

**ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ
ЭЛЕКТРОДНЫХ ПРОЦЕССОВ В РАСТВОРАХ КОМПЛЕКСНЫХ
ИОНОВ НА РТУТНОМ И АМАЛЬГАМНОМ КАПАЮЩИХ
ЭЛЕКТРОДАХ**

А. Г. СТРОМБЕРГ, Л. Н. ПОПОВА

Одним из авторов статьи показано теоретически [1, 2] и подтверждено экспериментально [3—5], что по зависимости разности потенциалов необратимой анодно-катодной полуволны на амальгамном капаящем электроде от концентрации лиганда можно определить средний состав непосредственно участвующих в электродном процессе комплексов и средний ток обмена электрохимической реакции. Показано также [4—9], что по зависимости от логарифма концентрации лиганда потенциала анодной и катодной полуволны в окислительно-восстановительной системе титан (III) — титан (IV) на ртутном капаящем электроде можно определить состав непосредственно участвующих в электродном процессе комплексов титана по галоиду и гидроксилу в предположении, что анодный и катодный процессы протекают по одному механизму. Позднее показано [10], что состав разряжающихся комплексов при потенциалах вблизи катодного потенциала полуволны может отличаться от состава комплексов, получающихся при анодном растворении амальгамы при потенциалах вблизи анодного потенциала полуволны. На разный механизм процесса указывает также значительное отклонение суммы коэффициентов переноса процесса разряда и ионизации, определенных по наклону соответственно катодной и анодной волны [10]. К выводу о разном механизме электродного процесса при различных потенциалах пришли независимо Молодов и Лосев [11] при изучении процесса анодного растворения амальгамы цинка в аммиачных растворах радиохимическим и электрохимическим методами.

Мацуда и Аяба [12—14] развили более строгую полярографическую теорию необратимых и квазиобратимых электродных процессов на ртутном капаящем электроде, отличающуюся, однако, значительной математической сложностью. При этом следует подчеркнуть, что в отличие от наших работ [1—11] Мацуда рассматривает теорию только катодной необратимой полярографической волны в растворе комплексных ионов.

Целью данной работы является вывод математических соотношений для вычисления стандартной константы скорости электрохимического процесса в растворе комплексных ионов из полярографических опытных данных на ртутном или амальгамном капаящем электроде в предположении, что с изменением потенциала состав

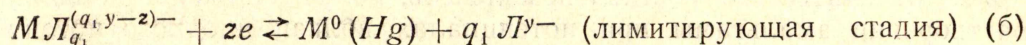
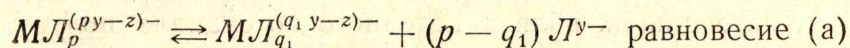
комплекса, участвующего в переносе электрона, может меняться. Таким образом, делается предположение, что кинетические параметры электрохимического процесса при потенциале анодной полуволны и потенциале катодной полуволны могут различаться между собой.

Вывод теоретических выражений делается в рамках упрощенной модели необратимого электродного процесса, которая развивается одним из нас с 1955 года [1, 2]. Как показано одним из нас [15], приближенное уравнение дает для тока обмена численное значение, отличающееся менее чем на 8% от значения, вычисленного по строгой теории.

Сделаем те же предположения, что и ранее (см., например, [1]), кроме предположения о независимости механизма электродного процесса от потенциала. А именно: предположим, что в растворе имеется избыток индифферентного электролита; замедленными стадиями являются только перенос электрона и доставка или отвод диффузией реагирующих на электроде атомов или ионов; адсорбционный или диффузный (пси — прим) потенциал равен практически нулю; процесс является полностью необратимым при потенциале соответственно анодной или катодной полуволны; в растворе в преобладающем содержании находится только один равновесный комплекс и в электродном процессе при рассматриваемом потенциале (в процессе переноса электрона) участвует только один промежуточный комплекс, причем в процессе разряда при потенциале катодной полуволны и в процессе ионизации при потенциале анодной полуволны состав промежуточного комплекса, принимающего непосредственное участие в переносе электрона, является различным.

Вычисление α_1 , q_1 и κ_{S1} по катодной волне

Пусть катодный процесс разряда комплексного иона с образованием амальгамы рассматриваемого металла (M) протекает через промежуточный комплекс:



где M^{z+} — ион металла; Ly^- — лиганд; p — состав преобладающего в растворе комплекса; q_1 — состав промежуточного комплекса, принимающего непосредственное участие в переносе электрона в катодном процессе при потенциалах вблизи потенциала необратимой катодной полуволны; z — число электронов, принимающих участие в электродном процессе разряда ионов на ртутном капаящем электроде.

Если процесс диссоциации преобладающих в растворе комплексных ионов с образованием комплексов промежуточного состава, в соответствии со сделанными упрощающими предположениями, протекает быстро, то равновесие на поверхности ртутного капаящего электрода не нарушится, и мы можем написать (считая коэффициенты активности постоянными¹⁾) и вводя их численное значение константы диссоциации):

$$c_4^s = K_g c_1^s c_3^{(p-q_1)}, \quad (1)$$

где c_1^s — концентрация вблизи поверхности электрода преобладающих в растворе комплексов (состава p), z -ион/см³; c_4^s — концентрация вблизи поверхности электрода непосредственно участвующих в переносе

¹⁾ В условиях наших опытов это допущение оправдывается, так как опыты проводились при постоянной ионной силе.

электрона в процессе разряда промежуточных комплексов (состава q_1) $г\text{-ион}/см^3$; c_3 — концентрация лиганда, которую считаем на два и более порядков выше концентрации ионов комплексообразующего металла, $моль/см^3$, поэтому можно практически пренебречь изменением концентрации лиганда вблизи поверхности электрода в процессе разряда; K_g — константа диссоциации комплекса состава p с образованием промежуточного комплекса состава q_1 , выраженная через концентрации ионов.

Скорость процесса разряда в соответствии с уравнением электродного процесса (б) дается выражением теории замедленного разряда ионизации [16]:

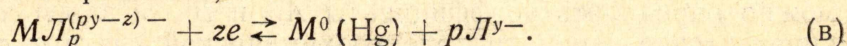
$$\vec{i} = K_I c_4^s e^{-\frac{\alpha_1}{b'} \varphi}; \quad b' = \frac{RT}{zF}, \quad (2)$$

где α_1 — коэффициент переноса процесса разряда ($0 < \alpha_1 < 1$); φ — потенциал электрода; K_I — константа скорости процесса разряда при $\varphi = 0$, $а \cdot см^3/г\text{-ион}$. Если процесс является полностью необратимым¹⁾, то катодный ток равен скорости процесса разряда; $\vec{i} = \vec{i} - \vec{i} \simeq \vec{i}$.

Константа скорости K_I связана со стандартной константой скорости процесса разряда K_{s1} и стандартной плотностью тока обмена j_{01} соотношением

$$K_I = \bar{S} j_{01} e^{\frac{\alpha_1}{b'} \varphi^0} = \bar{S} z F K_f = \bar{S} z F K'_{s1} e^{\frac{\alpha_1}{b'} \varphi^0}, \quad (3)$$

где K_f — константа скорости процесса разряда при $\varphi = 0$, $см/сек$; K'_{s1} — стандартная константа скорости процесса разряда промежуточного комплекса, $см/сек$; это скорость процесса разряда при $\varphi = \varphi^0$ и при концентрации атомов металла и промежуточного комплекса, равной $c_4 = c_2 = 1 \text{ моль}/см^3$ и концентрации лиганда, равной $c_3 = 1 \text{ моль}/л^2$; $\bar{S} = 5,1 \cdot 10^{-3} (m\tau)^{2/3}$ — средняя поверхность ртутного каплюющего электрода, $см^2$; φ^0 — формальный электродный потенциал электрохимической реакции²⁾:



¹⁾ Легко видеть, что скоростью обратного процесса можно пренебречь при условии:

$$(\varphi^0 - \varphi)_{\min} > b \left(\lg \frac{1+m\gamma}{1-m} - \lg \gamma g + p \lg C_3 \right),$$

полагая для простоты $\alpha_1 + \beta_2 \simeq 1$; $K_{s1} = K_{s2}$; $q_1 = q_2$; $D_1 = D_2$. Здесь $m = i/I_K$; $\gamma = I_K/I_a$; $100g$ — ошибка в процентах из-за неучета обратного процесса.

При $0,01 < \gamma < 100$; $0,1 < m < 0,9$; $C_3 = 1 \text{ моль}/л$; $g = 0,01$ получим: $(\varphi^0 - \varphi)_{\min}$ от b до $4b$, т. е. от $0,06/z$ до $0,24/z$ вольт. При этом значения K_{s1} в соответствии с формулой (11) колеблется в пределах от 10^{-3} до $10^{-5} \text{ см}/сек$; (при $m = 0,1$; $\alpha = 0,5$; $c_3 = 1 \text{ моль}/л$). (см. стр. 6).

Стандартное значение $c_3 = 1 \text{ моль}/л$ (а не $c_3 = 1 \text{ моль}/см^3$) принимается в связи с тем, что табличные данные для стандартного потенциала приводятся для $c_3 = 1 \text{ моль}/л$. Следует заметить, что при термодинамических расчетах стандартного или формального потенциала концентрации комплексных ионов в растворе и атомов металла в амальгаме также выражаются в моль/литр в отличие от размерности моль/см³, принятой при расчетах K_{s1} и K_{s2} в кинетических расчетах. Однако это различие не повлияет на численное значение, так как в термодинамическое выражение для φ^0 входит отношение этих концентраций (c_1/c_2).

²⁾ Значения формального потенциала φ^0 отличаются от значения стандартного термодинамического потенциала $\varphi^0_{\text{т.д.}}$ на величину:

$$\varphi^0 = \varphi^0_{\text{т.д.}} - b \lg \frac{f_1}{f_2 f_3^p},$$

где f_1, f_2, f_3 — коэффициенты активности соответственно комплексных ионов металла, атомов металла и лиганда.

Учитывая [1], что $c_1^* = I_k - \frac{i}{K_{u1}}$ (I_k — предельный диффузионный катодный ток, a ; $K_{u1} = 607 z D_1 m^{2/3} \tau^{1/6}$ — константа Ильковича; D_1 — коэффициент диффузии комплексных ионов (состава p) в растворе, $см^2/сек$; m — скорость вытекания ртути из капилляра, $мг/сек$; τ — период капания, $сек$, — получим из (2) с учетом (1) и (3)

$$\frac{i}{I_k - i} = \frac{zF\bar{S}}{K_{u1}} (K'_{s1} K_g) c_3^{-(p-q_1)} e^{\frac{\alpha_1}{b'} (\varphi^0 - \varphi)}. \quad (4)$$

Учитывая еще, что

$$\frac{zF\bar{S}}{K_{u1}} = 0,81 \left(\frac{\tau}{D_1} \right)^{1/2}; \quad K'_{s1} K_g = K_{s1}, \quad (5)$$

получим для необратимой катодной волны в растворе комплекса ионов выражение:

$$\frac{i}{I_k - i} = 0,81 \left(\frac{\tau}{D_1} \right)^{1/2} K_{s1} c_3^{-(p-q_1)} e^{\frac{\alpha_1}{b'} (\varphi^0 - \varphi)} \quad (6)$$

где K_{s1} — стандартная константа скорости разряда при концентрации преобладающего в растворе комплекса, равной единице ($c_2 = c_1 = 1 \text{ моль/см}^3$), в отличие от величины K'_{s1} D_1 — коэффициент диффузии преобладающих в растворе комплексных ионов, $см^2/сек$.

После логарифмирования формулы (6) получаем

$$\lg \frac{i}{I_k - i} = A_{1k} + B_{1k} (-\varphi), \quad (7)$$

где

$$B_{1k} = \frac{\alpha_1}{b}; \quad A_{1k} = \lg K_{s1} - \frac{1}{2} \lg \frac{1,51 D_1}{\tau} - (p - q_1) \lg c_3 + \frac{\alpha_1}{b} \varphi^0 \quad (8)$$

($b = 2, 3, b'$). Из прямой на графике в координатах $\lg i/I_k - i$ ($-\varphi$) можно определить коэффициенты A_{1k} и B_{1k} и затем по формулам (8) кинетические параметры электрохимической реакции α_1 и K_{s1} :

$$\alpha_1 = b B_{1k}; \quad \lg K_{s1} = \frac{1}{2} \lg \frac{1,51 D_1}{\tau} + (p - q_1) \lg c_3 + A_{1k} - \frac{\alpha_1}{b} \varphi^0. \quad (8a)$$

Для вычисления K_{s1} по формуле (8) нужно знать φ^0 и q_1 .

Если q_1 неизвестно, то следует изучить зависимость катодного потенциала полуволны от концентрации лиганда. При $i = \frac{1}{2} I_k$ и $\varphi = \varphi_{1/2}$ получим из (6):

$$(-\varphi_{1/2k}) = A_{2k} + B_{2k} \lg c_3, \quad (9)$$

где

$$B_{2k} = (p - q_1) \frac{b}{\alpha_1}; \quad A_{2k} = \frac{b}{\alpha_1} \left(\frac{1}{2} \lg \frac{1,51 D_1}{\tau} - \lg K_{s1} \right) - \varphi^0. \quad (10)$$

Из прямой на графике в координатах $(-\varphi_{1/2k})$, $\lg c_3$ находим коэффициенты A_{2k} и B_{2k} и затем по формулам (10) кинетические параметры q_1 и K_{s1} :

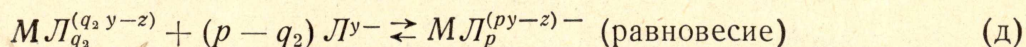
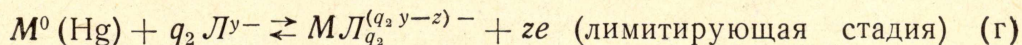
$$q_1 = p - \frac{\alpha_1}{b} B_{2k}; \quad \lg K_{s1} = \frac{1}{2} \lg \frac{1,51 D_1}{\tau} - \frac{\alpha_1}{b} A_{2k} - \frac{\alpha_1}{b} \varphi^0. \quad (11)$$

При правильности теории и расчетов значения K_{s1} , вычисленные по формулам (8) и (11), должны быть одинаковыми. На правильность

етории и на справедливость сделанных в начале статьи упрощающих предположений указывает также линейность графиков в координатах $\lg i/I_k - i$, $(-\varphi)$ и $(\varphi_{1/2k})$, $\lg c_3$ в соответствии с формулами (7) и (9). Нелинейность графиков в этих координатах указывает или на изменение состава преобладающего и промежуточного комплекса, или на несправедливость для изученной системы одного или нескольких сделанных при выводе математических соотношений предположений.

Вычисление β_2 , q_2 и K_{S2} по анодной волне

Пусть процесс анодного растворения металла из амальгамы при получении анодной волны на капляющем амальгамном электроде протекает через другой промежуточный комплекс (состава q_2):



Как было показано теоретически и подтверждено экспериментально одним из нас [10], при разных потенциалах состав комплексов разряжающихся и образующихся при ионизации металла из амальгамы может быть различен, если в электродном процессе может принимать участие несколько промежуточных комплексов.

При полной необратимости анодного процесса анодный ток дается выражением:

$$i = \overset{\leftarrow}{i} = K_{II} c_2^S c_3^{q_2} e^{\frac{\beta_2}{b'} \varphi^0}, \quad (12)$$

где $\overset{\leftarrow}{i}$ — скорость ионизации, a ; K_{II} — константа скорости анодного процесса при $\varphi = 0$, $a \cdot \text{см}^3/\text{г-ион}$; β_2 — коэффициент переноса процесса ионизации; c_2^S — концентрация атомов металла вблизи поверхности капли амальгамы, $\text{г-атом}/\text{см}^3$.

По аналогии с формулой (3) имеем

$$K_{II} = \bar{S} \cdot j_{02} e^{-\frac{\beta_2}{b'} \varphi^0} = \bar{S} z F K_b = \bar{S} z F K_{S2} e^{-\frac{\beta_2}{b'} \varphi^0}, \quad (13)$$

где K_b — константа скорости процесса ионизации при $\varphi = 0$, $\text{см}/\text{сек}$; K_{S2} — стандартная константа скорости ионизации при анодном растворении металла из амальгамы при $\varphi = \varphi^0$ и концентрации лиганда $C_3 = 1 \text{ моль}/\text{л}$.

Используя далее соотношения

$$c_2^S = I_a - i/K_{u2}; \quad K_{u2} = 607 z D_2^{1/2} m^{2/3} \tau^{1/6}; \quad \frac{z F \bar{S}}{K_{u2}} = 0,81 \left(\frac{\tau}{D_2} \right)^{1/2}$$

(I_a — предельный диффузионный анодный ток, a ; K_{u2} — константа Ильковича анодной волны; D_2 — коэффициент диффузии атомов металла в амальгаме, $\text{см}^2/\text{сек}$) получим по аналогии с формулой (6):

$$\frac{i}{I_a - i} = 0,81 \left(\frac{\tau}{D_2} \right)^{1/2} K_{S2} c_3^{q_2} e^{-\frac{\beta_2}{b'} (\varphi^0 - \varphi)} \quad (14)$$

или

$$\lg \frac{I_a - i}{i} = A_{1a} + B_{1a} (-\varphi), \quad (15)$$

где

$$B_{1a} = \frac{\beta_2}{b}; \quad A_{1a} = -\lg K_{S2} + \frac{1}{2} \lg \frac{1,51 D_2}{\tau} - q_2 \lg c_3 + \frac{\beta_2}{b} \varphi, \quad (16)$$

Из прямой на графике в координатах $\lg \frac{I_a - i}{i}$, $(-\varphi)$ можно определить коэффициенты A_{1a} и B_{1a} и затем по формуле (16) кинетические параметры β_2 и K_{S2} :

$$\beta_2 = bB_2; \lg K_{S2} = \frac{1}{2} \lg \frac{1,51 D_2}{\tau} - q_2 \lg c_3 - \lg \frac{I_a - i}{i} + \frac{\beta_2}{b} (\varphi^0 - \varphi). \quad (17)$$

Для определения K_{S2} по формуле (17) нужно знать q_2 .

Полагая $i = \frac{1}{2} I_a$ и $\varphi = \varphi_{1/2}$, преобразуем формулу (14) к виду:

$$-\varphi_{1/2} = A_{2a} + B_{2a} \lg c_3, \quad (18)$$

где

$$B_{2a} = q_2 \frac{b}{\beta_2}; \quad A_{2a} = -\frac{b}{\beta_2} \left(\frac{1}{2} \lg \frac{1,51 D_2}{\tau} - \lg K_{S2} \right) - \varphi^0. \quad (19)$$

Из прямой на графике в координатах $(-\varphi_{1/2a}, \lg c_3)$ находим коэффициенты A_{2a} и B_{2a} и затем по формулам (19) кинетические параметры q_2 и K_{S2}

$$q_2 = \frac{\beta_2}{b} B_{2a}; \quad \lg K_{S2} = \frac{1}{2} \lg \frac{1,51 D_2}{\tau} - \frac{\beta_2}{b} A_{2a} + \frac{\beta_2}{b} \varphi^0. \quad (20)$$

При правильности теории значения K_{S2} , вычисленные по формулам (17) и (20), должны быть одинаковыми.

Линейность графиков в координатах $\lg I_a - i/i$, $(-\varphi)$ и $(-\varphi_{1/2a})$, $\lg c_3$ указывает на постоянство состава преобладающих и участвующих в переносе электрона комплексов в рассматриваемом интервале потенциалов и концентраций лиганда, и также на правильность упрощающих предположений, сделанных при выводе математических соотношений.

Заметим еще, что сделанное нами ранее [10] предположение о возможности участия в электродном процессе двух или более промежуточных комплексов как в процессе разряда, так и в процессе ионизации косвенно подтверждается приведенными выше расчетами.

Вычисление усредненных значений $\bar{q}$ и $\bar{K}_S$ по разности потенциалов $\Delta\varphi_{1/2ak}$

При расчетах кинетических параметров K_{S1} и K_{S2} по катодной и анодной волне необратимого электрохимического процесса часто оказывается неизвестной величина формального (или стандартного) потенциала φ^0 . В этом случае целесообразно вычислять средние значения $\bar{K}_S$ по разности анодного и катодного потенциалов полуволны $\Delta\varphi_{1/2ak}$. Исключая φ^0 из формул (9) и (18) с учетом (10) и (19), получим

$$\Delta\varphi_{1/2ak} = A_{ak} + B_{ak} \lg c_3, \quad (25)$$

где

$$B_{ak} = (\bar{\beta}p - \bar{q}) \frac{b}{\bar{\beta}\alpha_1}; \quad A_{ak} = \frac{b}{\bar{\beta}\alpha_1} \left(\frac{1}{2} \lg \frac{1,51 \bar{D}}{\tau} - \lg \bar{K}_S \right). \quad (26)$$

График в координатах $\Delta\varphi_{1/2ak}$, $\lg c_3$ в соответствии с (25) должен изображаться прямой линией. По определенным из графика значениям коэффициентов A_{ak} и B_{ak} находим значения $\bar{q}$ и $\bar{K}_S$:

$$\bar{q} = \bar{\beta}p - \frac{\bar{\beta}\alpha_1}{b} B_{ak}; \quad \lg \bar{K}_S = \frac{1}{2} \lg \frac{1,51 \bar{D}}{\tau} - \frac{\bar{\beta}\alpha_1}{b} A_{ak}. \quad (27)$$

Значения усредненной плотности стандартного тока обмена j_0 усредненного тока обмена $\bar{i}_0$ находим по формулам:

$$\bar{j}_0 = zF\bar{K}_S; \quad \bar{i}_0 = \bar{j}_0 \bar{c}_3^{\bar{q}-\beta} \bar{c}_1^{\bar{\beta}} \bar{c}_2^{\bar{\alpha}}. \quad (28)$$

Усредненные значения $\bar{K}_S$, $\bar{j}_0$, $\bar{i}_0$, и $\bar{q}$, $\bar{D}$, $\bar{\beta}$, $\bar{\alpha}$ связаны с действительными значениями этих величин при катодном и анодном потенциалах полуволн следующими соотношениями:

$$\bar{K}_S = K_{S1}^{\bar{\beta}} K_{S2}^{\bar{\alpha}} = K_f^{\bar{\beta}} K_b^{\bar{\alpha}}; \quad \bar{j}_0 = zF\bar{K}_S, \quad (29)$$

$$\bar{i}_0 = i_{01}^{\bar{\beta}} i_{02}^{\bar{\alpha}}; \quad \bar{j}_0 = j_{01}^{\bar{\beta}} j_{02}^{\bar{\alpha}}; \quad \bar{\alpha} = \frac{\alpha_1}{\alpha_1 + \beta_2}, \quad (30)$$

$$\bar{q} = \bar{\beta} q_1 + \bar{\alpha} q_2; \quad \bar{D} = \bar{\beta} D_1 + \bar{\alpha} D_2; \quad \bar{\beta} = \frac{\beta_2}{\alpha_1 + \beta_2}. \quad (31)$$

Легко видеть, что для вычисления усредненного значения, а также всех других кинетических параметров (усредненных и неусредненных), в формулах (27—31) не нужно знать численного значения формального (или стандартного) потенциала φ^0 .

Вычисление эффективного значения формального потенциала

Из формул (9) и (18) с учетом (10) и (19) получаем:

$$-\bar{\varphi}_{1/2} = \bar{A} + \bar{B} \lg c_3; \quad \bar{\varphi}_{1/2} = \bar{\alpha} \varphi_{1/2}^0 + \bar{\beta} \varphi_{1/2}^0, \quad (32)$$

где

$$\bar{A} = \left(\varphi^0 - b \lg \frac{K_{S1}}{K_{S2}} \right) + \frac{b}{2} \lg \frac{D_1}{D_2}; \quad \bar{\beta} = (p + q_2 - q_1) b. \quad (33)$$

Из графика в координатах $-\varphi_{1/2}$, $\lg c_3$, который при правильности исходных предположений должен иметь вид прямой, находим коэффициенты $\bar{A}$ и $\bar{B}$ и далее:

$$q_1 - q_2 = p - \frac{\bar{B}}{b}; \quad \varphi^0 - b \lg \frac{K_{S1}}{K_{S2}} = \bar{A} - \frac{b}{2} \lg \frac{D_1}{D_2}. \quad (34)$$

Таким образом, для вычисления φ^0 по формуле (34) нужно знать отношение K_{S1}/K_{S2} . Однако для вычисления величин K_{S1} и K_{S2} (и их отношения) из полярографических данных нужно знать численное значение формального потенциала φ^0 . Поэтому не представляется возможным вычислить одновременно из полярографических данных φ^0 и отношение K_{S1}/K_{S2} .

Сделаем упрощающее предположение, что $K_{S1}/K_{S2} = 1$. Назовем значение φ^0 при $K_{S1}/K_{S2} = 1$ эффективным формальным потенциалом. Пренебрегая вычитаемым $b/2 \lg(D_1/D_2)$ в формуле (34), получим:

$$\varphi_*^0 = \bar{A}. \quad (35)$$

Совпадение численного значения φ_*^0 с табличным значением формального (стандартного) потенциала указывает на правильность сделанного предположения, т. е. на близость K_{S1}/K_{S2} к единице.

Опытная проверка полученных в этой статье теоретических соотношений будет опубликована в другом месте.

Выводы

1. Развита теория необратимых анодно-катодных волн на амальгамном капаящем электроде в растворе комплексных ионов в пред-

положении, что механизм электродного процесса (состав промежуточного комплекса) при катодном и анодном потенциалах полувольты различен.

2 Выведены математические соотношения для вычисления стандартной константы скорости электрохимической реакции, состава промежуточного комплекса и коэффициентов переноса по зависимости катодного и анодного потенциалов полувольты от логарифма концентрации лиганда.

3. Выведены математические соотношения, связывающие истинные значения кинетических параметров электрохимического процесса при катодном и анодном потенциалах полувольты с усредненными значениями кинетических параметров, определяемых в прежней теории (1955 года).

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Г. Стромберг. Ж. физич. химии, **29**, 409, 1955.
 2. А. Г. Стромберг. Ж. физич. химии, **29**, 2152, 1955.
 3. А. Г. Стромберг, М. К. Иванцова. ДАН СССР, **100**, 303, 1955.
 4. А. Г. Стромберг. Ж. физич. химии, **31**, 1704, 1957.
 5. А. Г. Стромберг. Тр. 4-го совещ. по электрохимии. Изд. АН СССР, стр. 213, 1959.
 6. А. Г. Стромберг, А. И. Картушинская. Сб. Теория и практика полярографического анализа. Изд. ШТИИИЦА, Кишинев, стр. 341, 1962.
 7. А. Г. Стромберг, А. И. Картушинская. Ж. физич. химии, **35**, 1058, 1961.
 8. А. Г. Стромберг, А. И. Картушинская. Изв. СО АН СССР, № 11, 88, 1961.
 9. А. И. Картушинская, А. Г. Стромберг. Ж. Неорг. химии, **7**, 291, 1962.
 10. А. Г. Стромберг. Ж. физич. химии, **38**, 2999, 1964.
 11. А. И. Молодов, В. В. Лосев. Электрохимия, **1**, 149, 1965.
 12. Н. Matsuda, V. Ayabe. Z. Elektrochemie, **63**, 1164, 1959.
 13. N. Matsuda, V. Ayabe. Z. Elektrochemie, **66**, 469, 1962.
 14. Н. Matsuda, V. Ayabe. Ber. Bunsengesellschaft, **67**, 593, 1963.
 15. А. Г. Стромберг, В. А. Иголинский. Ж. физич. химии **36**, 2714, 1962.
 16. А. Н. Фрумкин, В. С. Багоцкий, З. А. Иофа, Б. Н. Кабанов. Кинетика электродных процессов, изд. МГУ, М., 1952.
-