

К ВОПРОСУ О МЕХАНИЗМЕ ЭЛЕКТРОКРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПРИ
ОСАЖДЕНИИ МЕТАЛЛОВ ИЗ РАСТВОРОВ КОМПЛЕКСНЫХ
СОЛЕЙ

А. Левин

Уральский индустриальный институт им. С. М. Кирова

ВВЕДЕНИЕ

Если по вопросу о механизме зарождения кристаллов в жидкостях имеются обширные литературные данные¹, то, наоборот, исследований по электрокристаллизации совершенно недостаточно. Обращают на себя внимание два обстоятельства: во-первых, то, что работы в области электрокристаллизации, как правило, велись попутно с решением других вопросов, и, во-вторых, то, что даже лучшие, имеющиеся в настоящее время исследования (Volmer) не дают полной картины этого важного для технологии и теорий вопроса. Пытаясь решить эту задачу, мы наблюдали, что при электролизе концентрированного раствора CuSO_4 при небольших токах (порядка $0,1 \cdot 10^{-5}$ А) на платиновом катоде образуется лишь несколько отдельных крупных кристаллов или кристаллообразований. Остальная поверхность электрода остается пассивной. Так, например, спустя 16 часов после включения тока в бинокулярный микроскоп можно было наблюдать картину, изображенную на рис. 1.

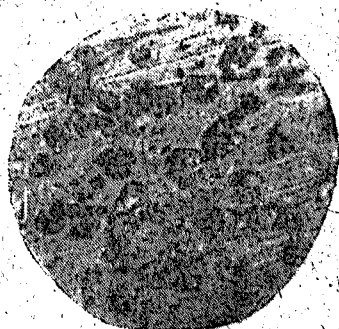


Рис. 1

Подобную же пассивацию катодов, возникающую в процессе электрокристаллизации металлов, наблюдали А. Г. Самарцев² и А. Т. Ваграмян³.

Повидимому, некоторое представление о характере электролитических осадков могут дать подсчет и измерения величины кристаллов, осаждаемых при пропускании малых токов.

Такие подсчеты впервые были проведены Р. Виналь и М. Даниэлем в 1912 г., затем Атенем и Борлейджем⁴. К. Аридт⁵ также наблюдал осадки и подсчитывал число кристаллов меди, полученных при пропускании очень малых количеств электричества. Автором было показано, что число кристаллов, образованных одним и тем же током, заметно возрастает с разведением электролита.

К аналогичным выводам, на основании наблюдения за ростом кристаллов в растворах AgNO_3 , пришел значительно позднее А. Г. Самарцев⁶. Как отмечает автор, особенно заметное влияние концентрации на структуру осадка имеет место в области разбавленных растворов.

Следуя по этому пути, представляло интерес получить осадки металлов из очень сильно разведенных растворов простых солей и сравнить их с таковыми из комплексных электролитов.

Как известно, комплексные растворы, в отличие от разбавленных (составленных из простых солей), характеризуются наличием „постоянного запаса“ катионов, доставляемых к катоду, благодаря непрерывной диссоциации сложного соединения в растворе.

Для создания такого же запаса готовых к разряду простых ионов и в целях достаточно быстрого и равномерного подведения их к электроду, мы осуществляли интенсивную проточную циркуляцию электролита с помощью большого стеклянного резервуара вместимостью до 100 л, установленного вверх.

Приготовленные растворы содержали очень малые концентрации простых солей меди и серебра (0,16 г в 100 л дистиллированной воды). По мере осаждения металла на катоде, концентрация их еще не сколько уменьшалась. Испытуемые растворы, в целях предотвращения комплексообразования и других осложнений, не содержали никаких посторонних добавок.

Из резервуара электролит самотеком, со скоростью 0,3 л в минуту поступал в электролизер. Последний представлял собой стеклянный сосудик объемом в 30 мл. Катодом здесь служила хорошо отполированная поверхность сечения платиновой проволоки ($S=0,6$ мм), впаянной в стеклянный толстостенный капилляр⁷. Через притертую пробку капилляр вводился в сосудик и катодная поверхность устанавливалась в горизонтальное по отношению к бинокулярному микроскопу положение. Весь электролизер помещался на столике микроскопа, который был снабжен винтовым окулярным микрометром.

Наблюдение за изменением катодной поверхности в процессе электролиза производилось через крышку электролизера (предметное стекло) и слой электролита. В целях обеспечения максимального увеличения (до $\times 400$) толщина слоя раствора над катодом не превышала 0,05 см. С этой же целью и предметное стекло выбиралось возможно тонким. Анодами служили две платиновые проволоочки, вставленные с противоположных сторон сосуда. Сила тока, пропускаемого через систему, начиная с момента включения и до конца опыта, поддерживалась постоянной. Стабилизация тока достигалась последовательным включением в питающую цепь большого сопротивления (от 0,5 до 5 мегом).

РЕЗУЛЬТАТЫ ОПЫТОВ

Серебро. Как оказалось, в случае электролиза сильно разведенных растворов AgNO_3 с концентрацией ионов (Ag^+), близкой к концентрации их в комплексных электролитах (см. табл. 1), осадки образуются сразу на всей катодной поверхности и их структура напоминает аморфную.

В некоторых случаях, при более высоких плотностях тока на катоде, имело место образование черных порошкообразных покрытий, которые по выключении тока постепенно меняли свой цвет в светло-серый.

Последнее находится в согласии с наблюдениями ряда авторов, отмечающих факт сокращения объема осадков серебра после выключения тока⁸. Кольшуттер и Якобер⁹ объясняют, например, это явление переходом нестабильных черных осадков в более стабильную форму.

Как показали определения, выходов по току серебра ($\sim 30\%$), здесь плотность тока значительно превышала предельную. Во всех других опытах с меньшими плотностями тока (ниже $0,1 \text{ мА/см}^2$) получились светлые мелкокристаллические равномерные по всей поверхности катода осадки.

Имея в виду, что емкость двойного электрического слоя пропорциональна истинной поверхности электрода¹⁰, представляло значительный интерес сравнить емкости платинового катода, покрытого серебром в разных комплексных и простых электролитах. С этой целью было осуществлено покрытие последовательно в цианистом, иодидном, роданистом и аммиачном растворах комплексного серебра и затем в различно разведенных растворах AgNO_3 .

Таблица 1

Равновесные потенциалы серебра и емкость двойного слоя электрода, в зависимости от разведения или наличия комплексобразователя (концентрации катионов серебра в электролите)

Емкость определялась при $I=5,0$ А; $\lambda=30$ мин.; $t=20^\circ$

Концентрация AgNO_3	Добавка комплексобразователя				E_{Ag} В	$P_{\text{Ag}} = -$ $\lg C_{\text{Ag}}$	Емкость двойного слоя μF
	состав добавки	г/л	N	формула комплексного соединения			
2 н.	—	—	—	—	+0,873	—	>266,5
0,04 н.	—	—	—	—	+0,715	—	180,0
Сильно разведенный раствор	—	—	—	—	+0,448	5,8	128,0
То же	—	—	—	—	+0,413	6,7	111,0
То же	—	—	—	—	+0,365	7,2	103,5
0,01 н.	NH_4OH	17,5	1,0	$[\text{AgNH}_3]\text{NO}_3$	+0,341	7,8	100,0
0,01 н.	KCNS	97,0	1,0	$\text{K}[\text{Ag}(\text{CNS})_2]$	+0,071	12,0	72,5
0,01 н.	KJ	166,0	1,0	$\text{K}(\text{AgJ}_2)$	-0,131	15,9	58,5
0,01 н.	KCN	1,6	0,025	$\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$	-0,217	17,5	52,0

В процессе осаждения металла на платиновый электрод каждый раз соблюдались одинаковые условия электролиза: сила тока — 5 мА, выдержка — 30 минут, $t=20^\circ$, без перемешивания. После электролиза осадки промывались, насыщались водородом и затем осциллографически определялась их емкость¹¹.

Результаты измерений приведены в последней колонке табл. 1. Как видно, поверхность электрода, в зависимости от примененного комплексобразователя (вернее, от концентрации ионов металла в растворе), несколько меняется. Так, например, если емкость электрода, покрытого серебром, в цианистой ванне равнялась 52 μF , то в аммиачном растворе она достигла 100 μF , т. е. в последнем случае поверхность электрода увеличилась почти в 2 раза и т. д. Что касается сильно разведенных растворов AgNO_3 , то здесь также имело место закономерное изменение емкости двойного слоя, вполне согласующееся с результатами, полученными для комплексных соединений.

Абсолютные значения емкости электродов, покрытых серебром, из комплексных и сильно разбавленных растворов, при соизмеримой концентрации (Ag^+) имеет величины одного и того же порядка.

Переходя к относительно концентрированным (0,04 н.) и концентрированным (2 н.) растворам AgNO_3 , было замечено, что емкости двойного слоя здесь значительно возрастают. Так, например, попытка определить истинную поверхность электрода, покрытого серебром из 2 н. AgNO_3 , не привела к определенному результату вследствие того, что при пропускании водорода через электролизер, дендриты, а иногда и крупные кристаллообразования срывались с поверхности. Таким образом, цифра (266 μF), приведенная в табл. 1, является явно преуменьшенной.

Следует далее отметить, что, в случае применения изогнутой спиральной платиновой пластинки и при работе с одним анодом, покрытие, полученное из разведенного относительно AgNO_3 электролита, оказывалось совершенно равномерным по всей поверхности катода (с обеих сторон). Осадок был настолько прочным, что изгибы не вызывали отслаивания. Наконец, для сравнения микроструктуры серебряных покрытий на рис. 2, 3 и 4 приводятся фотографии

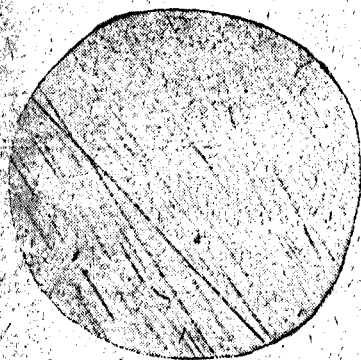


Рис. 2

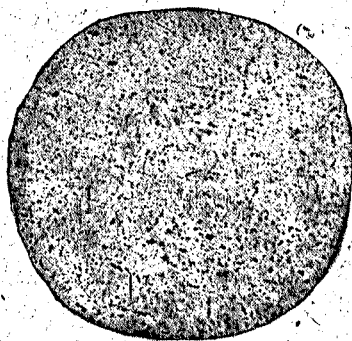


Рис. 3

осадков, образовавшихся при одинаковых условиях (перемешивании, температуре, плотности тока) из а) разведенных (10^{-8} г.и./л.), б) концентрированных (2н. AgNO_3) и в) комплексных (0,1 н. $\text{K}[\text{Ag}(\text{CNS})_2]$) растворов серебра. Как видно из приведенных фотографий, осадки, полученные при электролизе сильно разведенных растворов, имеют поликристаллическую структуру.

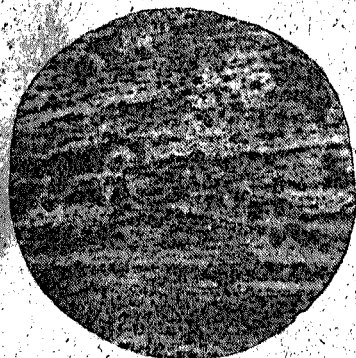


Рис. 4

Таким образом, на основании непосредственного наблюдения за процессом электрокристаллизации, а также из определения емкости электродов, можно сделать заключение, что покрытия серебра, полученные из очень разбавленных растворов AgNO_3 и комплексных электролитов, имеют идентичный характер.

Медь. Как следует из данных табл. 2, „равновесные“ потенциалы меди относительно сильно разбавленных растворов CuSO_4 имеют сравнимые значения с таковыми в комплексных электролитах. Электролиз сильно разведенных растворов в условиях, аналогичных вышеописанным, т. е. с интенсивной циркуляцией, позволил получить плотные осадки меди, правда, с очень незначительными выходами по току. Так, например, при $i_k = 1,2 \text{ mA/cm}^2$ выход по току достигал всего 15%. Очевидно, что применяемые плотности тока значительно превышали предельные условия (в растворах с такой высокой концентрацией).

Для сравнения микроструктуры полученных покрытий на рис. 5, 6, 7 приводятся фотографии катодных осадков меди из а) 0,1 н раствора $\text{KCu}(\text{CNS})_2$, б) сильно разведенного ($[\text{Cu}^{+2}] \approx 10^{-8}$ г.и./л.) и с концентрированного (насыщенного) раствора CuSO_4 .

Таблица 2

Изменение „равновесных потенциалов“, концентраций свободных катионов меди и емкости двойного слоя, в зависимости от комплексообразователя или разведения

Основные исходные компоненты	Формула комплексного соединения	E° В	$P_{Me} = -$ $\lg c_{Me}$	Емкость μF
$CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (насыщенный)	—	—	—	202
$CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (0,1 н.)	—	+0,271	2,40	151
$CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (разведенный раствор)	—	+0,139	7,0	110
$CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (очень сильно разбавленный раствор)	—	+0,081	9,6	105
$CuSO_4 \cdot 5H_2O$ $Na_2C_2O_4$	$Na_2[Cu(C_2O_4)_2] \cdot 2H_2O$ 0,1 н.	+0,124	7,4	109
$CuSO_4 \cdot 5H_2O$ $Na_2P_2O_7 \cdot 10H_2O$	$Na_2[CuP_2O_7] \cdot xH_2O$ 0,1 н.	+0,085	9,1	106,5
$CuSO_4 \cdot 5H_2O$ $Na_2C_2O_4$ NH_4OH (25%)	$(NH_4)_2[Cu(C_2O_4)_2] \cdot 2H_2O$ 0,1 н.	+0,004	11,6	—
$CuSO_4 \cdot 5H_2O$ NH_4OH (25%)	$[Cu(NH_3)_4]SO_4$ 0,1 н.	—0,006	12,0	—
$CuSO_4 \cdot 5H_2O$ $Na_2S_2O_3$	$Na[Cu(S_2O_3)] \cdot xH_2O$ 0,1 н.	—0,310	14,1	—
$Cu(C_2H_3O_2)_2 \cdot H_2O$ NH_4CNS	$NH_4[Cu(CNS)_2] \cdot xH_2O$ 0,1 н.	—0,360	15,1	96
$Cu(C_2H_3O_2)_2 \cdot H_2O$; KCN; Na_2SO_3 ; Na_2CO_3	$K_2Cu(CN)_3$ 0,1 н.	—0,610	19,3	80

Сравнивая картину электрокристаллизации меди из сильно разведенных и комплексных растворов, мы наблюдали равномерное и очень быстрое (в течение первых 10—15 минут) образование поликристаллических осадков. В обоих случаях цвет получающихся покрытий, в зависимости от величины применяемой плотности тока, несколько менялся. Определение емкости двойного слоя осадков, образованных при электролизе комплексных, сильно разбавленных и концентрированных растворов меди, полностью подтвердило выводы, сделанные выше для аналогичных растворов серебра (см. последнюю колонку табл. 2).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Естественно предполагать, что падение концентрации ионов у растущих центров должно смещать потенциал электрода в сторону электроотрицательных значений его лишь до уровня, соответствующего образованию ионовых зародышей.

Это значит, что предельная плотность тока не достигает здесь тех больших значений, которые характерны, например, для концентрированных растворов простых солей¹².

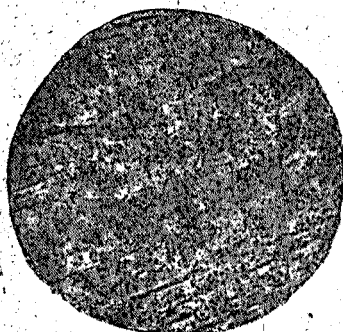


Рис. 5

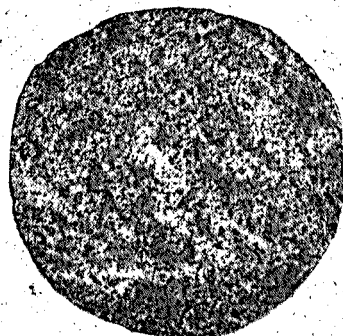


Рис. 6

Малые значения $i_{пр.}$ для осаждения металлов из комплексных растворов могут быть, вообще говоря, объяснены двойко. Ионы металлов в исследуемых нами растворах образуют весьма стойкие сложные соединения, различные по своему составу.

Наряду с анионами типа MeX'_2 , которые, как правило, образуются лишь в очень концентрированных относительно комплексообразователя растворах, необходимо также считаться с возможностью образования более сложных анионов. Однако ход рассуждений остается в основном тем же. Поэтому для простоты мы в дальнейшем будем иметь в виду анионы простейшего типа, т.е. MeX'_2 . Если допустить, по Габеру¹³, что процесс осаждения металлов из растворов комплексных солей происходит путем непосредственного разряда сложных ионов, то весьма малые значения предельной плотности тока

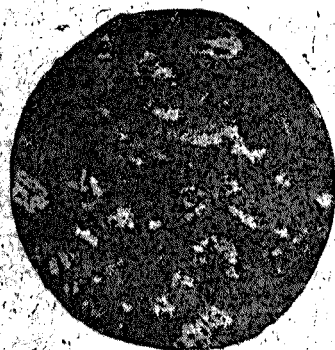


Рис. 7

для растворов с большой концентрацией таких ионов, например, в случае применения быстро текущего ртутного катода¹⁴, можно объяснить лишь при допущении образования покровной пленки.

Последняя, естественно, должна сильно уменьшать фактическую поверхность электрода и тем самым затруднять диффузию MeX'_2 к катоду. Однако применение струйчатого электрода с непрерывно обновляющейся поверхностью ртути, повидимому, исключает возможность образования такой пленки¹⁵. Таким образом, нужно полагать, что процесс происходит путем разряда свободных не связанных в комплекс металлических ионов. Так как, далее, концентрация последних в примененных растворах очень мала, то малые значения предельных плотностей тока обязаны либо недостаточной скорости диф-

фузии ионов Me^+ к катоду, либо замедленной диссоциации комплексного аниона. Несомненным является тот факт, что в данном случае оба эти процесса должны быть достаточно медленными, так как в конечном счете они определяют концентрацию свободных катионов у электрода. В самом деле, если процесс диффузии протекает замедленно, а диссоциация происходит достаточно быстро, то недостаток ионов Me^+ будет легко пополняться последней, так как концентрация комплексных ионов у электрода велика и практически неизменна. Наоборот, если диссоциация замедленна, а диффузия имеющихся в растворе свободных ионов протекает сравнительно быстро, то наступление предельной плотности тока будет зависеть главным образом от скорости диффузии ионов из раствора к электроду.

Проанализируем экспериментальный материал, исходя из того положения, что покровная пленка не образуется и процесс осаждения металла осуществляется разрядом простых катионов.

В этом случае при замедленной диссоциации аниона и недостаточной диффузии катионов концентрация последних у катода будет следующим образом связана с плотностью тока:

$$i = k_1[\text{MeX}'_2] - k_2[\text{Me}^+]_k[\text{X}'] + \Delta\{[\text{Me}^+] - [\text{Me}]_k\} \quad (1)$$

или

$$[\text{Me}^+]_k = [\text{Me}] \left\{ 1 - \frac{i}{i'_{\text{пр.}} - i''_{\text{пр.}}} \right\}. \quad (2)$$

При этом допускается, что концентрации $[\text{MeX}'_2]$ и $[\text{X}']$ в прикатодном слое те же, что и во всей массе электролита.

Величины $i'_{\text{пр.}}$ и $i''_{\text{пр.}}$ равны

$$(i'_{\text{пр.}} = k_1[\text{MeX}'_2]; \quad i''_{\text{пр.}} = \Delta[\text{Me}^+] = \Delta \frac{k_1[\text{MeX}'_2]}{k_2[\text{X}']}), \quad (3)$$

являются соответственно предельными плотностями тока для процессов: а) диссоциации комплексных ионов ($i'_{\text{пр.}}$) и б) диффузии ионов металла ($i''_{\text{пр.}}$).

Как следует из уравнения (2), концентрация (Me^+) у катода будет определяться преимущественно тем процессом, для которого величина $i'_{\text{пр.}}$ будет большей. Отношение же последних может быть получено из уравнения (3), а именно:

$$\frac{i'_{\text{пр.}}}{i''_{\text{пр.}}} = \frac{k_2[\text{X}']}{\Delta}, \quad (4)$$

откуда следует, что, кроме константы скорости ассоциации и коэффициента диффузии (Δ), это отношение зависит от концентрации свободных анионов $[\text{X}']$.

При этом надо иметь в виду, что $[\text{X}']$ только в простейшем случае входит в уравнение (4) в первой степени. Следовательно, в концентрированных относительно КХ растворах можно, повидимому, принять, что величина предельной плотности тока определяется в основном $i''_{\text{пр.}}$, т. е. замедленной диссоциацией сложных ионов.

Действительно, как следует из опытных данных, осаждение металлов из растворов комплексных солей сопровождается поляризацией, которая меняется по закону:

$$\eta = \frac{RT}{nF} \ln \left(1 - \frac{i}{i_{\text{пр.}}} \right),$$

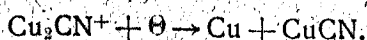
целиком вытекающему из указанных выше представлений¹⁰.

Следовательно, представления Габера о возможности непосредственного разряда металла из комплексного иона, адсорбированного на катоде, не подтверждаются.

Что касается вывода Глазунова о том, что особенности структуры катодных осадков при электролизе комплексных растворов объясняются вторичными процессами¹⁷, то он также вызывает ряд возражений. В самом деле, Глазунов утверждает, что вторичное осаждение металла должно быть совершенно особенным и давать своеобразный рост и вид катодных осадков по сравнению с электролизом простых солей. Однако в действительности под микроскопом мы наблюдали как для случая комплексных электролитов, так и для электролиза сильно разбавленных растворов простых солей, что осаждение металла происходит совершенно равномерно по всей катодной поверхности. То положение, что разряд катионов, находящихся в малых концентрациях в водных растворах, т. е. в присутствии ионов H^+ , невозможен, также не подтверждается.

Выше была показана полная возможность осаждения металлических ионов, находящихся в чрезвычайно малой концентрации в водных растворах, т. е. в присутствии H^+ . Последнее, кстати, легко подтвердить простым расчетом.

Далее Глазунов при осаждении меди на пластинку из цианистой ванны при $i_k = 100 \text{ А/м}^2$ в течение 15—50 секунд заметил¹⁸, что стеклянные нити также покрывались медью. Отсюда Глазунов приходит к заключению, что краткое время электролиза исключает возможность первичного образования осадка на нитях и что осаждающийся на катоде металл является продуктом реакции:



Как нам кажется, выделение меди по этой реакции имеет несомненное сходство с обычной цементацией. Таким образом мы вправе ожидать здесь плохого сцепления меди с основным металлом. Однако опыт противоречит этому. Известно, что из цианистых ванн получают такие прочные осадки, что даже при высоких температурах и давлениях они не отслаиваются от железа¹⁹. Следовательно, одного факта осаждения слоя меди на нитях недостаточно, чтобы сделать вывод о катодном осаждении металла из комплексных солей как о вторичном процессе.

Наконец, допущение, сделанное Глазуновым, о существовании в растворах цианидов сложных комплексных катионов также не спасает высказанной автором гипотезы по двум причинам. Во-первых, потому что, встав на точку зрения вторичного осаждения металлов, Глазунов не приводит достаточно убедительных доказательств этому и, во-вторых, потому что для такого допущения совершенно необязательно присутствие в растворе сложных катионов типа $AgCN^+$, так как то же самое можно предположить относительно обычных комплексных анионов серебра (т. е. $AgCN'^2$).

ВЫВОДЫ

1. Возможность получения мелкокристаллических плотных осадков из сильно разбавленных растворов простых солей подтверждает то положение, что особенности структуры катодного осадка при электролизе комплексных солей объясняются малой концентрацией свободных катионов.

2. Как в случае электролиза сильно разведенных, так и в комплексных растворах происходит разряд простых ионов и структура осадка зависит от концентрации их в прикатодном слое.

3. Результаты опытов и простейший расчет показывают полную возможность разряда ионов металла, находящихся в чрезвычайно малой концентрации из водных растворов, т. е. в присутствии ионов водорода. Соотношение же, в котором будет происходить разряд отдельных ионов, зависит от господствующей на катоде плотности тока и от сопровождающей огаждение каждого из них поляризации.

ON THE MECHANISM OF ELECTROCRYSTALLIZATION IN THE PRECIPITATION OF METALS FROM SOLUTIONS OF COMPLEX SALTS

A. Levin

Summary

1. The possibility of obtaining fine crystalline compact precipitates from very dilute solutions of simple salts confirms the statement that the particularities in the structure of the cathode precipitate in the electrolysis of complex salts can be explained by the low concentration of free cathions.

2. Both in the case of the electrolysis of very dilute and of complex solutions there is a discharge of simple ions and the structure of the precipitate depends upon their concentration in the layer near the cathode.

3. Results of experiments and simple calculation show the possibility of the discharge of metal ions in extremely low concentration from aqueous solutions, i. e. in the presence of hydrogen ions. The ratio according to which the discharge of separate ions will take place depends upon the density of the current on the cathode and upon polarization accompanying the precipitation of each ion.

ЛИТЕРАТУРА

1. См. Н. Фукс. О зарождении кристаллов. Успехи физических наук, 15, 4, 496 (1935); там же список литературы. — 2. А. Г. Самарцев. ДАН, 2, 478 (1935); см. также А. И. Кан-Коган. ЖОХ, 13, 1697 (1939). — 3. А. Т. Ваграмян. ЖФХ, 7, 683 (1937); 13, 311 (1939); ДАН, 22, 243 (1939). — 4. Aten a. Boenlage. Pays-Bas, 39, 720 (1920). — 5. K. Arndt. Techn. Electrochemie, Stuttgart, 370 (1929). — 6. А. Г. Самарцев. Тр. II конференции по коррозии металлов, 1, 133 (1940). — 7. См. Н. Т. Ваграмян. ЖФХ, 8, (1940). — 8. Mullus a. From. Ber., 27, 645 (1894); F. Foerster, Electrochem. Wasseriger Lösungen, 390 (1932); К. Иванов и О. Кудра, ЖФХ, 6, 469 (1936). — 9. Kohsehlitter u. Jakob. Z. Electrochem. 33, 290 (1927). — 10. M. Proskurnin a. A. Frumkin. Trans. Farad. Soc., 31, 110 (1935); Е. Кабанов и Р. Юдкевич. ЖФХ, 13, 813 (1939). — 11. А. Левин и В. Сотникова. Емкость двойного слоя и определение истинной поверхности электрода в процессе снятия поляризационных кривых. ЖОХ, 13, 661 (1939). — 12. О. Есин и А. Левин. ЖОХ, 6, 153 (1936); Тр. УИИ им. С. М. Кирова, 1, 47 (1936); 3, 3 (1937). — 13. Haber. Z. Electrochem., 10, 433, 773 (1904); Б. Н. Кабанов, гл. 28, М. Дола. Основы теоретической и экспериментальной электрохимии (1937). — 14. О. Есин, М. Лошкарёв и К. Софийский. ЖФХ, 10, 132 (1937). — 15. О. Есин, М. Лошкарёв, З. Левитина и К. Русанова. ЖПХ, 13, 56 (1940). — 16. А. Левин. ЖФХ, 15, 918 (1941); А. Левин и В. Сотникова. ЖФХ (в печати). — 17. A. Glasnow. Chem. Listy, 38, 246 (1938); Z. Phys. Chem., 185, 393 (1939). — 18. A. Glasnow. Chem. Listy, 34, 2 (1940). — 19. А. Левин и М. Лошкарёв. ЖПХ (в печати).

Поступило в Редакцию
25 июня 1943 г.