

КИНЕТИКА ИОНИЗАЦИИ ВОДОРОДА НА ЭЛЕКТРОДЕ
ИЗ ПЛАТИНИРОВАННОЙ ПЛАТИНЫ

В. А. Ройтер и Е. С. Полуян

Вопрос о кинетике ионизации водорода представляет большой интерес. С одной стороны, этот вопрос является составной частью общей проблемы механизма электродных процессов и поляризации, с другой стороны, связывается часто с вопросом активизации при гетерогенном катализе¹. Изучая электрохимическое растворение водорода на электроде, можно рассчитывать получить данные для суждения о механизме катализа, например, процессов гидрирования, на материале электрода.

Настоящая работа представляет собою первую часть исследования, посвященного сравнительному изучению электрохимических и каталитических процессов на одном и том же объекте, и касается электрохимического поведения водорода на черненной платине.

Процесс электрохимического растворения водорода на электродах изучался относительно мало. Следует указать работы Саккура², Талингера и Фольмера³, Гаммета⁴ и, наконец, появившуюся в этом году работу Фольмера и Вика⁵. Из всех этих работ попытку количественной теоретической обработки результатов (в области растворения) мы находим только у Гаммета.

Выведенная им зависимость претендует на охват всей области поляризаций как при выделении, так и при растворении водорода. Однако вывод этот нам кажется несвободным от недостатков. Автор произвольно разбивает процесс на стадии и выводит общее кинетическое уравнение на основании кинетических уравнений этих стадий. При этом последние уравнения предполагаются известными и в точности соответствующими стехиометрическим уравнениям, что, как известно, весьма редко соблюдается в химической кинетике. При выводе общего уравнения автор не делает никаких предварительных допущений о соотношениях скоростей отдельных стадий. Однако при попытке экспериментальной проверки полученного громоздкого уравнения ему приходится прибегать к ряду довольно грубых упрощений, что в значительной мере обесценивает результат.

Кроме того, эксперимент проводился, главным образом, в катодной области (при малых поляризациях), проверка же применимости уравнения в анодной области недостаточна. Наконец, Гаммет работал не с черненной, а с блестящей электроосажденной платиной, остальные же исследователи (кроме Саккура) — на гладких, компактных, металлах.

Подобное состояние вопроса и побудило нас исследовать анодную поляризацию водорода на черненной платине прежде, чем перейти к изучению каталитических процессов гидрирования на ней в сравнимых условиях.

Порядок опытов

Прибор представлял собою обычную установку для снятия поляризационных кривых по коммутаторному методу (рис. 1).

Она состояла из электролитической ячейки *a*, измерительного контура *b* и поляризующего контура *c*. Ячейка включалась в измерительный и поляризующий контуры попеременно при помощи коммутатора *k*.

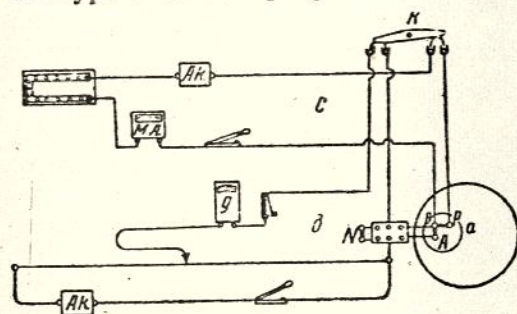


Рис. 1.

Некоторыми особенностями отличалось устройство электролитической ячейки. Необходимо было свести до минимума возможное влияние медленного протекания процесса диффузии растворенного в жидкости водорода к электроду.

При погруженном в жидкость обычным образом электроде и пропускании водорода снизу скорость этого пропускания и интенсивность перемешивания мешалкой влияют на результаты, если силы тока не очень малы. Этого удалось избежать соответствующим устройством ячейки (рис. 2).

Испытуемый электрод *a* представляет собой небольшую ($\varnothing 0,8$ см) круглую платиновую пластинку, вплавленную в стеклянную трубку, как показано на рис. 3. Электрод, таким образом, является как бы дном этой трубки. В электроде пробито большое количество мелких, по возможности одинаковых, отверстий. Снаружи электрод полатинирован. Очищенный водород подается по трубке *b* и сквозь отверстия электрода мелкими пузырьками поступает в раствор. Вблизи электрода вращается стеклянная мешалка, ось которой проходит через гидравлический затвор.

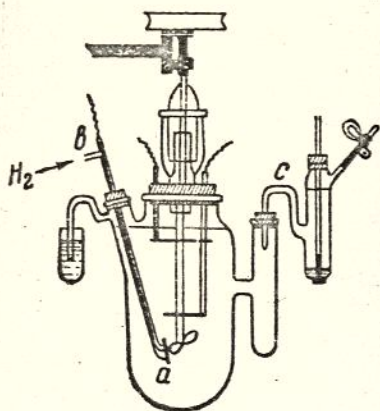


Рис. 2.

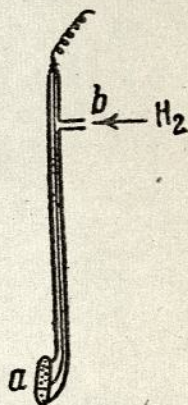


Рис. 3.

Такое устройство обеспечивает хорошие условия подачи водорода к электроду, о чем свидетельствует то, что изменение в широких пределах скорости поступления газа и числа оборотов мешалки не отражалось на результатах опытов.

Помимо испытуемого электрода, в ячейке находились еще два больших платинированных электрода, один из которых служил противоположным электродом при электролизе, второй же электрод употреблялся как сравнительный водородный электрод. Кроме того, потенциал испытуемого электрода мог также измеряться и против

каломельного (насыщенного при 0°) электрода, включенного через сифон С.

Электролитом служил 1 N раствор HCl (Кальбаум), водород получался электролизом щелочного раствора с примесью Ba(OH)₂ и очищался от кислорода пропусканием через промывалки с щелочным раствором пирогаллола и печь с палладированным асбестом.

Ячейка находилась в термостате, позволявшем проводить исследования при разных температурах.

Свежеплатинированный электрод помещался в ячейку, наполненную прокипяченным (для удаления кислорода) электролитом, и затем включался ток водорода.

Первые измерения начинались спустя несколько часов. С одним и тем же электродом, в одном электролите, проводилось несколько серий опытов. Таким образом ячейка не открывалась иногда больше месяца. Все это время через нее непрерывно пропусклся водород.

Результаты измерений

Наблюдаемые поляризационные кривые имеют вид, представленный на рис. 4.

Качественно эти кривые сходны с полученными Гамметом⁴ на блестящей активной платине. Количественно они могут быть выражены уравнением

$$J = k \left(1 - e^{-\frac{\alpha F \Delta \pi}{RT}} \right), \quad (1)$$

где $\alpha = 0,5$, $\Delta \pi$ — разность между потенциалом электрода при данной силе тока J и потенциалом в состоянии покоя. Приближенное уравнение Гаммета

$$J = k \left(1 - e^{-\frac{2F \Delta \pi}{RT}} \right),$$

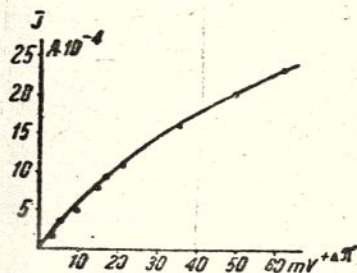


Рис. 4.

отличающееся только значением α , не удовлетворяет нашим экспериментальным данным.

В табл. 1 дан пример постоянства k , рассчитанных по уравнению (1) для одного из опытов.

Все снятые кривые (в пределах сил тока от $2 \cdot 10^{-4}$ до $90 \cdot 10^{-4}$ А) дают достаточно удовлетворительное постоянство k для каждого опыта и описываются, следовательно, уравнением (1).

Величина k , пропорциональная активности электрода, зависит от характера платинирования электрода. При работе на одном и том же платинированном электроде величина k постепенно от опыта к опыту уменьшается. Однако это явление протекает настолько медленно, что в течение двух-трех опытов, проводимых в один день, можно не считаться с этими изменениями.

Влияние температуры выражается температурным коэффициентом 1,2—1,3 на 10°.

Пример хода констант со временем и зависимости их от температуры для одной из серий опытов, произведенных на протяжении 7 дней, приводится в табл. 2.

Видно, как со дня на день падают значения k для одной и той же температуры, очевидно, вследствие старения электрода. Горизон-

ТАБЛИЦА 1

$J \cdot 10^4 A$	$\Delta\pi$	$k \cdot 10^4$
1,8	0,0032	30,0
3,0	0,0050	31,6
5,0	0,0097	28,6
8,0	0,0143	32,6
9,5	0,0167	33,8
11,0	0,0208	32,7
16,5	0,0351	33,0
20,5	0,0491	33,1
23,5	0,0612	33,5

Среднее . . $k = 32,1$

ТАБЛИЦА 2

№ опыта	Температура в °C	$k \cdot 10^4$
1	22	100
2	10	76
3	22	90
4	0	65
5	10	72
6	22	86
7	32	103
8	10	70
9	0	62

тальными линиями выделены вместе опыты, произведенные непосредственно один за другим в течение одного дня, в которых, следовательно, активность электрода можно считать постоянной. Суждение о температурном коэффициенте, естественно, может дать сопоставление констант только таких опытов.

В наших опытах максимальная поляризация достигала обычно величины 0,15—0,20 V. Более сильных поляризаций мы избегали, так как при этом часто наступало „пассивирование“ электрода, неоднократно наблюдавшееся в прежних работах (например в работе Талингера и Фольмера³), т. е.

наблюдалось резкое изменение потенциала в сторону положительных значений. Особенно легко наступает пассивирование, если от электрода сразу взять большую силу тока. При постепенном выведении сопротивления пассивирование наступает при значительно больших

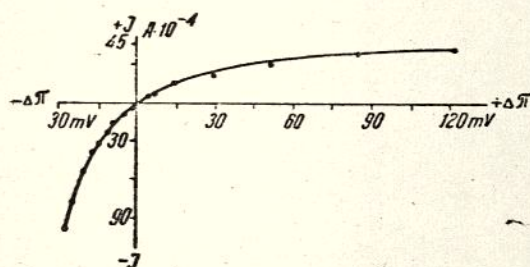


Рис. 5.

ших силах тока. После выключения тока это состояние исчезало, однако электрод становился значительно активнее, и в следующем за этим опыте k , соответственно, имело большее значение. Такое активирование при помощи анодной поляризации наблюдалось рядом авторов, например Гамметом⁶, Бутлером и Армстронгом⁷, а также Фольмером и Викком⁸ в их последней работе.

В отличие от результатов последних авторов, последующее активирование делалось заметным только после достижения потенциалов, значительно более положительных, чем наблюдавшиеся во время обычных опытов. Поэтому петля гистерезиса, наблюдавшаяся указанными авторами, у нас не имела места, и обратный ход поляризационных кривых совпадал достаточно хорошо с прямым ходом.

Во время описанных опытов электрод не подвергался совершенно катодной поляризации. В дальнейшем, однако, была сделана попытка снятия поляризационных кривых и в стороны небольших отрицательных потенциалов.

Пример такой кривой приведен на рис. 5.

Катодные кривые должны, согласно теории Фольмера и Эрдей-Груца⁸, удовлетворить уравнению

$$\frac{J}{F} = k_1 e^{-\frac{\alpha F \Delta \pi}{RT}} - k_2 e^{+\frac{\beta F \Delta \pi}{RT}};$$

или, так как при $J=0$ и $\Delta \pi=0$, $k_1=k_2$, то, принимая в первом приближении, что k_1 и k_2 не зависят от потенциала

$$J = k \left(e^{-\frac{\alpha F \Delta \pi}{RT}} - e^{\frac{\beta F \Delta \pi}{RT}} \right). \quad (2)$$

ТАБЛИЦА 3

$J \cdot 10^4$	$\Delta \pi$	$k \cdot 10^4$
3,2	—0,0018	43,8
16,0	—0,0093	40,4
23,0	—0,0115	45,9
32,0	—0,0150	47,4
40,0	—0,0172	50,6
53,0	—0,0199	56,3
77,5	—0,0243	64,3
99,0	—0,0278	69,1

В табл. 3 приведен пример подсчета k по экспериментальным данным одного из опытов^{*}.

До значения $\Delta \pi = 0,015$ V постоянство k более или менее сохраняется. Но при дальнейшем возрастании поляризации k начинает заметно расти, чтобы при еще более высоких поляризациях, которых мы не достигали в наших опытах, притти снова к какому-то постоянному значению, как это следует из доказанной в большом количестве работ применимости для последней части кривой уравнения Фольмера и Эрдей-Груца.

Причина подобного непостоянства k при катодной поляризации на платинированной платине должна быть подробнее исследована. Вряд ли ее можно отождествлять с наблюдаемым Фольмером и Викком⁵ очищением поверхности при катодной поляризации вследствие восстановления связанных поверхностью ядов, так как в нашем случае это происходит при гораздо более низком перенапряжении и, кроме того, электрод делается после катодной поляризации не более, а менее активным.

Последнее подтверждается данными анодных поляризаций, следующих за катодной.

Если опыту анодной поляризации предшествовала катодная поляризация, кривые анодной поляризации уже не могут быть достаточно хорошо выражены уравнением (1), если сохранить значение $\alpha = 0,5$. Постоянство k достигается только при значении $\alpha \sim 0,7$. В табл. 4 приведен в качестве примера один из опытов анодной поляризации после катодной.

Из таблицы видно, что при принятии $\alpha \sim 0,7$ значения k сохраняют постоянство гораздо лучше, чем при $\alpha = 0,5$.

Кроме повышения значения α самая величина k значительно

* При расчете приняты значения $\alpha = 0,7$, $\beta = 0,3$. Обоснование см. ниже.

меньше, чем наблюдавшаяся на том же электроде, не подвергавшемся катодной поляризации. Так например, если в опыте, предшествующем катодной поляризации, k для анодного процесса было найдено $92 \cdot 10^{-4}$, то в следующем за катодной поляризацией опыте k достигало только значения $50 \cdot 10^{-4}$.

Последнее указывает на уменьшение активности платинового электрода при умеренной катодной поляризации в согласии с данными специального исследования Гаммета⁹ и работ других авторов.

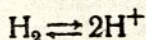
Более детальному обсуждению эти результаты подвергаются ниже.

Обсуждение результатов и выводы.

Уравнение

$$J = k \left(1 - e^{-\frac{\alpha F \Delta \pi}{RT}} \right),$$

полученное в нашем исследовании для анодного процесса на водородном электроде, может быть выведено теоретически, если предположить, что в процессе



при достаточном удалении от равновесного потенциала в сторону анодного растворения водорода скорость прямого процесса ($\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+$) не зависит от потенциала.

Такое допущение достаточно правдоподобно, так как процессу непосредственной ионизации должны предшествовать здесь процессы подачи молекулярного водорода к активным местам поверхности и, возможно, процесс диссоциации молекул водорода, т. е. процессы, скорость которых может быть весьма мала и не должна зависеть от потенциала, так как в этих процессах принимают участие незаряженные частицы.

Пусть в состоянии равновесия скорость процесса $\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+$, равная скорости обратного процесса $2\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2$, равна V .

При поляризации $\Delta \pi$ скорость первого процесса останется постоянной, скорость же второго уменьшится и будет равна

$$V \cdot e^{-\frac{\alpha F \Delta \pi}{RT}},$$

если принять, вместе с Фольмером и Эрдей-Груцом, что наиболее медленной стадией в последнем процессе является разряд H^+ и что изменением концентраций H^+ в двойном слое можно пренебречь.

Отсюда

$$\frac{J}{F} = V - V e^{-\frac{\alpha F \Delta \pi}{RT}},$$

или

$$J = V \cdot F \left(1 - e^{-\frac{\alpha F \Delta \pi}{RT}} \right).$$

Следовательно, константа уравнения (1) $k = V F$, где V — скорость ионизации молекулярного водорода на данной поверхности электрода, F — константа Фарадея.

Появляется возможность вычислить скорость процесса $\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+$ из полученных значений k .

Для комнатной температуры получается величина скорости порядка $10^{-7} \frac{\text{г-моль}}{\text{сек}}$.

Учитывая небольшую поверхность нашего электрода, нужно считать эту величину весьма значительной и сравнимой со скоростями каталитических процессов.

Таким образом утверждение О. Шмидта ¹, что при гидрировании мы имеем дело с ионизованным водородом, для случая платинированной платины достаточно правдоподобно.

Измеренный температурный коэффициент скорости процесса ионизации (1,2—1,3 на 10°) дает для кажущейся энергии активации очень небольшую величину в 2—3 ккал.

Для сравнения приводим имеющиеся в литературе данные по энергии активации аналогичных процессов. Гориути и Поланьи ⁹ из квантомеханических соображений вычисляют высший предел энергии активации ионизации водорода на никеле 24 ккал. Боуден ¹⁰ определяет из своих экспериментальных данных энергию активации процесса разряда водорода на гладкой платине в 7 ккал.

Возникает вопрос, какую из стадий, составляющих общий процесс ионизации, считать определяющей скорость этого процесса, какому процессу, следовательно, нужно приписать найденную нами энергию активации.

Общий процесс ионизации можно представить состоящим из следующих стадий:

1. Диффузия H_2 к поверхности электрода.
2. Подтягивание водорода, уже достигшего поверхности, к активным местам поверхности (адсорбция и поверхностная, двумерная диффузия молекулярного водорода).
3. Диссоциация молекулярного водорода на атомы на активных местах поверхности.
4. Ионизация атомарного водорода.

Влияние первой стадии на скорость процесса исключается условиями опыта, как это было показано выше.

Четвертая стадия также не может оказывать заметного влияния, так как в противном случае скорость суммарного процесса ионизации должна была бы зависеть от потенциала, чего мы в действительности не имеем.

Очевидно, наиболее медленной стадией, определяющей скорость процесса ионизации, нужно считать либо вторую, либо третью.

Для однозначного выбора между этими двумя стадиями достаточных данных пока нет. Вопрос этот нуждается в дальнейшем исследовании.

При катодной поляризации скорость этих процессов подготовки молекулярного водорода к ионизации отходит на задний план. С другой стороны, получающиеся в результате разряда водородные атомы должны достаточно быстро рекомбинировать в молекулы вследствие очень высокой константы скорости этого процесса.

Таким образом можно считать, что на электроде при катодной поляризации находится всегда постоянная концентрация водородных атомов, соответствующая равновесному состоянию.

Кривая $J/\Delta\pi$ процесса должна тогда выразиться уравнением Фольмера и Эрдей-Груца, которое может быть представлено как:

$$J = k \left(e^{-\frac{\alpha \Delta \pi F}{RT}} - e^{+\frac{\beta \Delta \pi F}{RT}} \right).$$

Нетрудно видеть, что k в этом уравнении, пропорциональное скорости разряда H^+ при равновесном потенциале, должно количественно совпадать с величиной k уравнения (1), что достаточно хорошо согласуется с опытными данными.

Требуется объяснения причина роста значений k при более высоких силах тока катодной поляризации. Возможно, это явление может быть объяснено возрастанием числа участков поверхности электрода, на которых может идти разряд, с повышением потенциала. Это предположение подлежит опытной проверке.

Понижение активности электрода после катодной поляризации наблюдалось в работах многих авторов, хотя однозначного объяснения этому явлению до сих пор не имеется.

Гаммет⁶ приписывает это явление ускорению процесса спекания платинированного электрода, когда на нем происходят процессы ионизации и разряда водорода. Активирование при анодной поляризации объясняется Боуденом¹¹ разрыхлением поверхности вследствие образования и разрушения оксидной пленки.

Результаты наших опытов говорят против такого объяснения в нашем случае. Старение электродов, наблюдавшееся нами в первых сериях анодной поляризации без предварительной катодной обработки, приводило к понижению активности электрода (уменьшение k), но не влияло на величину α , которая во всех случаях оставалась равной 0,5. Катодная же поляризация не только понижает активность электрода, но и значительно изменяет величину α , повышая ее в наших опытах до $\sim 0,7$.

Последнее обстоятельство делает более вероятным объяснение понижения активности электрода вследствие отравления активных центров либо самим водородом, либо продуктами восстановления каких-то примесей, имеющихся в электролите. К последнему объяснению склоняются в своей работе Фольмер и Викк⁵. Эти авторы доказали влияние ядов на значение α .

Указания на такое влияние мы встречаем также еще у Боудена¹⁰.

По Фольмеру и Викку отравление должно было бы, смещая активационный горб в сторону раствора, понижать значение α . Опыты со специальной прибавкой значительных количеств яда действительно приводят к этому результату. Однако прибавка малых количеств яда, а также катодная поляризация и в работе Фольмера и Вика и в работе Боудена приводят к повышению величины α в согласии с нашими данными.

Очевидно, влияние ядов на значение α сложнее, чем это представлено Фольмером и Викком. В цитированной выше работе Гориути и Поланьи⁹ показано, что значение α определяется не столько расстоянием активационного горба от поверхности металла, сколько формой потенциальной кривой адсорбированного атома водорода.

Таким образом вопрос о влиянии ядов на величину α требует еще дополнительной разработки.

Интересно отметить, что найденное нами значение $\alpha = 0,7$, после катодной обработки соответствует значению b в уравнении Тафеля $\sim 0,08$, т. е. близко совпадает с обычно находимыми на опыте значениями b при изучении катодной поляризации на Pt.

При обсуждении результатов нашей работы мы оставили в стороне вопрос о расхождении в форме анодных кривых, полученных нами, с одной стороны, и Фольмером и Викком⁵ — с другой. Сейчас еще трудно сказать, является ли оно следствием различной струк-

туры объектов (компактная и черненная платина) или различием в условиях подготовки и проведения опытов. Воспроизвести условия опытов Фольмера и Вика мы не имели возможности, так как статья указанных авторов появилась в печати, когда экспериментальная часть нашей работы была уже закончена.

Резюме

1. Исследована анодная поляризация водородного электрода на черненной платине при нескольких температурах. Выведено из кинетических соображений уравнение

$$J = k \left(1 - e^{-\frac{\alpha \Delta \pi F}{RT}} \right),$$

удовлетворяющее экспериментальным данным.

Показано, что при анодной поляризации без предшествовавшей катодной α во всех случаях равно 0,5. После предварительной катодной поляризации электрода величина k резко уменьшается, значение же α возрастает до $\sim 0,7$.

Из полученных значений k вычислена скорость процесса ионизации молекулярного водорода на платинированном электроде (кажущаяся поверхность $\sim 0,6 \text{ см}^2$) при 22° порядка $10^{-7} \frac{\text{г-моль}}{\text{сек}}$.

Измерен температурный коэффициент этого процесса, равный $\sim 1,2-1,3$ на 10° .

2. На основании изучения катодной части кривых сделано заключение о применимости к ним до значений $\Delta \pi \sim 0,015 \text{ В}$ уравнения теории замедленного разряда Фольмера и Эрдей-Груца в его общей форме:

$$\frac{J}{F} = k_1 e^{-\frac{\alpha \Delta \pi F}{RT}} - k_2 e^{+\frac{\beta \Delta \pi F}{RT}},$$

или

$$J = k \left(e^{-\frac{\alpha \Delta \pi F}{RT}} - e^{+\frac{\beta \Delta \pi F}{RT}} \right).$$

Произведено сравнение условий катодной и анодной поляризации, объясняющее различие найденных закономерностей по обе стороны от равновесного потенциала. Высказано предположение о причине возрастания k при более высоких отрицательных потенциалах.

Днепропетровск.
Академия наук СССР
Институт физической химии
им. акад. Л. В. Писаржевского.

Поступило в редакцию
17 октября 1935 г.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. O. Schmidt, Chem. Rev., 1933; Успехи химии III, 248, 1934.
2. Л. В. Писаржевский, ЖРФХО 111. 1709, 1929.
3. O. Sackur, Z. physik. Chem., 54, 641, 1946.
4. M. Thallinger u. M. Volmer, Z. physik. Chem., (A) 153, 401, 1930.
5. L. Hammet, Journ. Am. Chem. Soc., 46, 7, 1924; Trans. Farad. Soc., 29 770, 1933.
6. N. Volmer u. H. Wick, Z. physik. Chem., (A) 172, 1935.
7. L. Hammet a. A. Lorch, Journ. Am. Chem. Soc., 55, 70, 1933.
8. Butler a. Armstrong, Journ. Chem. Soc. London, 1934, 743.
9. M. Volmer u. T. Erdey-Gruz, Z. physik. Chem., (A) 150, 203, 1930; T. Erdey-Gruz u. H. Wick, Z. physik. Chem., (A) 162, 1932.
10. Horiuti u. Polanyi, Acta physicochimica URSS, II, 505, 1935.
11. F. Bowden, Proc. Roy. Soc. (A) 126, 107, 1929.
12. F. Bowden, Proc. Roy. Soc. (A) 125, 446, 1929.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. F. Haber, Z. Elektrochem., 13, 725, 1907; 14, 689, 1908; F. Haber, A. Koenig u. E. Platoun, Z. Elektroch., 16, 789, 1910; F. Haber u. E. Platon, Z. Elektroch., 16, 796, 1910; F. Haber u. A. Koenig, Z. Elektroch., 16, 803, 1910; F. Haber u. W. Holweck, Z. Elektroch., 16, 810, 1910.
2. F. Fischer u. K. Peters, Brennstoffch., 10, 108, 1929.
3. F. Briner u. Ch. H. Wakker, Helv. chim. Acta XV, 970, 1932.
4. Varburg, Ann. d. Phys. 13, 474, 1934; Jarhb. d. Radioactivitat, 6, 199, 202, 1909.
5. Becker, Wiss. Veröf. Siemens Konz., 76, 1920.
6. G. Schwab u. S. Loeb, Z. physik. Chem., 114, 23, 1925.
7. Stewardson, Nature, 131, 364, 1933.
8. Kneck, Brewer. Journ. Phys. chem., 36, 8395, 1932.
9. Hinshelwood, Proc. Roy. Soc. A 117, 131, 1928.
10. Brewer u. Westhaver, Journ. Phys. Chem., 33, 883, 1929; 34, 153, 554, 1280, 2343, 1930.
11. G. Elliott a. R. Wellow, Trans. Farad. Soc. 23, 57, 60, 1927.
12. Н. Кобозев, Л. Каштанов и С. Кобрин, Журнал общей химии, 5, 143, 1935.
13. K. Peters, u. O. Wagner, Z. physik. Chem. A 153, 161, 1931.
14. K. Peters u. A. Pranschne, Brennstoffchem., 11, 239, 1930.
15. Н. Кобозев, С. Васильев и Э. Гальбрайт, Доклады Акад. наук СССР, 2, 236, 1935.
16. Colin a. Tartar, Journ. phys. Chem., 31, 1539, 1917.
17. Briner, Helv. chim. Acta 2, 348, 1919.
18. Westhaver u. Brewer, Journ. phys. Chem., 34, 554, 1930.
19. M. Laport, C. R. 192, 1555, 1931.
20. Алманд, Технич. электрохимия, т. I, ГИЗ, 1935.

Отв. редактор Э. В. Шпольский.

Техн. редактор В. Н. Диков.

ОНИ № 138. Индекс Т-60. Тираж 2 700. Сдано в набор 17/IV 1936 г. Подп. в печ. 21/V 1936 г. Формат бумаги 72×105. Уч.-авт. л. 14. Бум. лист. 5³/₄. Печ. зн. в бум. листе 146 000. Заказ. № 582. Уполномоч. Главлита № В-40857. Выход в свет май 1936 г.

3-я тип. ОНИ им. Бухарина. Ленинград, ул. Моисеенко, 10.