ПРЕДЕЛЬНЫЙ ТОК, КОНЦЕНТРАЦИОННАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ И КОЭФФИЦИЕНТЫ ДИФФУЗИИ

Ю. Г. Сивер и Б. Н. Кабанов

Теория диффузии в размешиваемом растворе, развитая Левичем [1], дает следующее выражение для предельной плотности тока на вращающемся дисковом электроде*

$$i_{пр} = \left(1 + \frac{z_1}{z_2}\right) D_1 nF \frac{C_1}{1{,}61 \cdot D^{1/3} \nu^{1/6} \omega^{-1/2}}. \qquad (1)$$

В том случае, когда диффундирующая частица не несет заряда или если диффундирует ион, но этот ион находится в растворе в присутствии избытка одноименных ионов, то уравнение принимает следующий вид**

$$i_{пр} = D_1 nF \frac{C_1}{1{,}61 \cdot D_1^{1/3} \nu^{1/6} \omega^{-1/2}}, \qquad (2)$$

где n—число электронов, участвующих в электрохимической реакции, F—число Фарадея, ν — кинематическая вязкость жидкости (для воды при 20° С принимаем равной 10^{-2} см^2/сек), ω — угловая скорость вращения, равная $2\pi m$, где m—число оборотов дискового электрода в секунду, C_1—концентрация диффундирующих ионов в середине раствора в молях на см^3, D_1— коэффициент диффузии этих ионов, D — эффективный коэффициент диффузии электролита, z_1 и z_2— валентности обоих ионов.

В предыдущей работе [2] мы показали, что сделанное на основании этой теории вычисление абсолютных значений предельной плотности тока дает результаты, которые хорошо согласуются с нашими опытными данными. Также хорошо согласуется с теорией Левича найденная нами пропорциональность между силой предельного тока и скоростью вращения электрода в степени $^1/_2$. Объектом нашего исследования была реакция катодного восстановления растворенного кислорода.

В настоящей работе производится дальнейшая проверка уравнения Левича для предельного тока на вращающемся дисковом электроде. Особый интерес в этом отношении представляет зависимость предельного тока от коэффициента диффузии, которая различна в разных теориях. Как легко видеть из уравнения (2), теория Левича требует, чтобы величина предельного тока была пропорциональна коэффициенту диффузии в степени $^2/_3$. В отличие от этого по теории Нернста величина предельного тока должна быть пропорциональна коэффициенту диффузии в первой степени. Это характерное отличие теории Левича от теории Нернста является следствием того, что согласно Левичу толщина диффузионного слоя зависит от коэффициента диффузии:

$$\delta = 1{,}61 \cdot D_1^{1/3} \nu^{1/6} \omega^{-1/2}, \qquad (3)$$

тогда как по Нернсту δ не зависит от D_1.

---

* В соответствующей формуле, приведенной в статье Левича [1], имеются опечатки, которые здесь исправлены.

** В нашей предыдущей работе в формуле (2) во время печатания выпали некоторые цифры в показателях степени.

Так как в литературе нет данных, которые можно было бы в этом случае использовать для количественного расчета, мы произвели соответствующие измерения.

Зависимость величины предельного тока от коэффициента диффузии

С целью исследования зависимости предельного тока от коэффициента диффузии мы измеряли величину предельного тока по иону водорода и сопоставляли ее с величиной предельного тока по кислороду.

Диффузия ионов водорода была избрана нами в качестве объекта для проверки по двум причинам. Во-первых, коэффициент диффузии ионов водорода сильно отличается от коэффициента диффузии исследованного нами раньше растворенного кислорода; это дало возможность проверить зависимость более точно. Во-вторых, представлялось целесообразным проверить справедливость теории Левича не только для случая диффузии нейтральных частиц, как это имело место в предыдущей работе, но и для случая диффузии ионов.

Опыты производились на медном амальгамированном электроде. Электролитом служила $2 \cdot 10^{-3}$ N соляная кислота с добавкой хлористого калия, концентрация которого равнялась 0,1 N. Сосуд имел емкость 3 л. Электродом сравнения служил каломельный полуэлемент. Скорость вращения медного электрода изменялась от 1,5 до 12 об/сек. Измерения производились при 18° С. Остальные условия опытов были такие же, как в предыдущей работе [2].

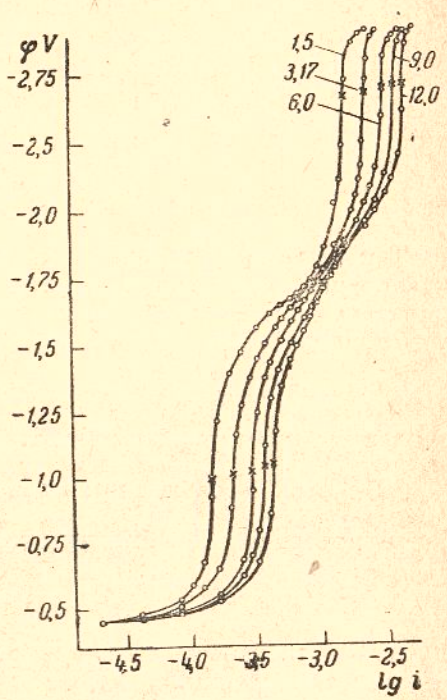

Рис. 1. Поляризационные кривые катодного восстановления кислорода и разряда ионов водорода в растворе $2 \cdot 10^{-3}$ N HCl + 0,1 N KCl

Полученные поляризационные кривые приведены на рис. 1. Эти кривые были сняты при атмосферном давлении 754 мм Hg. Поскольку растворенный кислород не удалялся предварительно из электролита, на поляризационных кривых получились две волны. Первая (нижняя) волна соответствует реакции восстановления кислорода до перекиси водорода, вторая — реакции разряда ионов водорода. Промежуточная волна, соот-

Таблица 1

m об/сек	$i^{H^+}_{пр}$ А/см² Эксперим. × 10^5	$i^{O_2}_{пр}$ А/см² Эксперим. × 10^5	$K \cdot i^{O_2}_{пр}$	$\frac{D^{H^+}}{D^{O_2}}$	$\frac{i^{H^+}_{пр}}{K \cdot i^{O_2}_{пр}}$	$\left(\frac{D^{H^+}}{D^{O_2}}\right)$
1	2	3	4	5	6	7
1,5	140,7	14,46	55,6		2,52	
3,17	201,0	20,98	81,2		2,48	
6,0	273,4	29,14	112,0	3,76	2,44	2·42
9,0	340,7	35,76	137,7		2,47	
12,0	386,9	41,91	161,3		2,39	

ветствующая реакции восстановления кислорода до воды, почти незаметна.

Результаты расчетов, произведенных на основании этих кривых, приведены в табл. 1. В третьем столбце табл. 1 приведены величины предельного тока по кислороду $i_{пр}^{O_2}$, соответствующие точкам перегиба первой волны. Величины предельного тока по иону водорода $i_{пр}^{H^+}$, определенные по точкам перегиба второй (верхней) волны, приведены во втором столбце этой же таблицы.

В соответствии с уравнением (2) при постоянных скоростях вращения электрода и вязкости жидкости должно иметь место следующее соотношение:

$$\left(\frac{D^{H^+}}{D^{O_2}}\right)^{2/3} = \frac{i_{пр}^{H^+}}{i_{пр}^{O_2}} \cdot \frac{C_{O_2}}{C_{H^+}} \cdot \frac{n_{O_2}}{n_{H^+}}; \quad \left(\frac{D^{H^+}}{D^{O_2}}\right)^{2/3} = \frac{i_{пр}^{H^+}}{i_{пр}^{O_2}} \cdot \frac{2 \cdot 6 \cdot 10^{-7} \cdot 2}{2 \cdot 10^{-6} \cdot 1} =$$

$$= \frac{i_{пр}^{H^+}}{3{,}85\, i_{пр}^{O_2}}; \quad \left(\frac{D^{H^+}}{D^{O_2}}\right)^{2/3} = \frac{i_{пр}^{H^+}}{K \cdot i_{пр}^{O_2}}.$$

Так как ион водорода участвует также и в реакции восстановления кислорода, то для получения значения предельного тока второй реакции вычитать величину предельного тока первой реакции из значения предельного тока верхней волны в данном случае не надо.

Величины $\frac{i_{пр}^{O_2} C_{H^+} n_{H^+}}{C_{O_2} n_{O_2}}$, обозначенные через $K \cdot i_{пр}^{O_2}$ и равные $3{,}85\, i_{пр}^{O_2}$, приведены в 4-м столбце табл. 1.

В 5-м столбце табл. 1 приведено значение $\frac{D^{H^+}}{D^{O_2}}$. Коэффициент диффузии ионов водорода D^{H^+} был вычислен при помощи следующей формулы:

$$D = \frac{RT}{zF} u, \text{ при } 20^\circ \; D^{H^+} = 2{,}52 \cdot 10^{-2} u. \qquad (4)$$

Здесь z — валентность иона, u — абсолютная подвижность иона при бесконечном разбавлении.

Вычисления производились на основании величины подвижности, взятой из работы Лонгсворта [3]. Согласно этим наиболее точным данным подвижность uF иона водорода в бесконечно разбавленном растворе соляной кислоты в присутствии 0,1 N хлористого калия при 25° С равна: $uF = 314\ \Omega^{-1}\,см^2$. Для наших опытов, которые производились при 18° С, $uF = 285\ \Omega^{-1}см^2$ *. Поэтому для D^{H^+} в соответствии с формулой (4) получаем:

$$D^{H^+} = 2{,}60 \cdot 285 \cdot 10^{-7} = 7{,}41 \cdot 10^{-5}\ см^2/сек.$$

Коэффициент диффузии растворенного кислорода в 0,1 N растворе КС. при 18° С принят равным $1{,}97 \cdot 10^{-5}$ см²/сек. В результате, для $\frac{D^{H^+}}{D^{O_2}}$ получаем $\frac{D^{H^+}}{D^{O_2}} = \frac{7{,}41 \cdot 10^{-5}}{1{,}97 \cdot 10^{-5}} = 3{,}76$ и $\left(\frac{D^{H^+}}{D^{O_2}}\right)^{2/3} = 2{,}42$.

---

* Точнее было бы брать подвижность не при бесконечном разбавлении, а при концентрации, промежуточной между концентрацией в объеме раствора и концентрацией при бесконечном разбавлении. Однако, так как концентрация кислоты равна всего лишь $2 \cdot 10^{-3}\ N$, различие в значениях подвижности в данном случае не существенно.

Как видно из табл. 1, значения $\frac{i_{пр}^{H^+}}{K \cdot i_{пр}^{O_2}}$, в полном согласии с теорией Левича, лежат очень близко к значению $\left(\frac{D^{H^+}}{D^{O_2}}\right)^{2/3}$, а не к значению $\frac{D^{H^+}}{D^{O_2}}$, как это имело бы место в случае правильности теории Нернста.

Таблица 2

m об/сек	δ экспер. $\times 10^3$	δ теорет. $\times 10^3$
1,5	10,16	10,31
3,17	7,15	7,11
6,0	5,24	5,16
9,0	4,20	4,22
12,0	3,71	3,67

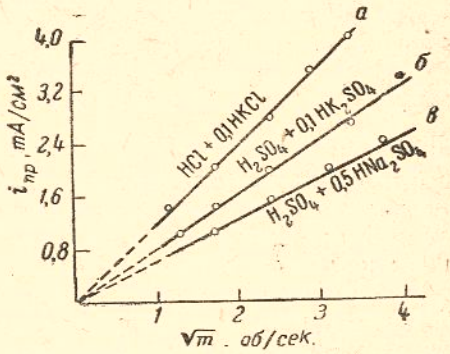

Рис. 2. Зависимость величины предельного тока разряда ионов водорода от корня квадратного из скорости вращения электрода

В 3-м столбце табл. 2 приведены значения толщины диффузионного слоя δ для случая диффузии ионов водорода, рассчитанные по уравнению (3). Во втором столбце этой же таблицы даны значения δ, найденные экспериментально. Из табл. 2 видно, что экспериментальные значения довольно близки к вычисленным теоретически.

Интересно сопоставить величины δ для случая диффузии иона водорода с соответствующими значениями для случая диффузии кислорода. Так, вычисленная по уравнению (3) толщина диффузионного слоя для ионов H^+ при скорости вращения электрода 6 об/сек равна $5{,}16 \cdot 10^{-3}$ см. Для этой же скорости вращения в случае диффузии растворенного кислорода δ равна $3{,}3 \cdot 10^{-3}$ см. Таким образом, для диффузии кислорода δ примерно в полтора раза меньше, чем для диффузии ионов H^+. Это соотношение сохраняется при различных скоростях вращения электрода.

Величины предельного тока по иону водорода, соответствующие кривым рис. 1, в зависимости от корня квадратного из числа оборотов электрода в секунду приведены на рис. 2 (кривая *а*). Экспериментальные значения отмечены кружками, вычисленные теоретически — прямой линией. Из рисунка видно, что требуемая теорией зависимость между величиной предельного тока и скоростью вращения электрода хорошо выполняется на опыте.

Таким образом, проверка теории Левича с точки зрения определения наиболее характерной величины — коэффициента диффузии — приводит к заключению о безупречности теории. Это дает возможность применять метод вращающегося дискового электрода для практического использования в разных целях, в частности для определения коэффициентов диффузии.

Определение коэффициентов диффузии

Точных и вместе с тем удобных методов прямого экспериментального определения коэффициентов диффузии пока не существует. Поэтому в случае ионов коэффициенты диффузии вычисляются обычно с помощью формулы (4). Точность вычисленного значения коэффициента диффузии будет, таким образом, целиком зависеть от той точности, с которой определена величина подвижности. Поскольку в большинстве практически встречающихся случаев в электролите содержится избыток посторонних солей,

в формулу (4) необходимо подставлять значение подвижности для данного состава раствора. Однако точное определение подвижности ионов как функции состава раствора оказывается задачей весьма затруднительной, так как требует постановки комбинированных опытов по измерению электропроводности и чисел переноса. Удовлетворительной же теории, позволяющей количественно учесть влияние добавок солей, еще не создано. Теория, развитая Бенневитцем, Вагнером и Кюхлером [4], как показали опыты Лонгсворта, подтверждается на опыте лишь качественно. Так, например, согласно этой теории подвижность иона водорода в растворе: бесконечно разбавленная HCl + 0,1 *N* KCl должна быть меньше, чем в 0,1 *N* растворе соляной кислоты, на $24{,}79\frac{\Omega^{-1}\,см^2}{экв}$. Опыты же Лонгсворта показывают уменьшение подвижности лишь на $10{,}96\,\frac{\Omega^{-1}\,см^2}{экв}$. Таким образом, пользование формулой (4) оказывается не всегда возможным, поэтому создание точного и удобного метода определения коэффициента диффузии представляет несомненный интерес.

Так как наши экспериментальные данные подтвердили правильность формулы Левича для случая вращающегося дискового электрода, то разработанной методикой можно воспользоваться для определения коэффициентов диффузии. Можно показать, что точность этого метода будет выше чем аналогичного, получившего в последнее время широкое распространение полярографического метода. В самом деле, коэффициент диффузии, вычисляемый в полярографии при помощи уравнения Ильковича, определяется следующим выражением:

$$D_1 = 2{,}56\,\frac{i_{пр}^2}{\left(n\cdot F\cdot C_1\cdot m^{2/3}\,t^{1/6}\right)^2}, \qquad (5)$$

где m — масса ртути, вытекающей в одну секунду, t — период капания.

В соответствии с формулой (2), даваемой теорией Левича, коэффициент диффузии равен:

$$D_1 = 2{,}06\,\frac{i_{пр}^{2/3}}{\left(n\cdot F\cdot C_1\,\omega^{1/2}\,\nu^{-1/6}\right)^{2/3}}. \qquad (6)$$

Ошибка в экспериментальном определении величины предельного тока в случае пользования формулой (6) скажется на точности величины D_1 в меньшей степени, чем в случае вычисления по уравнению (5). Так как в полярографических измерениях ошибка в значении предельного тока достигает обычно 3—4%, то ошибка в значении коэффициента диффузии будет величиной порядка 6—8%. В наших опытах на медном амальгамированном электроде значения предельного тока, найденные экспериментально, отличаются от теоретических лишь на 2—3%. Следовательно, коэффициент диффузии, вычисленный по формуле (6), будет определен с точностью 3—4%.

В качестве примера применения нашей методики мы произвели определение коэффициентов диффузии иона водорода в растворах

а) $10^{-3}\,M\,H_2SO_4 + 0{,}05\,M\,K_2SO_4$,

б) $10^{-3}\,M\,H_2SO_4 + 0{,}25\,M\,Na_2SO_4$.

Для этих составов электролита соответствующих значений коэффициентов диффузии мы в литературе не нашли.

Для определения величин предельного тока нами были сняты поляризационные кривые на медном амальгамированном электроде в интервале

скоростей вращения от 1,5 до 18 об/сек. Полученные кривые изображены на рис. 3 и 4. Кривые рис. 3 относятся к раствору с добавкой 0,05 M K_2SO_4, кривые рис. 4 — к раствору с добавкой 0,25 M Na_2SO_4.

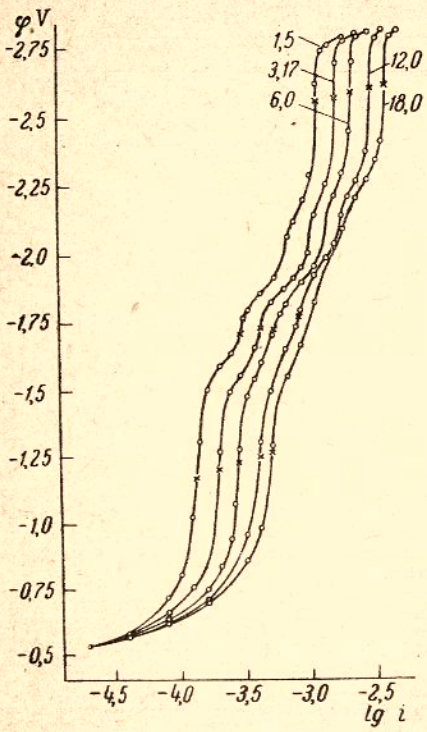

Рис. 3. Поляризационные кривые в растворе 10^{-3} M H_2SO_4 + 0,05 M K_2SO_4 при скоростях вращения электрода от 1,5 до 18 об/сек

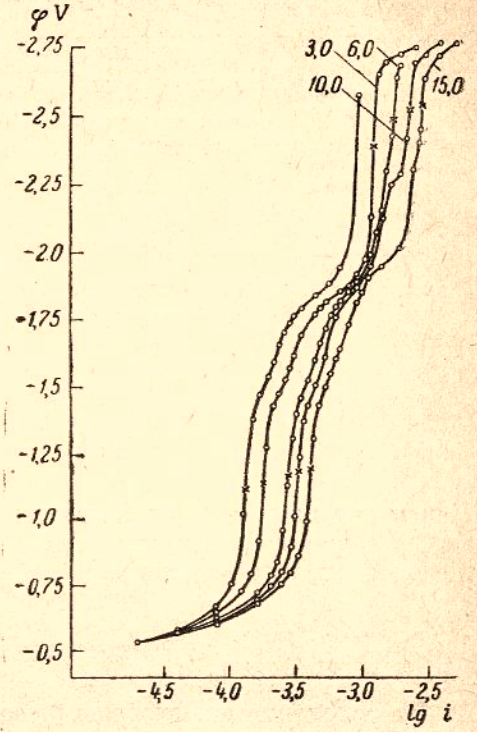

Рис. 4. Поляризационные кривые в растворе 10^{-3} M H_2SO_4 + 0,25 M Na_2SO_4 при скоростях вращения электрода от 3 до 15 об/сек

Как видно из этих рисунков, на поляризационных кривых явно заметны две промежуточные волны. Первая промежуточная волна, которая довольно резко выражена на кривых рис. 3, несомненно соответствует реакции восстановления кислорода до воды, так как величина предельного тока для этой волны в два раза больше, чем соответствующая величина для реакции восстановления кислорода до перекиси водорода.

Верхняя волна соответствует реакции выделения водорода. Величины предельного тока по иону водорода, соответствующие точкам перегиба верхней волны, приведены во 2-м и 4-м столбцах табл. 3. В 3-м и 5-м столбцах табл. 3 приведены значения коэффициента диффузии, вычисленные по формуле (6) с помощью этих величин предельного тока.

Как видно из табл. 3, среднее значение коэффициента диффузии ионов H^+ в растворе 10^{-3} M H_2SO_4 + 0,05 M K_2SO_4 равно $4{,}2 \cdot 10^{-5}$ см²/сек, а в растворе 10^{-3} M H_2SO_4 + 0,25 M Na_2SO_4 — $2{,}8 \cdot 10^{-5}$ см²/сек. Приведенное выше значение коэффициента диффузии ионов H^+ в растворе $2 \cdot 10^{-3}$ N HCl + 0,1 N KCl равно $7{,}4 \cdot 10^{-5}$ см²/сек. Таким образом, в 0,25 M растворе Na_2SO_4 подвижность водорода почти в три раза меньше, чем в 0,1 N растворе KCl.

Тот факт, что ионы водорода имеют меньшую подвижность в присутствии ионов SO_4^{--}, чем в присутствии ионов Cl^-, объясняется, повидимому, тем, что в присутствии сульфата имеет место образование иона HSO_4^-.

На рис. 2 значения предельного тока по иону водорода, соответствующие кривым рис. 3 и 4, отложены в зависимости от корня квадратного из скорости вращения электрода (кривые *б* и *в*). На этом же рисунке приведена кривая, полученная в растворе с добавкой хлористого калия (кривая *а*).

Таблица 3

m об/сек	0,05 *M* K_2SO_4		0,25 *M* Na_2SO_4	
	$i_{пр}$ А/см²×10²	D см²/сек×10⁵	$i_{пр}$ А/см²×10²	D см²/сек×10⁵
1,5	98	4,39	—	—
3,0	—	—	100	2,63
3,17	138	4,16	—	—
6,0	185	4,14	145	2,74
10,0	—	—	192	2,92
12,0	258	3,95	—	—
15,0	—	—	229	2,80
18,0	331	4,33	—	—
		Среднее 4,19		Среднее 2,77

Как видно из рис. 2, во всех трех случаях прямая пропорциональность между величиной предельного тока и корнем квадратным из скорости вращения электрода выполняется одинаково хорошо.

Концентрационная поляризация

На основании диффузионной теории можно не только вычислить величину предельного тока, но и рассчитать всю кривую концентрационной поляризации. Для процессов, протекающих при потенциалах, близких к обратимому (по отношению к раствору у поверхности электрода), уравнение концентрационной поляризации имеет, как известно, следующий вид:

$$\Delta\varphi = -\frac{RT}{nF}\ln\left(1-\frac{i}{i_{пр}}\right). \qquad (7)$$

Для случая, когда процесс протекает при большом перенапряжении, как, например, при ионизации кислорода, уравнение концентрационной поляризации может быть выведено следующим образом. Согласно теории замедленного разряда, для случая мономолекулярной реакции плотность тока в присутствии постороннего электролита определяется следующим выражением [5]:

$$i = K_1 C_1 C^{-\frac{\alpha\varphi nF}{RT}},$$

где $1 > \alpha > 0$, K_1 — константа.

Отсюда

$$\varphi = \frac{RT}{\alpha nF}\ln C_1 - \frac{RT}{\alpha nF}\ln i + \text{const}. \qquad (8)$$

Следовательно, изменение электродного потенциала, получающееся в результате изменения концентрации от C_1 до C_0 при постоянной плотности тока должно равняться

$$\Delta\varphi = -\frac{RT}{\alpha nF}\ln\frac{C_0}{C_1}.$$

Поскольку, согласно диффузионной теории, для дискового электрода имеет место соотношение $\frac{C_0}{C_1} = 1 - \frac{i}{i_{пр}}$, то для уравнения концентрационной поляризации получаем следующее выражение:

$$\Delta\varphi = -\frac{RT}{\alpha nF} \ln\left(1 - \frac{i}{i_{пр}}\right). \quad (9)$$

Таким образом, коэффициент перед логарифмом в уравнении (9) оказывается равным наклону кривой перенапряжения данного процесса.

Применим это уравнение для расчета концентрационной поляризации при процессе катодного восстановления растворенного кислорода с образованием перекиси водорода. Эта реакция, как было установлено Н. Томашовым [6], мономолекулярна по кислороду. Поэтому для φ можно написать следующее выражение:

$$\varphi = \frac{RT}{\alpha nF} \ln [O_2] + \frac{2RT}{\alpha nF} \ln [H^+] - \frac{RT}{\alpha nF} \ln i + \text{const}.$$

Как видим, это уравнение имеет несколько более сложный вид, чем уравнение (8). Однако вследствие того, что применявшийся нами электролит содержал избыток кислоты, выражение для концентрационной поляризации может быть написано в такой же простой форме, как и уравнение (9). Действительно, при избытке кислоты концентрацию $[H^+]$ вблизи поверхности электрода можно считать постоянной и не зависящей от плотности тока. Следовательно, $\Delta\varphi$ будет равно

$$\Delta\varphi = -\frac{RT}{\alpha nF} \ln \frac{[O_2]_0}{[O_2]}.$$

Отсюда ясно, что величина концентрационной поляризации будет и в этом случае определяться уравнением (9).

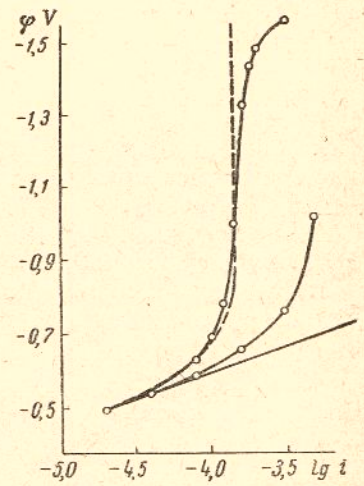

Рис. 5. Теоретическая (пунктирн.) и опытная (сплошн.) поляризационные кривые, соответствующие скорости вращения электрода 1,5 об/сек

Мы произвели расчет поляризационной кривой для скорости вращения электрода, равной 1,5 об/сек. Очевидно, что в нашем случае экспериментальной кривой перенапряжения можно считать тот участок, где поляризационные кривые для различных скоростей вращения сливаются в одну. Кривая перенапряжения имеет в нашем случае наклон 0,15 V. Экспериментальное значение предельного тока для скорости вращения 1,5 об/сек равно $14{,}6 \cdot 10^{-5}$ А/см^2. Таким образом уравнение (9) принимает для данного случая следующий вид:

$$\Delta\varphi = -0{,}15 \lg\left(1 - \frac{i}{14{,}6 \cdot 10^{-5}}\right). \quad (10)$$

Рассчитанная поляризационная кривая приведена на рис. 5 (пунктирная). Значения $\Delta\varphi$, вычисленные по уравнению (10), откладывались от кривой перенапряжения (прямая). На этом же рисунке нанесена поляризационная кривая, найденная экспериментально (сплошная). Из рисунка видно, что между рассчитанной и экспериментальной кривой имеется хорошее согласие, что может служить подтверждением диффузионной теории.

В связи с этим следует упомянуть работу Коутса [7], который рассчитал поляризационную кривую для реакции разряда ионов водорода, поль-

зуясь уравнением (7). Оказалось, что между теоретической и экспериментальной кривыми имеется значительное расхождение. Коутс объясняет это расхождение тем, что газообразный водород, выделявшийся в его опытах, путем перемешивания раствора изменял силу тока. Так как количество выделявшегося водорода возрастало с увеличением силы тока, то это, по мнению автора, и вызвало отклонение экспериментальной кривой от теоретической.

Ясно, что объяснение Коутса ошибочно. Если поляризационные кривые, полученные в наших опытах, где никакого выделения газообразного водорода не происходило, сопоставить с кривыми, рассчитанными по уравнению (7), то получится расхождение точно такого же характера, как и полученное Коутсом. Не подлежит сомнению, что расхождение, обнаруженное Коутсом, является следствием неправильного применения уравнения (7) к исследованию необратимой реакции.

Выражаем благодарность А. Н. Фрумкину за интерес к работе.

Выводы

1. Измерены значения предельного тока для реакции разряда ионов водорода и реакции ионизации растворенного кислорода в растворе $2 \cdot 10^{-3}$ N HCl + 0,1 N KCl.

Установлено, что в согласии с теорией Левича величина предельного тока изменяется прямо пропорционально коэффициенту диффузии в степени $^2/_3$. Величины предельного тока, найденные экспериментально, совпадают с вычисленными теоретически с точностью 2—3%.

2. Измерены величины предельного тока для реакции разряда ионов водорода в растворах 10^{-3} M H_2SO_4 + 0,05 M K_2SO_4 и 10^{-3} M H_2SO_4 + + 0,25 M Na_2SO_4.

Вычислено, что коэффициент диффузии иона H^+ при концентрации его 10^{-3} M в присутствии 0,25 M Na_2SO_4 равен $2{,}5 \cdot 10^{-5}$ см^2/сек.

3. Выведено и проверено экспериментально уравнение концентрационной поляризации для необратимых процессов.

Академия Наук СССР
Институт физической химии
Москва

Поступила
7. VII. 1948

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Левич, Журн. физ. хим., **18**, 335, 1948.
2. Ю. Сивер и Б. Кабанов, Журн. физ. хим., **22**, 53, 1948.
3. L. Longsworth, J. Am. Chem. Soc., **57**, 1698, 1935; см. также D. Mac Gillavry, Rec. Trav. Chim., **56**, 1012, 1937.
4. K. Bennewitz, C. Wagner u. K. Küchler, Phys. Z., **30**, 623, 1929.
5. А. Фрумкин, Журн. физ. хим., **10**, 568, 1937.
6. Н. Томашов, Коррозия металлов с кислородной деполяризацией, АН СССР, 1947.
7. G. Coates, J. Ch. Soc., 484, 1945.