ТОРМОЖЕНИЕ ТАНГЕНЦИАЛЬНЫХ ДВИЖЕНИЙ ПОВЕРХНОСТИ КАПЛИ РТУТИ ЗАРЯДАМИ ДВОЙНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СЛОЯ И ФОРМА ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЙ КРИВОЙ

Т. А. Крюкова

Подавляющее большинство явлений, усложняющих применение капельного ртутного электрода и приводящих к ошибкам в истолковании полученных результатов, связано с возникновением так называемых полярографических максимумов на кривой сила тока — потенциал. Появление максимумов на этих кривых может быть вызвано различными причинами, но чаще всего — тангенциальными движениями поверхности капли ртути.

Причины, вызывающие тангенциальные движения поверхности ртути, неоднократно рассматривались в литературе [1]. Было установлено, что одной из причин тангенциальных движений поверхности является неравномерная поляризация капли в результате протекания какого-либо электрохимического процесса (максимумы 1-го рода). Другой причиной движения поверхности, специфической для капельного электрода, является вытекание ртути из капилляра (максимумы 2-го рода).

Струя ртути, текущая с некоторой скоростью по капилляру, втекает в каплю, образующуюся на конце этого капилляра и отрывающуюся через определенный промежуток времени. Струя ртути создает вихревые движения в капле, которые при малой скорости течения ртути в капилляре практически полностью затухают внутри капли, а при достаточно большой — приводят к движению поверхности тем более сильному, чем выше скорость течения ртути.

Движение направлено снизу вверх при всех потенциалах полярографической кривой и не зависит от электрохимического процесса на электроде. На первый взгляд может показаться, что оно не зависит и от потенциала (как полагал, например, Антвейлер [2]). Однако скорость движения не зависела бы от потенциала только в том случае, если бы пограничное натяжение не зависело от скорости движения. Последнее было бы возможно, если бы на поверхности раздела не было ни электрических зарядов ($\varepsilon = 0$), ни адсорбированных молекул ($\Gamma = 0$). При наличии тех или других скорость движения должна изменяться потенциалом. В самом деле, когда поверхность ртути находится в движении, то в одних точках происходит растяжение поверхности, а в других — сжатие. Если на поверхности имеются адсорбированные ионы или молекулы, то растяжение и сжатие поверхности приводят к перераспределению поверхностной концентрации адсорбированных веществ и, следовательно, к изменению пограничного натяжения. Последнее будет возрастать при уменьшении поверхностной концентрации и уменьшаться при ее возрастании. Изменение поверхностного натяжения приводит к возникновению сил, затрудняющих движение, и оно происходит с меньшей скоростью, чем в случае поверхности, свободной от ионов или адсорбированных молекул. Поскольку адсорбция ионов и молекул зависит от потенциала, постольку от него зависит и скорость движения.

При рассмотрении зависимости скорости движения от потенциала следует принять во внимание, что наряду с переносом частиц движущейся поверхностью, приводящим к нарушению равномерного распределения частиц по поверхности и к изменению поверхностного натяжения, всегда существуют процессы, ведущие к выравниванию этих нарушений. Пере-

нос ионов внешней обкладки двойного электрического слоя, например, приводит к возникновению электрического поля. Одновременно происходит выравнивание поля объемными токами через раствор. Величина торможения в конечном итоге будет зависеть от того, насколько быстро возникает электрическое поле (т. е. от скорости движения поверхности и заряда поверхности), и от того, насколько быстро происходит выравнивание этого поля объемными токами через раствор (т. е. от электропроводности раствора). При этом возможны два предельных случая:

1. Электропроводность раствора велика и выравнивание разности потенциалов через раствор происходит настолько быстро, что конвективный ток вдоль поверхности компенсируется объемными токами через близлежащие слои раствора. Движение поверхности происходит беспрепятственно, так как нет торможения электрическим полем, которое практически не успевает возникнуть.

2. Электропроводность раствора мала; выравнивание потенциала не успевает происходить и ионы накапливаются в определенных частях поверхности, пока возникающее электрическое поле не затормозит полностью движения.

Из теории движения металлических частиц в электрическом поле, развитой А. Н. Фрумкиным и В. Г. Левичем [3], известно, что скорость движения капли ртути в электрическом поле пропорциональна напряжению поля E, заряду поверхности ε, радиусу капли a и обратно пропорциональна некоторой линейной функции от вязкостей раствора μ и ртути μ'.

Если учесть торможение зарядами поверхности двойного электрического слоя, то количественное выражение для скорости движения капли в электрическом поле вместо

$$U = \frac{\varepsilon a E}{2\mu + 3\mu'} \tag{1}$$

приобретает вид

$$U = \frac{\varepsilon a E}{2\mu + 3\mu' + (\varepsilon^2 / \varkappa)}, \tag{2}$$

где $\varkappa$ — электропроводность раствора.

Из выражения (2) видно, что заряд поверхности одновременно участвует в возбуждении движения поверхности и в его торможении.

Движение поверхности капли, движущейся в поле силы тяжести, так же как и движение поверхности капли, вызванное вытеканием ртути из капилляра, не зависит от заряда поверхности в той части, которая относится к возбуждению движения, и зависит от той, которая связана с торможением. Сравнивая скорости движения поверхности капли движущейся в электрическом поле и равной

$$v_t = \frac{3}{2} \frac{\varepsilon a E}{2\mu + 3\mu' + (\varepsilon^2 / \varkappa)}, \tag{3}$$

со скоростью движения падающей капли

$$v_t = \frac{(d' - d)\, g a^2}{2\mu + 3\mu' + (\varepsilon^2 / \varkappa)} \tag{4}$$

(d' и d — плотности ртути и раствора и g — ускорение силы тяжести), можно видеть, что в последнем случае увеличение поверхностной плотности заряда приводит не к увеличению, а только к гашению движения.

В литературе до сих пор остался слабо освещенным вопрос о торможении тангенциальных движений поверхности ртутной капли как в случае максимумов 1-го рода, так и 2-го рода, и неясным остался вопрос о роли торможения движений в изменении формы полярографической волны и потенциала, при котором наблюдается вершина максимума. Только

в одной из наших работ [4] такое «электрическое торможение» как оно было названо, входило как небольшая поправка к торможению, вызванному адсорбированными молекулами. При этом специально создавались такие условия, чтобы поправка была наивозможно малой и торможение зарядами поверхности существенно не сказывалось на форме поляризационной кривой. При использовании капельного ртутного электрода часто могут иметь место условия, при которых электрическое торможение становится большим, и форма кривой сильно меняется под его влиянием.

Электрическое торможение удобно исследовать в случае максимумов 2-го рода и затруднительно — в случае максимумов 1-го рода, полученных в условиях обычного полярографического анализа из-за сложности геометрических условий, при которых большое значение имеет направление подачи деполяризатора к различным участкам поверхности капли. Однако движения по поверхности капли можно и в последнем случае вызывать способом, не зависящим от электрохимического процесса на электроде, например наложением внешнего электрического поля, как это было сделано нами в одной из предыдущих работ [5], и производить исследование торможения зарядами поверхности в случае обоих видов максимумов.

АППАРАТУРА И МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ

Измерение скорости тангенциального движения поверхности капли производилось нами по сравнению величин нормального диффузионного тока, наблюдаемого в отсутствие тангенциальных движений поверхности при наличии только радиального движения, обусловленного ростом капли, и диффузионного тока, увеличенного тангенциальными движениями поверхности. Для этих измерений использовалась аппаратура, уже описанная в предыдущих работах [4—6], и определялось f-отношение скорости подторможенного движения $\overline{v_t}$ к v_{t_0}, наибольшей скорости движения без торможения при помощи рассмотренного нами ранее приближенного выражения:

$$f = \frac{v_t}{v_{t_0}} = \frac{i'^2 - i_\partial^2}{i^2 - i_\partial^2} = \frac{2\mu + 3\mu'}{2\mu + 3\mu' + (\varepsilon^2/\varkappa)}. \qquad (5)$$

Здесь i — максимальный ток, соответствующий скорости v_{t_0}, i' — ток, соответствующий скорости v_t и i_∂ — нормальный предельный ток диффузии.

Заряды поверхности, необходимые для расчета f по этой формуле, вычислялись из электрокапиллярных кривых, полученных нами, а также из величин емкости, измеренных Т. И. Борисовой и М. А. Проскурниным [7], М. А. Ворсиной и А. Н. Фрумкиным [8] и В. И. Мелик-Гайказяном [9]. Величины вязкостей и электропроводностей взяты из таблиц. В качестве процесса, служащего «индикатором движений», был взят, как и раньше, процесс восстановления ионов ртути, вводившихся в раствор в малой концентрации.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ

На рис. 1 сверху приведены значения f, вычисленные из заряда поверхности, электропроводности и вязкости в зависимости от потенциала для растворов хлористого калия различной концентрации. Из приведенных данных видно, что в случае движений поверхности, вызванных вытеканием ртути из капилляра (максимум 2-го рода), скорость движения имеет наибольшую величину при потенциале нулевого заряда. При всех других потенциалах скорость движения уменьшается с потенциалом тем более быстро, чем разбавленнее раствор.

Для опытной проверки изменения f с потенциалом применялись 3 и 1 N растворы KCl $+ 3 \cdot 10^{-4} N$ $HgCl_2$ и устанавливался такой режим работы ка-

пилляра, при котором вытекание ртути обусловливало увеличение нормального диффузионного тока в 3,5 раза. Поляризационные кривые исправлялись на ток заряжения.

В табл. 1 приведены для сравнения величины f, вычисленные по формуле (5) и найденные из величин токов, полученных экспериментально, а на рис. 2 изображены кривые f—φ для 1 и 3 N хлористого калия. Из рис. 2 видно, что торможение зарядами поверхности при больших зарядах несколько больше вычисленного по формуле (5).

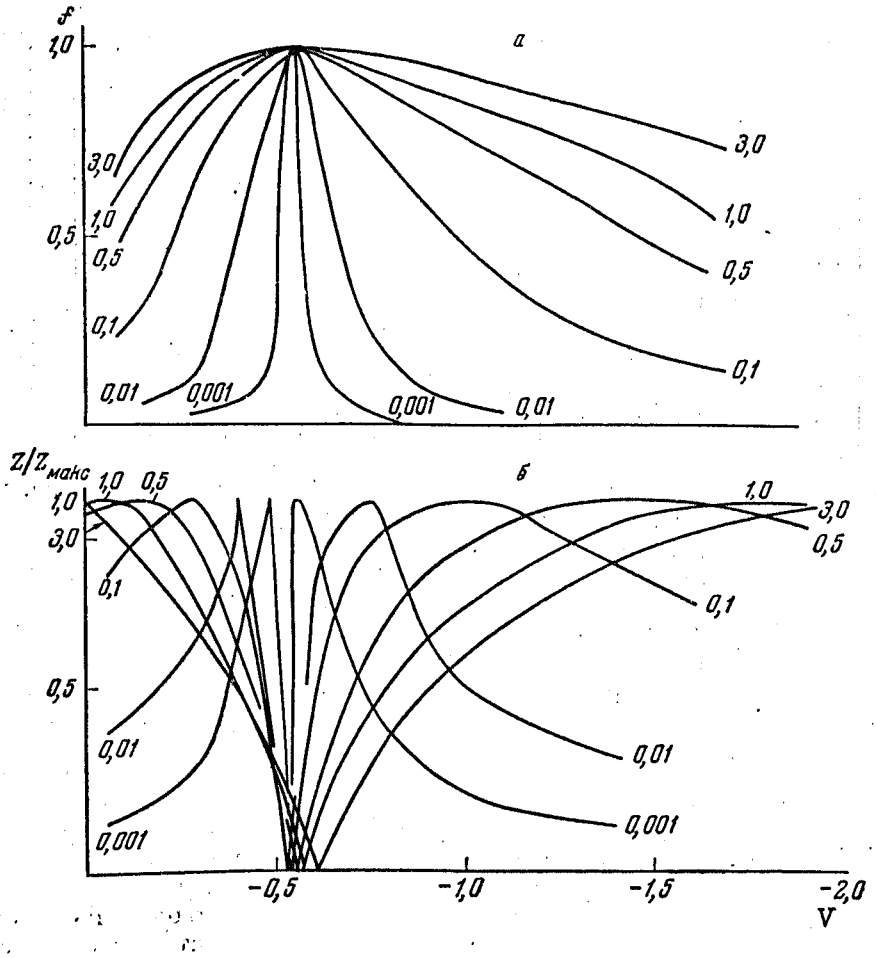

Рис 1. Изменение относительной скорости движения поверхности капли ртути с потенциалом (против нормального каломельного электрода): *а* — движение поверхности вызвано вытеканием ртути из капилляра, *б* — наложенным постоянным электрическим полем

В растворах с большой электропроводностью торможение зарядами поверхности невелико, падение тока вследствие торможения мало и поэтому форма полярографической волны, полученной в условиях интенсивного размешивания раствора тангенциальными движениями поверхности, мало отличается по форме от волны нормального диффузионного тока и сильно отличается только по высоте. Следует отметить, что волна, получаемая непосредственно при полярографических измерениях (не исправленная на ток заряжения), по форме еще больше похожа на волну нормального диффузионного тока (рис. 3). По внешнему виду полярограммы

Таблица 1

Изменения f с потенциалом, вычисленные по формуле (5) и найденные из экспериментальных поляризационных кривых

φ	i'	i_∂	$\varepsilon \cdot 10^6$	f	$\frac{i'^2-i_\partial^2}{i^2-i_\partial^2}$	φ	i'	i_∂	$\varepsilon \cdot 10^6$	f	$\frac{i'^2-i_\partial^2}{i^2-i_\partial^2}$
$3N$ KCl+$3\cdot10^{-4}N$ $HgCl_2$						$1N$ KCl+$3\cdot10^{-4}N$ $HgCl_2$					
—0,1	11,21	3,36	28,0	0,69	0,65	—0,1	11,25	3,68	22,0	0,61	0,56
—0,2	12,73	3,38	17,0	0,86	0,80	—0,2	12,20	3,80	15,0	0,77	0,70
—0,3	13,46	3,95	12,5	0,92	0,90	—0,3	13,72	3,95	10,5	0,88	0,89
—0,4	14,08	3,96	9,0	0,96	0,98	—0,4	14,53	4,00	6,5	0,95	0,98
—0,5	14,13	4,00	4,5	0,99	0,99	—0,5	14,41	4,00	3,0	0,99	0,99
—0,6	14,15	4,00	0,0	1,00	1,00	—0,6	14,25	4,00	—1,5	0,99	0,97
—0,7	14,13	4,00	—3,5	0,99	0,99	—0,7	14,11	4,00	—4,8	0,96	0,95
—0,8	13,88	4,00	—6,5	0,98	0,96	—0,8	13,92	4,00	—7,8	0,94	0,92
—0,9	13,74	3,98	—9,1	0,96	0,94	—0,9	13,80	3,98	—9,1	0,90	0,90
—1,0	13,56	3,90	—11,3	0,93	0,92	—1,0	13,60	3,90	—10,9	0,86	0,88
—1,1	13,55	3,85	—13,4	0,91	0,91	—1,1	13,35	3,85	—12,5	0,84	0,84
—1,2	13,12	3,80	—15,2	0,88	0,87	—1,2	13,15	3,80	—14,0	0,79	0,82
—1,3	12,98	3,75	—17,1	0,86	0,84	—1,3	12,83	3,75	—15,8	0,76	0,78
—1,4	12,52	3,70	—18,7	0,83	0,78	—1,4	12,51	3,70	—17,6	0,71	0,74
—1,5	12,19	3,68	—20,3	0,81	0,74	—1,5	12,03	3,68	—19,2	0,67	0,68
—1,6	11,74	3,65	—22,2	0,78	0,68	—1,6	11,35	3,65	—21,0	0,63	0,60
—1,7	11,25	3,60	—24,2	0,75	0,62	—1,7	10,03	3,60	—25	0,55	0,48

поэтому не всегда можно обнаружить существование тока большего, чем нормальный диффузионный ток, выражаемый уравнением Ильковича. Известны случаи, когда к току, увеличенному движениями поверхности, применялось уравнение Ильковича [10] и это приводило, конечно, к получению неправильных величин концентрации, коэффициентов диффузии и т. д. Во всех этих случаях выводы об отсутствии максимумов делались по форме волны и не делалось проверки изменения тока с корнем квадратным из высоты столба ртути над капилляром. Как известно, зависимость i_∂ от $\sqrt{h}$ выражается прямой линией только в случае нормального диффузионного тока.

В растворах хлористого калия более разбавленных, чем 1 N, и содержащих ионы ртути в указанной выше концентрации, начинает играть роль максимум 1-го рода, обусловленный неравномерной поляризацией капли, и измерения торможения по току при потенциалах положительной ветви электрокапиллярной кривой перестают быть точными.

Сравнения опыта с теорией могут быть произведены, если изменить условия опыта, уменьшив концентрацию ионов ртути. Однако при этом становятся большими ошибки при измерениях тока, так как нормальный диффузионный ток делается сравнимым по величине с током заряжения. При потенциалах отрицательной ветви электрокапиллярной кривой измерения электрического торможения продолжают быть надежными и в более разбавленных растворах хлористого калия, так как максимумы 1-го рода на отрицательной ветви выражены слабее. На рис. 4 приведены i—φ кривые, полученные при восстановлении ионов кадмия. Площадка предельного тока кадмия начинается при потенциале, близком к потенциалу наибольшей скорости движения, и здесь волна кадмия имеет наибольшую высоту. При дальнейшей поляризации электрода ток падает вследствие торможения движений зарядами поверхности. В данном случае режим работы капилляра позволяет получить увеличение тока в три раза.

Из рисунка видно, что уже в 1 N растворе хлористого калия ток падает с потенциалом довольно значительно. В 0,1 N растворе падение тока на-

столько велико, что максимум 2-го рода становится похожим на максимум 1-го рода, для которого характерно расположение в узкой области потенциалов. Кривые, подобные приведенным на рис. 4, довольно часто встречаются в литературе [11], однако правильного объяснения они не имели.

Торможение зарядами поверхности играет большую роль и в случае максимумов 1-го рода. Роль зарядов в этом случае, как уже указывалось, двоякая: с зарядами связано как возникновение, так и торможение дви-

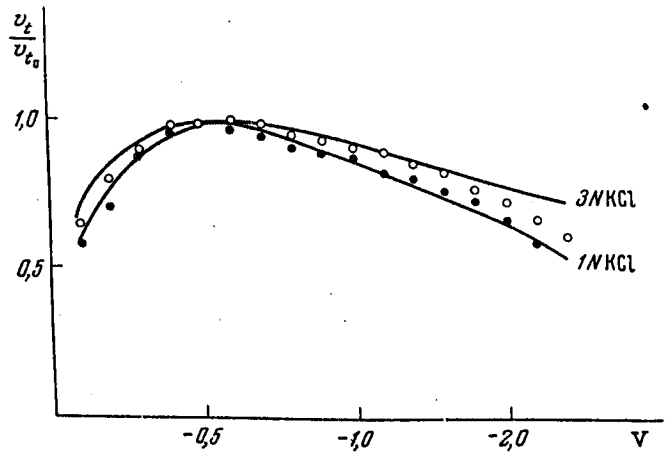

Рис. 2. Изменение f с потенциалом в растворах 1 и 3 N KCl. Кривые вычислены из заряда поверхности, электропроводности и вязкости раствора и ртути; точки — из полученных экспериментально величин диффузионных токов: нормального и увеличенного

жений. Для удобства рассмотрения А. Н. Фрумкин и В. Г. Левич [3] ввели понятие подвижности поверхности:

$$z = \frac{\varepsilon}{2\mu + 3\mu' + (\varepsilon^2 / \varkappa)}, \tag{6}$$

которая достигает своего наибольшего значения

$$z_{\text{макс}} = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{\varkappa}{2\mu + 3\mu'}} \tag{7}$$

при определенной плотности зарядов $\varepsilon_{\text{макс}}$

$$\varepsilon_{\text{макс}} = \pm\sqrt{\varkappa(2\mu + 3\mu')} \tag{8}$$

как положительных, так и отрицательных.

На рис. 1 *а* приведено изменение вычисленных значений z с потенциалом в различных растворах хлористого калия. При одинаковой разности потенциалов ($\Delta\Phi$) вдоль капли ход кривой $i - \varphi$ определяется подвижностью поверхности.

В условиях обычного полярографического анализа величина $\Delta\Phi$ вдоль капли не остается постоянной при изменении поляризации. В одной из наших прежних работ [5] показано, что если возбуждение движений в случае максимума 1-го рода сделать независимым от процесса на электроде, например, наложив внешнее электрическое поле, то величина $\Delta\Phi$ остается приближенно постоянной и скорость движения и сила тока определяются подвижностью поверхности. На рис. 5 приведены полученные Т. И. Попо-

вой [12] кривые изменения тока максимума 1-го рода с потенциалом в случае отрицательных максимумов, получающихся, например, при восстановлении Cd^{2+} в присутствии 0,002 N KCl (кривая 1). На этом же рисунке приведены кривые подвижности поверхности для соответствующих 0,002 и 0,1 N растворов KCl. Из приведенных примеров видно, что результаты опытов удовлетворительно совпадают с выводами теории, если величина $\Delta\Phi$ остается постоянной. В условиях работы капельного электрода, обычно имеющих место в полярографическом анализе, вступают в действие другие факторы, изменяющие величину $\Delta\Phi$; на этих изменениях мы подробнее остановимся в следующем сообщении. Здесь мы рассмотрим только некоторые особенности максимумов 1-го рода, интересные для практической полярографии и тесно связанные с величиной подвижности поверхности.

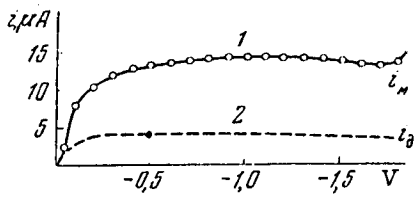

Рис. 3. 1—Полярографическая волна восстановления ионов ртути в присутствии 3N KCl при наличии интенсивных движений поверхности, вызванных вытеканием ртути. Кривая 2 изображает нормальный диффузионный ток при данном режиме работы капилляра. Кривые не исправлены на ток заряжения

В литературе по полярографии нередко можно встретить указание, что в концентрированных растворах посторонних электролитов максимумы 1-го рода не возникают. Однако максимумы 1-го рода могут иметь место и в концентрированных растворах постороннего электролита, если концентрация вещества, обусловливающего электрохимический процесс, в свою очередь, велика. Максимумы получаются обычной формы в виде пиков и располагаются в узкой области потенциалов, но максимальное значение

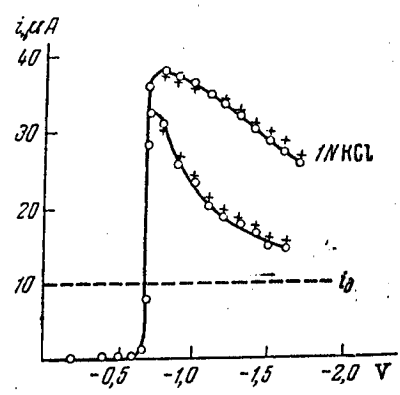

Рис. 4

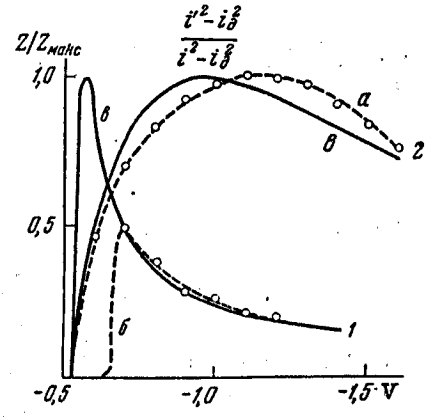

Рис. 5

Рис. 4. Полярографические кривые с максимумами 2-го рода, сходными по форме с максимумами 1-го рода: Cd^{2+} в 1,0 N KCl и в 0,1 NKCl. ○—экспериментально полученные значения; +— значения, вычисленные по торможению движения зарядами поверхности

Рис. 5. Изменение тока отрицательного максимума 1-го рода, полученного при наложении внешнего электрического поля в случае восстановления: $а$— кислорода и $б$ — кадмия с потенциалом; $в$ — изменения соответствующих вычисленных подвижностей поверхности с потенциалом. 1 — концентрация хлористого калия 0,002N и 2 — 0,1 N

тока (вершина максимума) наблюдается при потенциале, настолько удаленном от потенциала нулевого заряда, что появление максимума при таком потенциале, на первый взгляд, противоречит гидродинамической теории максимумов. Обычно при изложении основных положений этой теории

указывается, что движения поверхности прекращаются в той области потенциалов, в которой наличие $\Delta\Phi$ не ведет к существенной разности в пограничных натяжениях в различных частях капли. Отсюда вытекает, что уменьшение тока должно происходить вблизи потенциала нулевого заряда и вершина максимума должна быть поблизости от указанной точки. При изложении, однако, неправильно учитывалась роль подвижности поверхности, ее изменения с потенциалом и концентрацией постороннего электролита. В действительности наибольшая подвижность поверхности ($z_{макс}$) соответствует потенциалу тем более удаленному от потенциала нулевого заряда, чем концентрированнее раствор (рис. 1). При постоянной величине $\Delta\Phi$ падение тока начинается тотчас же, как только наступает уменьшение подвижности *.

Таблица 2

Потенциалы наибольшей подвижности поверхности и потенциалы положительных максимумов 1-го рода

Концентрация реагирующего вещества	Концентрация постороннего электролита	$\varkappa$ Ω^{-1} см$^{-1}$	Потенциал $z_{макс}$	Потенциал максимума	Автор
$1{,}09\cdot10^{-3}Hg^{2+}$	0,001N KCl	$1{,}27\cdot10^{-4}$	—0,50	—0,49	
$1{,}0\cdot10^{-4}Hg^{2+}$	0,006N KCl	$8{,}7\cdot10^{-4}$	—0,43	—0,42	[12]
$1{,}0\cdot10^{-4}Hg^{2+}$	0,012N KCl	$1{,}4\cdot10^{-3}$	—0,41	—0,40	
$10^{-3}O_2$	0,05 N KCl	$6{,}4\cdot10^{-3}$	—0,35	—0,39	
$1{,}1\cdot10^{-3}Hg^{2+}$	0,10 N KCl	$1{,}3\cdot10^{-2}$	—0,32	—0,39	
$1{,}1\cdot10^{-3}Hg^{2+}$	0,50 N KCl	$6{,}4\cdot10^{-2}$	—0,15	—0,23	[5]
$1{,}1\cdot10^{-3}Hg^{2+}$	1,0 N KCl	$8{,}8\cdot10^{-2}$	—0,1	—0,1	
$5\cdot10^{-2}Cu^{2+}$	1,0 N H_2SO_4		—0,1	—0,1	
$5\cdot10^{-2}S_2O_8^{2-}$	1,0 N H_2SO_4		—0,1	—0,1	[13]
$1{,}1\cdot10^{-3}Hg^{2+}$	2,0 N KCl	$1{,}6\cdot10^{-1}$	—0,08	—0,1	[12]
$2{,}5\cdot10^{-2}Ag^{+}$	6 N H_2SO_4	0,7	0,3	0,3	[13]

В табл. 2 нами приведены потенциалы вершин положительных максимумов 1-го рода, полученных в разных растворах, и потенциалы наибольшей подвижности в тех же растворах, вычисленные по формуле (7). Данные для очень концентрированных растворов являются, конечно, грубо приближенными, и мы их приводим лишь для того, чтобы показать, что появление максимумов 1-го рода в таких растворах, как 6 N серная кислота при потенциале, удаленном почти на 0,8 V от потенциала нулевой точки, не находится в противоречии с гидродинамической теорией максимумов.

ВЫВОДЫ

Форма полярографической волны и форма полярографического максимума сильно зависят от торможения движений зарядами двойного электрического слоя. Торможение движений, вызванных вытеканием ртути из капилляра, в достаточно разбавленных растворах постороннего электролита может привести к появлению на кривой сила тока — потенциал максимума 2-го рода по форме сходного с максимумом 1-го рода. Такой максимум появляется при потенциалах, при которых появление максимума 1-го рода невозможно.

* В случае положительного максимума 1-го рода уменьшение подвижности и тока в условиях обычного полярографического анализа влечет за собой и уменьшение $\Delta\Phi$, обусловливая тем самым очень быстрое падение тока с потенциалом и форму максимума в виде острого пика.

Положительный максимум 1-го рода появляется в согласии с гидродинамической теорией А. Н. Фрумкина и В. Г. Левича при потенциале наибольшей подвижности поверхности ртути и поэтому в концентрированных растворах постороннего электролита спад тока максимума наблюдается не вблизи потенциала нулевого заряда, а при потенциалах, значительно более положительных.

Академия наук СССР
Институт физической химии.
Элементно-электроугольный институт
Москва

Поступила
17. IX. 1955

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Фрумкин и Б. Н. Брунс, Acta physicochim. URSS, 1, 232, 1934; Б. Н. Брунс, А. Н. Фрумкин, З. А. Иофа, Л. В. Ванюкова и С. Ю. Золотаревская, Журн. физ. химии, 13, 786, 1939; З. А. Иофа и А. Н. Фрумкин, ДАН, 20, 293, 1938; Т. А. Крюкова и Б. Н. Кабанов, Журн. физ. химии, 13, 1454, 1939; 15, 475, 1941; Журн. общ. химии, 15, 294, 1945; Т. А. Крюкова, Журн. физ. химии, 21, 365, 1947; H. Antweiler, Zs. Elektrochem., 44, 831, 888, 1938; M. Stackelberg, H. Antweiler u. Kieselbach, Zs. Elektrochem., 44, 9, 663, 1938; W. Hans u. M. Stackelberg, Zs. Elektrochem., 54, 62, 1950; 55, 43, 1951; H. Strehlow u. M. Stackelberg, Zs. Elektrochem, 54, 51, 1950; M. Stackelberg, Sbornik I mezinar. polar. Sjesdu, č. 1, 359, 1950, Praha.
2. H. Antweiler, Zs. Elektrochem., 44, 888, 1938.
3. А. Н. Фрумкин и В. Г. Левич, Журн. физ. химии, 19, 576, 1945, 21, 953, 1947; В. Г. Левич, Физико-химическая гидродинамика, изд-во АН СССР, М., 1952.
4. Т. А. Крюкова и А. Н. Фрумкин, Журн. физ. химии, 23, 819, 1949.
5. Т. И. Попова и Т. А. Крюкова, Журн. физ. химии, 25, 283, 1951.
6. Т. А. Крюкова и Б. Н. Кабанов, Журн. общ. химии, 15, 294, 1945; Т. А. Крюкова и А. Н. Фрумкин, Журн. физ. химии, 23, 819, 1949; Т. А. Крюкова, Зав. лаборатория, 14, 765, 1948; Т. И. Попова и Т. А. Крюкова, Журн. физ. химии, 25, 283, 1951.
7. Т. И. Борисова и М. А. Проскурнин, Журн. физ. химии, 21, 463 1947.
8. М. А. Ворсина и А. Н. Фрумкин, Журн. физ. химии, 17, 295, 1943.
9. В. И. Мелик-Гайказян, Диссертация, Ин-т физ. химии АН СССР, М., 1950.
10. A. Walkley, Journ. Amer. Chem. Soc., 63, 2278, 1941; D. Brasher a. a. F. Jones, Trans. Farad. Soc., 42, 775, 1946; E. F. Orlemann a. J. M. Kolthoff, Journ. Amer. Chem. Soc., 64, 833, 1942; J. Vavruch, Coll. Tschechosl. Chem. Comm., 12, 429, 1947.
11. F. Buckley a. J. K. Taylor, Journ. Research. Nat. Bur. Stand., 34, 97, 1945; Trans. Electrochem. Soc., 87, 463, 1945; П. Н. Терещенко, Зав. лаборатория, 14, 1319, 1948; L. Meites a. T. Meites, Journ. Amer. Chem. Soc., 72, 3686, 1950.
12. Т. И. Попова, Диссертация, Ин-т физ. химии, АН СССР, М., 1950.
13. М. А. Лошкарев и А. А. Крюкова, Журн. физ. химии, 23, 209, 221; 1949; 26, 731, 737, 1952.