a}} \right) - \left(1 + \frac{i}{i_{пкI, a}} \right) 10^{\pm \eta_{k,a}/0,06} \right]$$

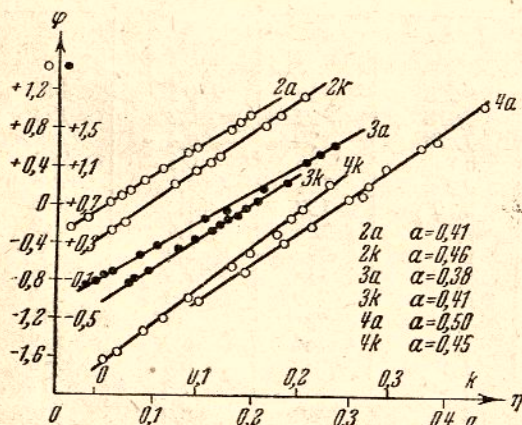


Рис. 3. Графическая проверка уравнения (4)

тов с электролитами, содержащими небольшие, но различные концентрации Ti^{IV} и Ti^{III} . Так как в наших опытах величина $i_{пкI}$ для процесса $Ti^{IV} + \theta \rightarrow Ti^{III}$ не была определена, то графическая проверка уравнения (2) для этой ветви (2-й катодной) производилась в координатах:

$$\eta_k \left[\lg(i - i_{пкI}) - \lg \left(1 - \frac{i - i_{пкI}}{i_{пкI} - i_{пкI}} \right) \right],$$

что вполне допустимо, так как, начиная с достаточно отрицательных $\eta_{кII}$, членом, содержащим $i_{пкI}$, можно пренебречь. Во всех изученных нами случаях угловые коэффициенты этих прямых давали значения $\frac{1}{\gamma_{кII}}$, близкие к 0,4. Уравнения (2) и (3) легко получить из (1), если в последнем учесть изменение концентрации иона низшей валентности в приэлектродном слое с i , т. е.

$$\pm i = k_1 c_n^0 \left(1 + \frac{i}{i_{пкI}} \right) \exp \left\{ \frac{-\eta F}{\gamma_{кI} RT} \right\} - k_2 c_n^0 \left(1 + \frac{i}{i_{пкI}} \right) \exp \left\{ \frac{\eta F}{\gamma_{аI} RT} \right\}. \quad (4)$$

на прямых линиях в соответствии с формой уравнений (2) и (3). Положив

$$b = \frac{\gamma RT}{0,4343 F},$$

находим по тангенсам наклона прямых, что $\frac{1}{\gamma_{кI}}$ и $\frac{1}{\gamma_{аI}}$ колеблются в интервале 0,4—0,5. Что касается второй ветви катодной кривой, то она также находится в согласии с уравнением (2), как это видно из прямой (к) рис. 1. Это обстоятельство было подтверждено и рядом других опы-

Последнее, так же как и в случае олова, может быть выведено, исходя из предположения, что перезарядка ионов титана сопровождается замедленным разрядом, осложненным либо только малой скоростью диффузии, либо замедленной диссоциацией комплексных ионов титана и недостаточной диффузией „простых“ ионов одновременно.

Для выяснения вопроса о том, имеет ли место при перезарядке ионов титана замедленная диссоциация, целесообразно сравнить наблюдаемые здесь предельные плотности тока с теми, которые были найдены на струйчатом ртутном электроде как для процессов, сопровождающихся только концентрационной поляризацией (разряд Sn^{2+} до Sn из сернокислых растворов), так и резко выраженной замедленной диссоциацией (катодный процесс перезарядки ионов олова). При разряде ионов Sn^{2+} до Sn предельная плотность тока для раствора $0,25\text{ M SnSO}_4$, $0,7\text{ N H}_2\text{SO}_4$ равна¹ 400—500 мА, а при добавке клея 80—100 мА. Напротив, для катодного процесса перезарядки ионов олова из насыщенного раствора SnCl_4 (около $1,5\text{ M}$) она составляет [1] 1,1 мА. Сопоставляя эти величины со значениями $i_{\text{пл}}$ и $i_{\text{па}}$ (табл. 2) и предполагая, что рабочая поверхность струйки ртути была приблизительно одинаковой во всех опытах, видим, что предельные плотности тока для перезарядки ионов титана лежат между этими двумя крайними случаями. При этом значения $i_{\text{па}}$ ближе к случаю чисто концентрационной поляризации, чем $i_{\text{пл}}$; последние, однако, еще далеки до $i_{\text{п}}$ для резко выраженной замедленной диссоциации.

Таблица 2

Состав электролита	$i_{\text{п}}$ мА			
	экспериментальные данные		в пересчете на 0,25 M раствор	
	катодная	анодная	катодная	анодная
1) 0,25 M SnSO_4 ; 0,7 N H_2SO_4 :				
а) без клея	400—500	—	400—500	—
б) с клеем	80—100	—	80—100	—
2) 0,27 M Ti^{IV} ; 0,015 M Ti^{III} ; 2 N H_2SO_4 . .	10	2,8	9,3	48
3) 0,21 M Ti^{IV} ; 0,017 M Ti^{III} ; 2 N H_2SO_4 . .	7,5	3,4	9,0	50
4) 0,17 M Ti^{IV} ; 0,03 M Ti^{III} ; 2 N H_2SO_4 . .	1,4	6,5	2,1	52
5) 0,08 M Ti^{IV} ; 0,019 M Ti^{III} ; 2 N H_2SO_4 . .	0,05	4,6	0,15	59
6) 1,5 M SnCl_4 ; 0,1 N SnCl_2 , подкисленный	1,1	—	0,2	—

Изложенное позволяет предположить существование в сернокислом растворе достаточно устойчивого комплексного иона четырехвалентного титана, прочность которого меньше, чем аниона четырехвалентного олова. Наличие такого комплекса [7] подтверждается также и тем, что $i_{\text{пл}}$ резко падает с уменьшением содержания Ti^{IV} при постоянной кислотности (табл. 2), а также (как показали специально поставленные опыты) при увеличении концентрации H_2SO_4 (до 4 N) и неизменной Ti^{IV} . Что касается комплексного иона трехвалентного титана, то говорить о его существовании на основании только вышеприведенных данных с уверенностью нельзя. Во всяком случае, он менее прочен.

¹ По данным дипломной работы В. Сотниковой, проведенной в нашей лаборатории; см. также М. Лошкарёв, О. Есин и В. Сотникова, Журнал общ. химии, 9, 1412, 1939.

Таким образом перезарядка ионов титана в сернокислых растворах сопровождается замедленным разрядом, осложненным, повидимому, недостаточной скоростью диссоциации комплексного иона и малой скоростью диффузии „простых“ ионов. Роль замедленной диссоциации здесь, однако, меньше, чем в случае перезарядки ионов олова в растворах хлоридов, катодная предельная плотность тока больше и, следовательно, имеются известные шансы выявить i_n для замедленного разряда.

Электролитический ток насыщения. Полученные экспериментальные данные можно интерпретировать и иначе. Из теории электронных переходов следует [2], что, начиная с известной величины перенапряжения, обычная форма уравнения замедленного разряда переходит в выражение, тождественное по виду с формулой концентрационной поляризации. Входящая в это выражение предельная плотность тока может быть названа по аналогии с термоионной эмиссией электролитическим током насыщения (i_n). То обстоятельство, что результаты измерений удовлетворяют уравнению (4), можно трактовать с этой точки зрения следующим образом. При плотностях тока, далеких от i_n , перенапряжение подчиняется обычной форме уравнения замедленного разряда:

$$\eta = a - b \lg i,$$

а величина $\lg \left(1 - \frac{i}{i_n}\right)$ в уравнении отсутствует, что не противоречит опытным данным, так как для таких i она вообще не играет существенной роли. Обратно, для i , близких к i_n , уравнение переходит в другое, а именно:

$$\eta = b \lg \left(1 - \frac{i}{i_n}\right),$$

которое также должно отвечать опытным данным, так как здесь уже $\lg \left(1 - \frac{i}{i_n}\right)$ имеет основное значение, а $\lg i$ второстепенное. Иными словами, результаты измерений могут быть охвачены уравнением замедленного разряда, изменяющим свою форму с известного значения η , а наблюдаемая предельная плотность тока представляет собой электролитический ток насыщения.

Этому заключению противоречит, однако, значение коэффициента b , которое остается равным приблизительно 0,12 даже и в той области, где влияние $\lg \left(1 - \frac{i}{i_n}\right)$ достаточно велико, в то время как по теории электронных переходов оно (b) должно было бы приближаться [2] к 0,06 (т. е. к $\frac{RT}{0,4343F}$). Если далее принять, что на ряду с замедленным разрядом имеет место замедленная диссоциация и диффузия (что, повидимому, не слишком расходится с действительностью, по крайней мере для ионов четырехвалентного титана), то входящая в уравнение $\eta(i) = 0$ величина i_n должна быть связана (для больших η) с предельными токами отдельных стадий следующим выражением [1, 2]:

$$\frac{1}{i_n'} = \frac{1}{i_n} + \frac{1}{i_{ns} + i_{nd}}.$$

Другими словами, для сравнимых i_n и $(i_{ns} + i_{nd})$ величина i_n' будет меньше каждой из них и, следовательно, меньше предельной плотности тока, наблюдаемой на опыте (т. е. какой-либо одной из них), что приведет

к уменьшению коэффициента b (или увеличению $\frac{1}{\gamma}$). Однако даже в лучшем случае, когда

$$i_n = (i_{ик} + i_{ид}),$$

т. е. когда i_n' в два раза меньше экспериментальной i_n , b меняется не слишком сильно, если оставить в стороне точки, очень близкие к фактической предельной плотности тока, пересчет которых вряд ли целесообразен, в силу меньшей точности измерений η в этих областях i . Таким образом наблюдаемое на опыте значение i_n , вероятно, меньше, чем i_n' , и определяется скоростью диффузии и диссоциации ионов так же, как и в процессе перезарядки ионов олова.

Необходимо, однако, отметить, что в опытах, где предельная плотность тока для первой ветви катодной кривой резко выражена, сумма коэффициентов $\frac{1}{\gamma_{к1}}$ и $\frac{1}{a}$ заметно отличается от 1 (см., например, рис. 3).

Она становится равной ей, если в уравнение (4) подставить несколько меньшую (раза в 1,5) величину $i_{ик1}$, чем экспериментальная. Возможно, что это объясняется¹ тем, что при перезарядке ионов титана $Ti^{IV} + \rightarrow + \theta \rightarrow Ti^{III}$ i_n не слишком велико по сравнению с $(i_{ик} + i_{ид})$.

Выводы

1. Проведены измерения катодной и анодной поляризации для процесса перезарядки ионов титана в сернокислых растворах на струйчатом ртутном электроде.

2. Установлено, что при известных условиях катодная кривая имеет две ясно выраженные ветви, относящиеся в основном к процессам восстановления четырехвалентного титана до трехвалентного и восстановления последнего до двухвалентного.

3. Анализ полученных данных показал, что оба эти процесса, аналогично перезарядке ионов олова, сопровождаются замедленным разрядом, осложненным недостаточной скоростью диффузии ионов и замедленной диссоциацией по крайней мере комплексного иона четырехвалентного титана. Последняя играет здесь, однако, меньшую роль, чем в случае олова.

4. Высказано предположение, что существование электролитического тока насыщения сказывается на форме зависимости η от i для перезарядки ионов титана, хотя величина его остается и в этом случае больше, чем наблюдаемая на опыте предельная плотность тока.

Свердловск

Уральский индустриальный институт
Лаборатория теоретической электрохимии

Поступило в редакцию
20 марта 1940 г.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. О. Есин и М. Лошкарёв, Журнал физич. химии, **13**, 794, 1939; Acta Physicochimica URSS, **10**, 513, 1939.
2. О. Есин, Журнал физич. химии, **14**, 717, 1940.
3. B. Diethelm, F. Foerster, Z. physik. Chem., **62**, 129, 1908.
4. См., например, О. Есин, М. Лошкарёв и К. Софийский, Журнал физич. химии, **10**, 132, 1937; Acta Physicochimica URSS, **7**, 433, 1937.
5. G. Forbers, T. Hall, J. Am. Chem. Soc., **46**, 385, 1924.
6. E. Botts, Krauskopf, J. Phys. Chem., **31**, 1404, 1927.
7. См., например, R. Abegg, Handbuch anorg. Chem., III, 2, Leipzig, SS. 417, 426, 444, 1909.

¹ Повышение экспериментальной предельной плотности тока за счет других возможных электродных процессов (например, за счет $Ti^{IV} \rightarrow Ti$) вряд ли могло быть настолько большим (см. раздел о катодных ветвях).