

СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ПРОБЛЕМЫ ПОТЕНЦИАЛОВ НУЛЕВОГО ЗАРЯДА

А.Н.Фрумкин

Институт электрохимии АН СССР
Московский государственный университет

Потенциалам нулевого заряда посвящено много сотен работ, а если учесть и те, в которых потенциал нулевого заряда (пнз) отождествлялся с абсолютным нулем потенциала, число их вероятно превысит тысячу. Имеется и ряд современных обзорных статей, в которых в том или другом виде приводятся сводки полученных значений, как например /1-4/. Однако между значениями, полученными различными авторами, сохраняются большие расхождения. Наиболее разительным примером является двухтомная монография Бокриса и Редди /5/, в разных местах которой без всяких оговорок приведены три таблицы пнз, содержащие в ряде случаев совершенно различные величины.

При выборе оптимальных величин пнз решающее значение обычно придается тому обстоятельству, что величины были получены несколькими независимыми методами, без критического анализа последних. В этом отношении несколько лучше других сводка Трасатти /4/, хотя в отдельных случаях на выборе рекомендованного значения пнз в ней сказывается желание согласовать его с теорией автора, связывающей зависимость этой величины от работы выхода с электроотрицательностью элемента по Паулингу.

В настоящем сообщении я ставлю себе целью привести те пнз, которые в настоящее время можно действительно считать обоснованными и показать, что для относительно ограниченного числа металлов мы располагаем такими значениями. Для объяснения принципов, по которым проводился отбор пнз,

необходимо дать оценку существующим методам определения этой величины. Предварительно следует однако уточнить само понятие о пнз, учтя различие между полным и свободным зарядом поверхности электрода (соответственно Q и ε) /6/. Я не буду здесь на этом подробно останавливаться, так как этому вопросу был посвящен мой доклад в Кяэрику в 1970 г./7/. Напомню только, что под полным термодинамическим зарядом мы подразумевали количество электричества, которое нужно сообщить электроду при увеличении его поверхности на единицу для того, чтобы потенциал его оставался постоянным, свободный же электростатический заряд определяется недостатком электронов в поверхностном слое металла, связанным с образованием двойного электрического слоя. Полный заряд однозначно определен, если указаны условия, которые соблюдаются при увеличении поверхности, но зависит от выбора последних (соблюдение постоянства O - или R -компоненты обратимой редокс системы), величина же свободного заряда зависит от выбора модели двойного электрического слоя. В случае идеально поляризуемого электрода и неучете частичного переноса заряда по Лоренцу (литературу см. /7/ и /8/), величины полного и свободного зарядов совпадают. В пределах систем, которые рассматриваются в настоящем сообщении, различие это необходимо учитывать в случае металлов группы платины (и активированного угля). Перечислим основные использованные методы определения пнз, разбив их на группы.

I. Прямое определение величины или знака заряда поверхности металла

В случае жидких металлов такое определение осуществляется с помощью капельного электрода, пнз соответствует нулевому значению тока заряжения. Метод дает потенциал нулевого полного заряда, который можно идентифицировать с потенциалом нулевого свободного заряда при выполнении вышеуказанных условий. При возможности посторонних реакций на поверхности электрода (случай галлия), целесообразно провести оп-

ределение заряда в области потенциалов, в которой поведение электрода максимально приближается к идеальной поляризуемости и найти затем потенциал нулевого свободного заряда, используя зависимость дифференциальной емкости от потенциала, измеренную при достаточно высоких частотах /9/. Знак заряда поверхности жидкого металла может быть определен не только по току на растущую каплю, но и по электрическому сигналу, вызываемому вибрацией поверхности /10,11/. Указанные методы нашли применение при определении пнз ртути и галлия.

Предложены два варианта определения пнз твердых металлов, которые можно рассматривать, как аналоги вышеописанных методов определения пнз жидких металлов. В методе упругого заряжения Гохштейна /12/ измерялась величина колебаний потенциала, возникающих при периодическом растяжении погруженной в раствор металлической ленты. Величины растяжений достаточно малы, чтобы оставаться в пределах упругой деформации. Из колебаний потенциала, как показал Гохштейн, можно определить величину $Q + \left(\frac{\partial Q}{\partial s}\right)_\varphi$, где $\partial s = \frac{\partial s}{\partial \varphi}$, а s — площадь электрода. В отличие от жидкого металла, в случае твердого $\left(\frac{\partial Q}{\partial s}\right)_\varphi$ вообще говоря не равно нулю, что ограничивает возможности определения пнз этим методом.

Якушевский и Козловский разработали и широко использовали метод погружения /13/, основанный на определении потенциала, при котором происходит изменение направления тока между стационарным и свежеспогруженным в раствор электродом. При этом предполагается, что ток идет только на зарядание возникающего при погружении двойного электрического слоя. Предпосылкой выполнения последнего условия является полное отсутствие на поверхности металла до его погружения адсорбированного водорода и адсорбированного или связанного кислорода. Устранение этого источника ошибок представляет значительные трудности и не подвергалось контролю. В отдельных случаях (Bi, Cu, Sn) этим методом все же были получены удовлетворительные значения пнз.

2. Создание электродов с нулевым зарядом

К рассмотренной группе методов близко стоят методы, которые решают задачу создания электрода с нулевым зарядом. В случае жидких металлов с этой целью может быть использован капельный электрод, на что указал уже Гельмгольц. Повышение эффективности капельного электрода достигается быстротой увеличения поверхности (Пашен) или, в более современном варианте, тщательным удалением следов деполяризаторов (кислород, ртутные соли) из раствора. Метод капельного (или струйчатого) электродов был широко использован для определения пнз ртути, в частности Грэмом /14-16/, а также Батлером для определения пнз амальгам индия /17/. Метод дает правильные и даже прецизионные значения пнз при условии, что равновесная концентрация потенциалопределяющих ионов при пнз исчезающе мала.

Электрод с нулевым зарядом можно создать еще подбирая состав раствора таким образом, чтобы ток между покоящимся и капельным электродом обратился в нуль. Этот метод "нулевых растворов", идея которого принадлежит Нернсту, был использован Пальмаэром и Смитом и Мосом для определения пнз ртути. Пальмаэр предполагал при этом, что он реализует абсолютный нуль потенциала. В более позднее время метод нулевых растворов был применен для определения пнз амальгам таллия и кадмия /18/. Он дает правильные значения потенциала нулевого полного заряда, которые в зависимости от условий могут выражать и потенциалы нулевого свободного заряда (см./19/).

Метод нулевых растворов в сочетании с методом погружения применялся и для твердых электродов /20/, однако, без особого успеха. Трудности, связанные с возможностью возникновения двойного электрического слоя за счет ионизации адсорбированных газов или разряда ионов раствора при погружении твердого электрода вероятно преодолены лишь в случае обезгаженного активированного угля /21/. Благодаря большой поверхности электрода в этом случае по отсутствию изменений в составе раствора можно было убедиться, что на погруженном

электроде не возникает двойной электрический слой.

Вместо того, чтобы вносить в раствор электрод с чистой поверхностью извне можно создавать в растворе чистую поверхность твердого электрода путем его механической обработкой. В опытах Эйринга и сотрудников измерялся потенциал электрода, поверхность которого обновлялась с большой скоростью скоблением или срезом с помощью вращающегося лезвия из твердого материала /22/*. Эта группа работ, в которой были тщательно проанализированы источники ошибок, относится к числу наиболее основательных исследований по пнз. Во многих случаях полученные значения близки к рекомендуемым в настоящем обзоре. Недостатками метода являются: отклонения свойств образующейся при скоблении поверхности от стандартных вследствие выхода на поверхность большого числа дислокаций, неопределенность ее кристаллографического индекса и, в случае скобления металлов группы платины, возможные нарушения рН в небуферных растворах. Определяемые этим методом значения пнз, по-видимому, следует рассматривать, как относящиеся к полному заряду, хотя это обычно и не учитывалось.

3. Электрокапиллярные методы

Классический метод определения пнз с помощью капиллярного электрометра, основанный на уравнении Липпмана, достаточно хорошо известен, чтобы не было надобности на нем здесь подробнее останавливаться. Современная методика измерений восходит к работам Гуи; по-видимому, существенное усовершенствование было внесено Шиффриным, предложившим заменить измерение давления, необходимого для доведения ртутного мениска до определенной точки конического капилляра, на измерение максимума давления при росте капли на конце загнутого вверх капилляра /23,24/. Последний прием позволяет устранить ошибки, вызванные прилипанием жидкого металла к стенкам капилляра. Электрокапиллярные измерения широко ис-

*) Попытки применить такого рода метод для определения абсолютного нуля потенциалов делал уже Бенневиц /22a/.

пользовались и используются для определения пнз жидких металлов в водных и неводных растворах, а также в расплавленных солях. Они дают значения потенциала нулевого полного заряда, который в случае идеально поляризуемого электрода идентичен с потенциалом нулевого свободного заряда; в какой мере такое отождествление допустимо в случае амальгам см./19/.

В определенных условиях электрокапиллярные явления можно наблюдать и на твердых электродах. Гохштейном разработан метод определения эстанса - зависимости поверхностного натяжения γ от заряда электрода $\frac{\partial \gamma}{\partial Q}$ /25/, из которой нетрудно найти величину $\frac{\partial \gamma}{\partial \varphi}$, где φ - потенциал электрода. Методу эстанса посвящен отдельный доклад на настоящем совещании. Однако в уравнение Липпмана входит не поверхностное натяжение γ , а обратимая работа образования единицы поверхности σ , и в случае твердых тел, в отличие от жидких, обе величины не совпадают. Для $\frac{\partial \sigma}{\partial \varphi}$ имеет место выведенное Гохштейном соотношение

$$\frac{\partial \sigma}{\partial \varphi} = -Q - \left(\frac{\partial Q}{\partial \varphi}\right)_{\varphi} \quad (I)$$

Поэтому измерения эстанса можно использовать для определения пнз только, если есть основания считать, что $\left(\frac{\partial Q}{\partial \varphi}\right)_{\varphi} \ll Q$.

Согласно теории Ребиндера величина σ определяет работу, затрачиваемую при хрупком разрушении или пластической деформации твердых тел. На этом представлении был построен ряд методов определения пнз по зависимости твердости, обратной величины скорости ползучести, пределу текучести от потенциала /26/. Эти величины, характеризующие прочность твердого тела, достигают своего максимального значения при пнз. Несмотря на то, что работа, затрачиваемая при разрушении твердого тела в реальных условиях, не может не отличаться от обратимой работы σ , методы, развитые Ребиндером и его школой, приводят к хотя и не прецизионным, но разумным значениям пнз. К разумным приближенным значениям пнз приводит и определение зависимости от потенциала разрушения металла при ультразвуковых и гидроабразивных воздействиях /27/.

Зависимость величины σ от потенциала может быть также

определена из измерений краевого угла θ на трехфазной границе электрод/газ/раствор. Если предположить, что величина σ на границе металл/газ не меняется с потенциалом, то согласно правилу Юнга, пнз должен соответствовать максимуму на θ, φ -кривой, т.е. минимуму смачиваемости металла. Воспроизводимые данные были получены этим методом впервые в /28/. Прямое измерение краевого угла может быть заменено на определение поднятия жидкости в металлическом капилляре/29/ или уровня края мениска раствора у вертикальной металлической поверхности /30/. Определение θ, φ -кривой в случае ртути не подтверждает однако независимость σ от потенциала на границе металл/газ, на которой в равновесных условиях существует тонкая смачивающая пленка раствора /28,31/. Основным препятствием для использования этого метода являются хорошо известные трудности определения равновесных значений θ в случае твердых поверхностей раздела.

Следует, наконец, упомянуть предложенный Бокрисом метод определения пнз по максимуму на кривой, выражающей зависимость внешнего трения от потенциала /32,32а,33/ (электростатическое отталкивание, связанное с наличием двойного электрического слоя, должно уменьшать внешнее трение). Неясно однако, как влияют на внешнее трение адсорбированные водород и кислород, к тому же точность измерения этой величины очень мала. Об истолковании Бокрисом опытов Ребиндера и сотр. см. /33/.

4. Адсорбционные методы

Образование двойного электрического слоя сопровождается адсорбцией ионов раствора и измерение зависимости адсорбции от потенциала позволяет определить пнз. Пальмаер наблюдал изменения концентрации ионов ртути, вызванные деятельностью струйчатого ртутного электрода /34/, а Биллитер определял изменение рН раствора при коагуляции золь платины, рассчитывая найти таким путем абсолютный нуль потенциала /35/. Адсорбционные методы были широко использованы для определения

низ электродов с развитой поверхностью, адсорбирующих водород или кислород (активированный уголь /36/, металлы группы платины^{*}). При этом предполагалось, что зарядение поверхности происходит за счет ионизации адсорбированных газов с образованием ионов H^+ и OH^- или разряда последних. Если выбрать положение поверхности раздела так, чтобы $\Gamma_{H_2O} = 0$ (Γ — Гиббсовская адсорбция), то $\Gamma_{H^+} = -\Gamma_{OH^-}$ и можно ограничиться рассмотрением величины Γ_{H^+} . Как было показано измерением зависимости Γ_{H^+} от концентрации катионов фона, при достаточном избытке последних ионы H^+ полностью вытесняются из ионной обкладки двойного электрического слоя и величина Γ_{H^+} , выраженная в электрических единицах, определяет свободный заряд поверхности электрода $\mathcal{E}$. Как было показано в /7/, при заданном pH раствора, мерой полного заряда Q является $\mathcal{E} - A_H$, где A_H — поверхностный избыток атомарного водорода. Для определения последнего необходимо располагать поверхностью электрода, свободной от адсорбированных водорода и кислорода, что практически осуществимо лишь в растворах, содержащих анионы Cl^- или Br^- , однако, с помощью метода изоэлектрических сдвигов потенциала, определив $\varphi_{Q=0}$ в какомнибудь одном растворе, можно затем найти ту же величину для раствора другого состава. Определение величины Γ_{H^+} производится либо обычными аналитическими методами, либо из условия электронейтральности

$$\Gamma_{H^+} = \Gamma_{A^-} - \Gamma_{C^+}, \quad (2)$$

где Γ_{A^-} и Γ_{C^+} — Гиббсовские адсорбции аниона и катиона фона. Применяя меченые атомы, последние можно определять непосредственно по радиоактивности электрода /39/, не прибегая к измерению изменений кислотности раствора. Из термодинамической теории следует, что зависимость Γ_{H^+} от φ может быть также вычислена из величины изоэлектрических сдвигов потенциала /7, 37/. Полное совпадение значений Γ_{H^+} , а следовательно и величин $\mathcal{E}$, полученных таким путем, с результатами пря-

^{*}) По металлам группы платины литературу см. /7/, а также /37, 38/.

мых измерений, позволяет считать определенные в этом цикле работ величины пнз достаточно надежными. Я не буду далее останавливаться на этом вопросе, который был уже частично освещен в моем докладе 1970 г. /7/.

Дамс и Грин /40/ (см. также /32а/), исходя из того, что адсорбция нейтральных молекул зависит от заряда поверхности, предложили определять пнз, как потенциал, при котором адсорбция органического вещества не изменяется при изменении концентрации фона. Они упустили однако из виду, что адсорбция органических соединений на платине, как и на ртути, сильно смещает пнз /41/.

При определенных условиях на C, φ -кривой (C - дифференциальная емкость электрода) в присутствии адсорбирующегося органического вещества наблюдается резко выраженный пик при потенциале десорбции. Из значения потенциала десорбции, как это видно, например, из сопоставления данных, полученных на галлии и на сплаве индий-галлий /42/, нельзя однако сделать надежных выводов о пнз, так как положение потенциала десорбции зависит не только от пнз металла, но и от адсорбируемости органического вещества, которая может существенно изменяться в зависимости от природы металла.

5. Методы основанные на зависимости свойств диффузной части двойного слоя от заряда поверхности

В основу нескольких методов определения потенциала нулевого свободного заряда легло влияние заряда поверхности ξ на пространственное распределение потенциала в пределах диффузной части двойного электрического слоя.

В первую очередь следует указать на определение пнз по положению минимума дифференциальной емкости в разбавленных растворах электролитов (Ворсина и Фрумкин /43/). Из теории двойного слоя Гуи /44/ следует, что толщина диффузного слоя в случае симметричного электролита максимальна при $\xi = 0$ и обратно пропорциональна $c^{1/2}$, где c - концентрация электролита (несимметричность электролита вызывает небольшое смещение минимума дифференциальной емкости по отношению к пнз).

Зависимость толщины диффузного слоя от концентрации приводит к уменьшению его емкости с разбавлением раствора, что в достаточно разбавленных растворах сказывается и на суммарной емкости электрода. В результате на C, φ -кривых появляется минимум, потенциал которого в разбавленных растворах поверхностно-неактивных электролитов приближается к потенциалу нулевого свободного заряда. Количественная трактовка полученных результатов в /43/ была основана на теории двойного слоя Штерна /45/, в которой суммировались заряды плотного и диффузного слоя. Грэм /46/ предложил рассматривать плотный и диффузный двойные слои, как две последовательно включенные емкости, что приводит к соотношению

$$C^{-1} = C_g^{-1} + C_H^{-1}, \quad (3)$$

где C_H — емкость плотного слоя. В отсутствие специфической адсорбции величина C_H по Грэму не должна зависеть от концентрации электролита, что позволяет найти, используя теорию диффузного двойного слоя, C, φ зависимость для произвольной концентрации, если C, φ зависимость определена из опытных значений C и рассчитанных значений C_g для какой-нибудь одной концентрации. Эти выводы были проверены Грэмом на примере водных растворов NaF .

Из (3) следует, что при постоянстве C_H^{-1} должна соблюдаться линейная /49/* зависимость между C^{-1} и C_g^{-1} с наклоном, равным единице.

Значения пнз, полученные по положению минимума дифференциальной емкости, можно считать вполне надежными в том

*) Отклонение от выполнения условия о величине наклона C^{-1} , C_g^{-1} зависимости в случае твердых электродов может быть связано с различием между истинной и видимой поверхностью электрода /47/. Такое отклонение наблюдается однако и в случае жидкого галлия /48/. Указывает ли оно в этом случае на различие между диэлектрической постоянной воды в диффузном слое и ее объемным значением остается пока невыясненным.

(и только в том) случае, если форма определенных на опыте C, φ -кривых при различных концентрациях находится в приближенном соответствии с ур. (3). Обзор экспериментальных методов измерения C, φ зависимости дан в /50/.

Определение пнз твердых электродов по положению минимума на C, φ -кривых твердых электродов было впервые предложено в /51/. Однако потребовалось еще значительное время, раньше, чем Лейкис и сотрудникам удалось отработать методы подготовки раствора и поверхности твердых электродов, которые позволяют получать C, φ -кривые, удовлетворяющие поставленным выше требованиям /52, 52а/. Такие кривые были получены также в оставшейся неопубликованной работе Рэндльса (цит. по /2/). Дальнейшим шагом в развитии техники этих измерений был переход от поликристаллических поверхностей к граням монокристаллов /53/. В настоящее время с помощью метода минимума емкости получены надежные данные для пнз ряда металлов (см. ниже). К сожалению, в случае других металлов, например, железа, хотя и наблюдались C, φ -кривые с минимумом, зависимость формы кривых от концентрации электролита не соответствует теории /54/ и вопрос о том, определяет ли этот минимум пнз, остается открытым. Особые трудности возникают в случае приложения описанного метода к металлам, адсорбирующим водород /55/, из-за наложения на емкость двойного слоя псевдоемкости реакции ионизации водорода. Вопрос этот был рассмотрен в /56/.

Концентрация электролита, при которой на C, φ -кривой появляется минимум, зависит от соотношения производных 1-го и 2-го членов правой части ур. (3). Она тем выше, чем больше C_H (для ртути $\sim 10^{-2}$ М, для Ga до 10^{-1} М). Двухчастотный метод /57, 58/, в котором потенциал минимума дифференциальной емкости определяется по инвариантности по отношению к изменению концентрации электролита амплитуды гармонической составляющей напряжения разностной частоты, позволяет продолжить исследование поведения диффузного двойного слоя до более высоких концентраций.

Фотоэмиссия электронов, происходящая при освещении электрода светом, энергия квантов которого превосходит ра-

боту выхода электронов из металла в раствор /59/, также может быть использована для определения пнз по изменению степени диффузности двойного электрического слоя. Для случая, когда де-Бройлевская длина волны эмиттированного электрона λ меньше толщины двойного электрического слоя, теоретический анализ процесса фотоэмиссии /60,61/ приводит к следующему соотношению для тока фотоэмиссии J :

$$J = A [\hbar\omega - \hbar\omega_0 + e(\varphi - \psi')] , \quad (4)$$

где A - фактор пропорциональности, $\hbar\omega$ - энергия кванта света при частоте ω , $\hbar\omega_0$ - работа выхода электрона в раствор при потенциале $\varphi = 0$, измеренном относительно некоторого электрода сравнения, ψ' - потенциал в точке, отстоящей от электрода на расстояние порядка λ , т.е. находящейся несколько дальше внешней плоскости Гельмгольца. Поправка на ψ' - потенциал аналогична поправке, которая вводится в уравнения электрохимической кинетики для учета диффузности двойного электрического слоя. При пнз $\psi' = 0$ и J, φ -кривые растворов электролитов различной концентрации должны пересекаться. Для определения пнз можно также использовать то обстоятельство, что при пнз $\frac{\partial \psi'}{\partial \varphi}$ проходит через максимум и, следовательно, $\frac{\partial (J^{0,4})}{\partial (-\varphi)}$ через минимум.

Вывод ур.(4) предполагает, что концентрация акцептора электронов в растворе достаточно велика, так что все эмиттированные электроны захватываются в растворе. Этот интересный метод был применен пока только ко ртути.

Помимо фотоэмиссии электронов, освещение вызывает разогрев электрода и прилегающего к нему раствора. Емкость диффузного слоя уменьшается при нагреве. При постоянном потенциале идеально поляризуемого электрода уменьшение емкости должно привести к появлению тока во внешней цепи, знак и направление которого зависят от заряда электрода. При прохождении через нулевую точку знак тока должен меняться, а при пнз (если не учитывать возможности сдвига пнз при изменении температуры) ток во внешней цепи должен исчезнуть, что может быть использовано для определения пнз /62/. Токи разогрева наблюдались экспериментально при облучении электродов вспыш-

ками от импульсной лампы или лазера, при чем длина волны выбиралась достаточно большой, чтобы избежать фотоэмиссии электронов. Этим методом получены правильные значения пнз нескольких металлов. Для его окончательной оценки необходимы однако измерения в широком интервале концентраций, которые позволили бы разделить эффекты, зависящие от температурных коэффициентов емкостей диффузной и плотной части двойного слоя.

На границе между двумя фазами, на которой существует двойной электрический слой, при наложении тангенциального электрического поля возникают поперечные силы, приводящие, смотря по условиям опыта, в движение находящуюся в жидкости частицу (электрофорез) или основную массу жидкости (электроосмос). С другой стороны, при движении вдоль границы раздела между двумя фазами возникают разности потенциалов, например, при падении твердых частиц в жидкость. Это явление можно рассматривать, как обращение электрофореза. Скорость электрокинетического движения частицы произвольной формы в жидкой среде в однородном электрическом поле напряженностью E выражается уравнением

$$v_E = \frac{1}{4\pi} \frac{D\zeta E}{\eta}, \quad (5)$$

где D — диэлектрическая постоянная раствора, η — его вязкость, ζ — некоторая эффективная разность потенциалов в пределах двойного электрического слоя, так называемый электрокинетический (или дзета)-потенциал. Ур. (5) применимо к частице из твердого металла, если поляризуемость границы металл/раствор достаточно велика.

Биллитер впервые использовал электрокинетические явления для нахождения пнз (по Биллитеру абсолютного нуля потенциала) /63/ по обращению знака дзета-потенциала. Последний определялся из направления электрофореза металлических взвесей, отклонению проволок или маленького подвешенного металлического шарика в электрическом поле, потенциалов, возникающих при падении металлических частиц в наполненной электролитом вертикальной трубке (серебро, золото, платина, железо). Согласно Биллитеру из его опытов следует, что нуль потенциала лежит между 0,4 и 0,5 в по н.в.э. Экспериментальная часть

работ Биллитера вызвала ряд возражений, однако обращение знака ζ при очень положительных потенциалах является несомненной реальностью. Выход из противоречия между результатами Биллитера и электрокапиллярными измерениями указал Фрейндлих /64/. Согласно Фрейндлиху, электрокинетический потенциал это "скачок потенциала на границе жидкость-движущаяся жидкость, который следует резко отличать от скачка потенциала на границе металл-раствор". Однако, если говорить не о величине, а только о знаке скачка потенциала, то такое противопоставление полного скачка потенциала в двойном электрическом слое и электрокинетического потенциала обосновано лишь при осложненном строении границы раздела металл-электролит, например, при наличии специфической адсорбции аниона или катиона, приводящих к немонотонному изменению потенциала при удалении от границы металл-раствор. Действительно, как показали работы Балашовой и Фрумкина /65/, а также Бах и Балашовой /66/, при соблюдении надлежащих условий опыта, электрокинетические измерения в случае платинированной и коллоидной платины приводят к значениям пнз, вполне сопоставимым со значениями полученными из адсорбционных измерений. Из этих опытов следует, что в отсутствии специфической адсорбции ионов, потенциал, при котором величина ζ обращается в нуль, близок к потенциалу нулевого свободного заряда, и что положительные значения нулевого электрокинетического потенциала, полученные Биллитером и другими, также как и аналогичные результаты, полученные методом погружения, относятся к окисленным поверхностям. К последнему выводу приходят в своем обзоре Перкинс и Андерсен /1/. Представляется вероятным, что при соблюдении надлежащих условий опыта, электрокинетические методы могут дать информацию о потенциалах нулевого свободного заряда.

Наличие диффузного двойного электрического слоя приводит к отталкиванию между двумя заряженными поверхностями. Этот эффект, как показали Дерягин, Воропаева и Кабанов /67/, также может быть использован для нахождения пнз. Определяемой на опыте величиной является силовой барьер, который нужно преодолеть, чтобы наступил контакт между двумя скрещенными под углом 90° нитями. Силовой барьер измерялся с помощью крутиль-

ных весов с вертикальным подвесом, коромыслом которых являлась одна из нитей. Другая нить могла подводиться к первой или отводиться от нее. Контакт между нитями, который фиксировался по исчезновению омического сопротивления между ними, возникал при закручивании подвеса на угол, зависящий от величины барьера. При пнз кулоновская часть силового барьера исчезает, при расстоянии от пнз, превышающем 0,15–0,2 в, она достигает предельного значения, в согласии с теорией отталкивания между диффузными слоями /68/. Также в согласии с теорией кулоновская часть силового барьера (имеется и некулоновская) исчезает при повышении концентрации электролита. Метод был применен к Pt, Au и Fe, причем наибольшее внимание было уделено платине. К сожалению, полученные данные относятся к нейтральным растворам KCl, в которых платиновые проволочки предварительно подвергались анодной и (преимущественно) катодной поляризации для очистки поверхности, так что величина pH, а следовательно и правильное значение пнз, остаются неопределенными. Ориентировочно можно предположить, что наблюдаемое значение пнз (0,2 в по н.в.э.) смещено на 0,2 в в положительную сторону против потенциала нулевого свободного заряда. Непонятно исчезновение эффекта в растворе HCl. Было бы желательно, чтобы этот метод, получивший серьезное теоретическое обоснование и изящное аппаратное оформление, был бы проверен при более тщательной отработке электрохимических условий проведения опыта.

Теория замедленного разряда установила связь между степенью диффузности двойного слоя и скоростью процессов электровосстановления, которая выражается уравнением

$$i = ks \exp \frac{F}{RT} [-\alpha \varphi + (\alpha - n) \psi_1] , \quad (6)$$

где i – плотность тока, s – концентрация реагирующей частицы, n – ее заряд, $0 < \alpha < 1$ и ψ_1 – потенциал в точке, в которой находится центр реагирующей частицы, например, на внешней плоскости Гельмгольца. Из (6) легко вывести, что перенапряжение водорода η должно уменьшаться при снижении абсолютного значения ψ_1 , т.е. уменьшении диффузности двойного слоя, если $\psi_1 > 0$, и повышаться в противоположном случае. При $\varepsilon = 0$, $\psi_1 = 0$ и i не зависит от строения двойно-

го электрического слоя. Этот вывод был положен в основу попытки определения пнз Ni в /69/. Изменение диффузности осуществлялось добавлением 10^{-3} н LaCl_3 к $1,2 \cdot 10^{-3}$ н HCl . Из положения точки пересечения соответствующих η , $\lg i$ кривых следует значение пнз Ni - 0,4 в. Надежность этого результата подрывается однако плохим согласием наблюдаемой на опыте зависимости перенапряжения на Ni от состава раствора с выводами из ур.(6).

В случае реакций с участием многозарядных анионов член $(\infty - n) \Psi_1$ оказывает решающее влияние на форму поляризационной кривой. Поэтому сопоставление найденных на опыте i , φ зависимостей с ур.(6) позволяет оценить правильность расчета Ψ_1 , φ зависимости, а, следовательно, и выбора значения пнз для материала катода /70,71/. Особенно удобно использовать с этой целью $\log i + \frac{n\Psi_1 F}{RT}$, $-(\varphi - \Psi_1)$ зависимость (так наз. исправленную Тафельевскую /72/). Как это следует из ур. (6), при отсутствии специфической адсорбции реагирующей частицы и продукта реакции, исправленная Тафельевская зависимость должна быть инвариантна по отношению к изменению материала катода. Вывод этот, который был проверен для реакции электровосстановления анионов $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ и $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ на электродах из Bi, Sn, Pb, Cd и Sb (фон NaF), подтверждает правильность использованных при расчете значений пнз /73/. Решение обратной задачи, а именно нахождения из опытной $\log i$, φ зависимости точного значения пнз, представляет однако трудности, так как при изменении природы электрода меняется не только значение пнз, но из-за изменения емкости плотной части двойного слоя и зависимость Ψ_1 от $\varphi - \varphi_{\epsilon=0}$.

6. Пнз и работа выхода электрона

В /74/ было указано на качественную аналогию между разностью пнз двух металлов и контактной разностью потенциалов, возникающей между ними в вакууме (Вольта-потенциал). Эти представления были в дальнейшем уточнены и количественно оформлены в ряде работ /4,75-78/. Выражая Вольта-потенциал через разность работ выхода и не делая никаких дополнитель-

них допущений, соотношение между пнз и работами выхода W_{Me} можно записать в следующем виде

$$(\varphi_{\varepsilon=0})_{Me_1} - (\varphi_{\varepsilon=0})_{Me_2} = W_{Me_1} - W_{Me_2} + (\psi_{\varepsilon=0}^{Me_1, H_2O} - \psi_{\varepsilon=0}^{Me_2, H_2O}), \quad (7)$$

где $\psi_{\varepsilon=0}^{Me, H_2O}$ — Вольта-потенциал между металлом и раствором при пнз. Если предположить, что величины $\psi_{\varepsilon=0}^{Me, H_2O}$ равны нулю, как это делают Антропов /79/ и Якушевски /80/, а также Бокрис и Редди /5/, или по крайней мере не зависят от природы металла, то из (7) вытекает линейное соотношение между пнз и работой выхода с наклоном, равным единице. Такое соотношение было впервые выведено (с указанием на его приближенный характер) в /77/ (см. также /1,2,4/). Однако, ни независимость величин $\psi_{\varepsilon=0}^{Me, H_2O}$ от природы металла, ни тем более равенство их нулю не могут быть обоснованы теоретически, хотя весьма вероятно, что величина в скобках в правой части ур. (7) во многих случаях значительно меньше разности работ выхода. Равенство величин $\psi_{\varepsilon=0}^{Me, H_2O}$ нулю означало бы, что Гальвани-потенциал на границе металл-раствор при пнз аддитивно складывается из поверхностных потенциалов металла и воды с соответствующими знаками, что было бы крайне удивительно; независимость этой величины от природы металла указывала бы на неизменность отклонений от этой аддитивности при изменении природы металла. Неправдоподобность такого предположения вытекает в частности из результатов измерения изменения работы выхода при адсорбции ксенона на различных металлических поверхностях /81/. Последние результаты ставят также под сомнение предположение Трасатти /4/, согласно которому различия между величинами $\psi_{\varepsilon=0}^{Me, H_2O}$ для разных металлов целиком обусловлены различной ориентацией молекул воды. Отличие $\psi_{\varepsilon=0}^{Me, H_2O}$ от нуля было доказано и на опыте /82/. Следует также иметь в виду, что воспроизводимость определений пнз в настоящее время во многих случаях превышает воспроизводимость определений работы выхода. Таким образом, выбор пнз не может быть оправдан, как это иногда делается, ссылкой на величину работы выхода (Трасатти предлагает идти обратным путем и даже вычислять "электрохимические" работы выхода из пнз /4/).

Гораздо большее практическое значение имеет сопоставление пнз в водных растворах с пнз в расплавах, измеренными при температурах, при которых металлы находятся в жидком состоянии /1,2,83/. Хотя в этом случае и возникают некоторые дополнительные трудности, связанные с различием температур, при которых производятся измерения в растворах и расплавах, такое сопоставление может быть полезно для приближенной оценки пнз твердых металлов, не адсорбирующих водород. Вопрос этот подробнее освещен в докладе Укше и Букур на настоящем совещании.

Из этого краткого обзора методов, предложенных для определения пнз, следует, что в то время как для жидких металлов можно с равным успехом использовать электрокапиллярные измерения, капельный электрод и определение потенциала минимума дифференциальной емкости диффузного слоя, в случае твердых металлов наиболее надежные результаты дают адсорбционные измерения и, при идеальной поляризуемости электрода, определение положения минимума дифференциальной емкости диффузного слоя. В последнем случае полученные значения являются одновременно потенциалами нулевого как свободного ($\varphi_{\xi=0}$), так и полного ($\varphi_{Q=0}$) зарядов, которые, однако не совпадают в случае металлов группы платины, адсорбирующих водород.

Рекомендованные значения пнз (по н.в.э.)

Приведенные данные относятся к температуре около 25° , за исключением галлия ($t = 32^{\circ}$).

I. Жидкие металлы

Потенциалы нулевого полного и свободного зарядов

Металл	Раствор	Пнз	Ссылка
Ртуть	$s \rightarrow 0$	-0,193; -0,190	46; II
Галлий	$HClO_4$, HCl $s \rightarrow 0$	$-0,69 \pm 0,01$	84
$Ga + In$ (16,7%)	0,001 н $HClO_4$	$-0,68 \pm 0,01$	42
Амальгама Tl (41,5%)	1 н Na_2SO_4	$-0,65 \pm 0,01$	74
Амальгама In (64,6%)	1 н Na_2SO_4	$-0,64 \pm 0,01$	42

2. Твердые металлы, не адсорбирующие водород

Металл	Раствор	Пнз	Ссылка
Висмут	0,002н KF	$-0,39 \pm 0,02$	85
Свинец	0,001н NaF	$-0,56 \pm 0,02$	52
Кадмий	0,001н NaF	$-0,75 \pm 0,02$	52а; 86
Сурьма	0,002н KClO ₄	$-0,15 \pm 0,02$	87
Олово	0,0025н Na ₂ SO ₄	$-0,43 \pm 0,02^*$	88
Таллий	0,001н NaF	$-0,71 \pm 0,04$	89
"	0,01н KCl	$-0,76 \pm 0,04$	89
Индий	0,003н NaF	$-0,65 \pm 0,02$	90
Медь	0,001н NaF	$0,09 \pm 0,02$	91
Серебро (I00)**	0,005н Na ₂ SO ₄	$-0,65 \pm 0,02^*$	53
Серебро (II0)	0,01н NaF	$-0,77 \pm 0,02$	92
Серебро (III)	0,001н KF	$-0,46 \pm 0,02$	93
Серебро поликрист.	0,005н Na ₂ SO ₄	$-0,67 \pm 0,03^*$	89
Золото (II0)	0,0025н NaF	$0,19 \pm 0,02$	94

3. Металлы группы платины

Пнз металлов, адсорбирующих водород, зависит от pH раствора /32а, 55, 56/. Здесь приведены лишь значения, относящиеся к pH 2 и pH 12. Подробнее pH зависимости даны в /95, 96/.

Металл	Раствор	$\varphi_{\varepsilon=0}$	$\varphi_{q=0}$	Ссылка
Платина	0,1н KF + 0,3н HF	0,185	0,23	97
"	1,0н Na ₂ SO ₄ + 0,01н H ₂ SO ₄	0,16	0,23	96
"	1,0н Na ₂ SO ₄ + 0,01н NaOH	-	-0,25	95, 96
Палладий	0,1н Na ₂ SO ₄ + 0,02н H ₂ SO ₄	0,10	0,25	98
Родий	1,0н Na ₂ SO ₄ + 0,01н H ₂ SO ₄	-0,04	0,05	39
"	0,01н Na ₂ SO ₄ + 0,01н H ₂ SO ₄	-0,04	-	100
"	1,0н Na ₂ SO ₄ + 0,01н NaOH	-	-0,40	99
Иридий	1,0н Na ₂ SO ₄ + 0,01н H ₂ SO ₄	-0,06	0,095	101

* Исправлено на несимметрию электролита

** Бездислокационная грань

Точнее величину $\varphi_{Q=0}$ следует определять как потенциал полного нулевого заряда при постоянном μ_{H^+} (μ — химический потенциал), а величину, обозначенную здесь через $\varphi_{\varepsilon=0}$, как потенциал полного нулевого заряда при постоянном μ_H . В соответствии с этим определением ее правильнее было бы обозначать через $\varphi_{\Gamma_{H^+}=0}$. $\varphi_{\Gamma_{H^+}=0}$ делается равным $\varphi_{\varepsilon=0}$, если все ионы H^+ вытеснены из ионной обкладки двойного слоя катионами фона и если можно пренебречь хемосорбционным взаимодействием с поверхностью электрода всех ионов, кроме иона H^+ /7/. Таким образом, помимо неоднократно обсуждавшегося вопроса о зависимости $\varphi_{\varepsilon=0}$ от pH раствора, возникает также вопрос о зависимости этой величины от μ_H . Работа в этом направлении проводится в настоящее время.

Л и т е р а т у р а

1. R.Perkins, T.Andersen, Modern Aspects of Electrochemistry, v.5, ed. J.O'M.Bockris, Plenum Press, N.Y., 1969, p. 203; русский перевод изд-во "Мир", 1972.
2. A.Frumkin, Svensk Kem. Tidskrift, 77, 300 (1965).
3. L.Campanella, J.Electroanalyt.Chem., 28, 228 (1970).
4. S.Trasatti, J.Electroanalyt.Chem., 33, 351 (1971).
5. J.O'M.Bockris, K.Reddy, Modern Electrochemistry, Plenum Press, N.Y., 1970.
6. А.Фрумкин, О.Петрий, Б.Дамаскин, Электрохимия, 6, 614 (1970); J.Electroanalyt.Chem., 27, 81 (1970).
7. А.Фрумкин, Материалы симпозиума "Двойной слой и адсорбция на твердых электродах", II, Тарту, 1970, стр. 5; А.Фрумкин, О.Петрий, Б.Дамаскин, Электрохимия, 6, 614 (1970).
8. W.Lorenz, Z.physikal.Chem., 248, 161 (1971).
9. А.Фрумкин, Н.Григорьев, И.Багоцкая, ДАН СССР, 157, 957 (1954).
10. A.Watanabe, J.Electrochem.Soc., 110, 72 (1963).
11. Л.Антропов, М.Герасименко, Ю.Герасименко, Укр.хим.журн., 36, 1218 (1970).
12. А.Гохштейн, ДАН СССР, 187, 601 (1969); Заводск.лаб., 36,

- 1077 (1970).
13. B.Jakuszewski, Z.Kozlowski, Roczn.Chem., 36, 1873 (1962); 38, 96 (1964); Soc.Sc.Lodz Acta Chim., 9, 25 (1964); 10, 5 (1965); Z.Kozlowski, A.Nest там же 13, 21 (1968).
 14. D.Grahame, E.Coffin, J.Cumming, M.Poth, J.Am.Chem.Soc., 71, 2978 (1949).
 15. J.Randles, R.Whiteley, Trans.Farad.Soc., 52, 1509 (1956).
 16. D.Schiffirin, Trans.Farad.Soc., 67, 3318 (1971).
 17. J.Butler, J.Phys.Chem., 69, 3817 (1965); 70, 2312 (1966).
 18. А.Фрумкин, Ф.Сервис, Ж.физ.химии, 1, 52 (1930).
 19. А.Фрумкин, N.Polyanovskaya, B.Damaskin, J.Electroanalyt.Chem. в печати.
 20. H.Göhr, M.König, Z.physikal.Chem., N.F., 74, 115 (1971).
 21. А.Фрумкин, Е.Пономаренко, Р.Бурштейн, ДАН СССР, 149, 1123 (1963).
 22. T.Andersen, H.Perkins, H.Eyring, J.Am.Chem.Soc., 86, 4496 (1964); T.Andersen, J.Anderson, D.Bode, H.Eyring, J.Res.Inst.Cat.Hokkaido, 16, 449 (1968); T.Andersen, J.Anderson, H.Eyring, J.Phys.Chem., 73, 3562 (1969).
 - 22a. K.Bennewitz, J.Schulz, Z.physikal.Chem., 124, 115 (1926); K.Bennewitz, J.Bigalke, Z.physikal.Chem., (A) 154, 113 (1931).
 23. D.Schiffirin, J.Electroanalyt.Chem., 23, 168 (1969).
 24. J.Lawrence, J.Electrochem.Soc., 118, 259, 1596 (1971).
 25. А.Гошштейн, Электрохимия, 2, 1318 (1966); 4, 886 (1968); 5, 637 (1969); 6, 979 (1970); 7, 3, 594 (1971); Electrochimica Acta, 15, 219 (1970).
 26. П.Ребиндер, Е.Венстрем, Ж.физ.химии, 19, 1 (1945); В.Лихтман, Е.Шукин, П.Ребиндер, Физико-химическая механика металлов, Изд-во "Наука", М.1962; В.Лихтман, Л.Кочанова, Д.Лейкис, Е.Шукин, Электрохимия, 5, 729 (1969).
 27. Ф.Кукоз, С.Семенченко, Электрохимия, 1, 1954 (1965); 2, 74 (1966); Исследования в области химических источников тока, Изд-во Новочеркасск. Политехн. ин-та, Новочеркасск, 1966, стр.207.
 28. A.Frumkin, A.Gorodetskaja, B.Kabanov, N.Nekrassov, Phys. Zeitschr.Sowjetunion, 1, 225 (1932); A.Gorodetskaja, B.Kabanov, там же 5, 418 (1934).

29. M. Bonnemay, G. Bronoel, O. Jonville, E. Levart, *Compt. Rend.* 260, 5262 (1965).
30. J. Morcos, H. Fischer, *J. Electroanal. Chem.*, 17, 7 (1968); J. Morcos, там же 20, 479 (1969); *Coll. Czech. Chem. Comm.* 36, 689 (1971).
31. И. Твердовский, А. Фрумкин, *Ж. физ. химии*, 21, 819 (1971).
32. J. O'M. Bockris, R. Parry-Jones, *Nature*, 171, 930 (1953);
- 32a. J. O'M. Bockris, S. Argade, E. Gileadi, *Electrochim. Acta*, 14, 1259 (1969).
33. A. Frumkin, *Z. Electrochem.*, 59, 807 (1955).
34. W. Palmaer, *Z. physikal. Chem.*, 25, 265 (1898); 28, 257 (1899); 36, 664 (1901).
35. J. Billiter, *Z. physikal. Chem.*, 45, 307 (1903).
36. Б. Брунс, Р. Бурштейн, Н. Федотов, М. Лившиц, *Acta physicochim. URSS*, 8, 47 (1938); Е. Кучинский, Р. Бурштейн, А. Фрумкин, *Ж. физ. химии*, 14, 441 (1940).
37. В. Тополев, О. Петрий, *Электрохимия*, 6, 1726 (1970); В. Казаринов, О. Петрий, В. Тополев, А. Лосев, *Электрохимия*, 7, 1365 (1971).
38. А. Фрумкин, О. Петрий, *ДАН СССР*, 196, 1387 (1971); Р. Нотоя, О. Петрий, С. Васина, А. Фрумкин, *Электрохимия*, 8, №6 (1972).
39. Н. Балашова, В. Казаринов, *Успехи химии*, 31, 1721 (1965); *Electroanalytical Chemistry*, ed. A. Bard, 3, M. Dekker, N.Y., 1969, p. 136; В. Казаринов, *Электрохимия*, 2, 1170 (1966); 8, 393 (1972).
40. H. Dams, M. Green, *J. Electrochem. Soc.*, 110, 466 (1963).
41. В. Казаринов, Г. Мансуров, *Электрохимия*, 2, 1358 (1966); А. Фрумкин, В. Казаринов, Г. Тысячная, *ДАН СССР*, 198, 145 (1971).
42. A. Frumkin, N. Polianovskaya, I. Bagotskaya, N. Grigoryev, *J. Electroanal. Chem.*, 33, 319 (1971).
43. М. Ворсина, А. Фрумкин, *ДАН СССР*, 24, 918 (1939); А. Фрумкин, *Изв. АН СССР, ОХН*, 3 (1940); *Trans Farad. Soc.*, 36, 117 (1940).
44. G. Gouy, *J. Phys. Radium*, 2, 457 (1910).

45. O.Stern, Z.Elektrochem., 30, 508 (1924).
46. D.Grahame, J.Am.Chem.Soc., 76, 4819 (1954); Chem.Rev., 41, 441 (1947).
47. Д.Лейкис, К.Рыбалка, Э.Севастьянов, Двойной слой и адсорбция, Изд-во "Наука", М.1972.
48. А.Фрумкин, Н.Григорьев, Электрохимия, 4, 533 (1968).
49. R.Parsons, F.Zobel, J.Electroanal.Chem., 9, 333 (1965).
50. Б.Дамаскин, Успехи химии, 30, 220 (1961).
51. Т.Борисова, Б.Эршлер, А.Фрумкин, Ж.физ.химии, 22, 925 (1948); Т.Борисова, Б.Эршлер, Ж.физ.химии, 24, 337 (1950).
52. К.Рыбалка, Д.Лейкис, Электрохимия, 3, 383 (1967).
- 52а. Д.Лейкис, В.Панин, К.Рыбалка, J.Electroanal.Chem., в печати.
53. Е.Будевски, Т.Витанов, Э.Севастьянов, А.Попов, Электрохимия, 5, 90 (1969).
54. Е.Аязян, ДАН СССР, 100, 473 (1955).
55. В.Хейфец, Б.Красиков, ДАН СССР, 109, 586 (1956); Ж.физ. химии, 31, 1992 (1957).
56. A.Frumkin, N.Balashova, V.Kazarinov, J.Electrochem.Soc., 113, 1011 (1966).
57. В.Левич, Б.Хайкин, Б.Графов, ДАН СССР, 153, 1374 (1963).
58. В.Елкин, В.Алексеев, Л.Кноц, Д.Лейкис, ДАН СССР, 199, 638 (1971).
59. G.Barker, A.Gardner, D.Sammon, J.Electrochem.Soc., 113, 1182 (1966).
60. Ю.Гуревич, А.Бродский, В.Левич, Электрохимия, 3, 1302 (1967); A.Brodsky, Yu.Gurevich, Electrochim.Acta, 13, 1245 (1968); А.Бродский, Ю.Гуревич, Итоги науки "Электрохимия 1968", ВИНТИ, 1970, стр.7.
61. Yu.Pleskov, Z.Rotenberg, J.Electroanal.Chem., 20, 1 (1969); Ю.Плесков, З.Ротенберг, В.Лакомов, Электрохимия, 6, 1787 (1970); Ю.Плесков, З.Ротенберг, Успехи химии, 41, 40, (1972); З.Ротенберг, В.Лакомов, Ю.Плесков, Электрохимия (в печати).
62. Я.Золотовицкий, Л.Коршунов, В.Бендерский, В.Бартенев, Изв.АН СССР, сер.хим., 1444 (1971).

63. J. Billiter, Z. Elektrochem., 8, 638 (1902); Ann. Phys., 11, 902, 937 (1903); Z. physikal. Chem., 49, 709 (1904); 51, 167, (1905); Trans. Am. Electrochem. Soc., 57, 351 (1930).
64. H. Freundlich, Kapillarchemie, Leipzig, Akad. Verlagsges., 1909, s. 245; Kapillarchemie, 4-te Aufl., 1930, B. 1, s. 335.
65. Н. Балашова, А. Фрумкин, ДАН СССР, 20, 449 (1938).
66. Н. Бах, Н. Балашова, Ж. физ. химии, 7, 43 (1936); Н. Балашова, Н. Бах, Ж. физ. химии, 10, 575 (1937); N. Bach, N. Balashova, Acta physicochim. URSS, 3, 79 (1935); 7, 899 (1937).
67. Т. Воропаева, Б. Дерягин, Б. Кабанов, ДАН СССР, 128, 981 (1959); Колл. журн., 24, 396 (1962); Изв. АН СССР, Отд. хим. наук, 257 (1963).
68. А. Фрумкин, А. Городецкая, Ж. физ. химии, 4, 529 (1933).
69. П. Луковцев, С. Левина, А. Фрумкин, Ж. физ. химии, 13, 916 (1939).
70. Н. Федорович, Н. Шапиро, А. Фрумкин, ДАН СССР, 86, 581 (1952).
71. Т. Калин, А. Фрумкин, Ж. физ. химии, 28, 801 (1954).
72. P. Delahay, M. Kleinerman, J. Am. Chem. Soc., 82, 4509 (1960); K. Asada, P. Delahay, A. Sundaram, J. Am. Chem. Soc., 83, 3396 (1961).
73. Н. Федорович, А. Фрумкин, X. Кейс, Coll. Czech. Chem. Comm., 36, 722 (1971).
74. A. Frumkin, A. Gorodetskaja, Z. physikal. Chem., 136, 215 (1928).
75. A. Frumkin, J. Chem. Phys., 17, 552 (1939); J. Coll. Sc., 1, 227 (1946).
76. Р. Васенин, Ж. физ. химии, 27, 878 (1953).
77. В. Новаковский, Е. Укше, А. Левин, Ж. физ. химии, 29, 1847 (1955).
78. Б. Эршлер, Успехи химии, 21, 237 (1952).
79. Л. Антропов, Хим. технология, Харьковский ун-т, вып. I7, 75 (1971).
80. B. Jakuszewski, Bull. Acad. Pol. Sc., Ser. chim., 9, 11 (1961).
81. R. Ford, J. Pritchard, Trans. Farad. Soc., 67, 216 (1971).
82. O. Klein, E. Lange, Z. Elektrochem., 43, 570 (1937); 44, 562 (1938); J. Randles, Trans. Farad. Soc., 52, 1573 (1956).
83. Ю. Делимарский, В. Кихно, Электрохимия, 5, 145 (1969).

84. I. Bagotskaya, A. Morozov, N. Grigoryev, *Electrochim. Acta*, 13, 873 (1968); А. Морозов, Н. Григорьев, И. Багоцкая, *Электрохимия*, 2, 1235 (1966).
85. К. Пальтс, У. Пальм, В. Паст, Р. Пуллеритс, *Уч. Зап. Тартуского гос. ун-та*, вып. 235, 57 (1969).
86. В. Бартенев, Э. Севастьянов, Д. Лейкис, *Электрохимия*, 4, 745 (1968); 5, 1491 (1969).
87. М. Хага, В. Паст, *Электрохимия*, 5, 618 (1969); *Уч. зап. Тартуского гос. ун-та*, вып. 235, 47 (1969).
88. В. Бартенев, Э. Севастьянов, Д. Лейкис, *Электрохимия*, 6, 1868 (1970).
89. И. Дагаева, Д. Лейкис, Э. Севастьянов, *Электрохимия*, 3, 891 (1967); неопубликованные данные.
90. Н. Григорьев, И. Гедвилло, Н. Бардина, *Электрохимия*, 8, 409 (1972).
91. Л. Егоров, И. Новосельский, *Электрохимия*, 6, 521 (1970).
92. G. Valette, A. Hamelin, *Compt. Rend.*, 272, 602 (1971); 273, 320 (1971).
93. Э. Севастьянов, Т. Витанов, Е. Будевски, А. Попов, *Электрохимия*, 8, 412, (1972).
94. A. Hamelin, J. Lesoeur, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, 36, 714 (1971).
95. A. Frumkin, O. Petry, *Electrochim. Acta*, 15, 391 (1970).
96. О. Петрий, А. Фрумкин, Ю. Котлов, *Электрохимия*, 5, 476 (1969).
97. Б. Подловченко, Н. Эштейн, *Электрохимия*, 8, 613 (1972).
98. В. Тополев, О. Петрий, *Электрохимия*, 6, 1726 (1970).
99. А. Фрумкин, О. Петрий, А. Коссая, *Электрохимия*, 4, 475 (1968); О. Петрий, А. Фрумкин, Ю. Котлов, *Электрохимия*, 6, 725 (1970).
100. Н. Балашова, А. Коссая, Н. Горохова, *Электрохимия*, 3, 656 (1967).
101. О. Петрий, Нгуен ван Туе, *Электрохимия*, 5, 494 (1969); 6, 408 (1970).
-