

ЭЛЕКТРОХИМИЯ ПЛАТИНОВЫХ ЗОЛЕЙ

III. ПОЛОЖИТЕЛЬНЫЕ ПЛАТИНОВЫЕ ЗОЛИ

Н. А. Балашова и Н. А. Бах

Существование положительных платиновых золей наряду с отрицательными водородными и отрицательными кислородными платиновыми золями было предсказано А. Н. Фрумкиным¹ в связи с результатами исследования свойств платинированного платинового электрода, показавшими, что поверхность платины проходит последовательно через три различных состояния при переходе от катодной поляризации к анодной. Метод получения и некоторые свойства отрицательного водородного Pt-золя описаны нами в частях I и II этой серии работ^{2, 3}. Остерманом⁴ было недавно опубликовано исследование потенциала течения в платиновых капиллярах. Его выводы подтверждают существование положительного электрокинетического потенциала на поверхности платины наряду с отрицательным в зависимости от обработки капилляра водородом или кислородом.

Получение положительного платинового золя, представляющего промежуточную стадию между отрицательным H_2 —Pt-золем и отрицательным O_2 —Pt-золем, сопряжено с большими трудностями, так как даже при самом осторожном окислении H_2 —Pt-золя поверхность частиц очень легко покрывается окислами и становится вновь отрицательной.

Однако нам удалось не только приготовить такие положительные золи, но даже измерить их катафоретическую скорость; предварительное сообщение об этом было напечатано в 1936 г.⁵ В настоящей статье приводятся более подробно все экспериментальные данные, относящиеся к получению положительных Pt-золей, к определению их катафоретической скорости и к исследованию их стабильности, а также к изучению хода окисления H_2 —Pt-золей. Кроме того, в ней изложены результаты определения катафоретической скорости отрицательных H_2 —Pt-золей при различной концентрации щелочи и кислоты.

Значительное количество опытов было поставлено для изучения условий окисления H_2 —Pt-золя с целью получения возможности останавливать по желанию окисление при определенном состоянии положительной поверхности. Эти попытки не увенчались, по причинам, которые будут изложены ниже, успехом, и нам не удалось приготовить положительные золи заранее заданной степени окисления, которые оставались бы совершенно без изменения в течение продолжительных промежутков времени.

Как было уже указано в части I, мы использовали в качестве критерия состояния поверхности частиц золя их адсорбционную спо-

способность по отношению к кислоте, исходя из того положения, что H_2 —Pt-золь кислоты не адсорбирует и что адсорбция появляется в связи с окислением, проходя через максимум и затем вновь убывающая. Каждой точке адсорбционной кривой соответствует определенное состояние поверхности. Таким образом, основными методами, при помощи которых были проведены все исследования, являются снятие адсорбционных кривых и измерение катафоретической скорости.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика

Золь приготавлился по методу, описанному в ч. I. Для определения катафоретической скорости мы пользовались прибором, изображенным на рис. 1, аналогичным применявшемуся при определении катафоретической скорости активного угля⁵. В этом приборе можно насытить определенным газом жидкость, которой наполняется нижняя часть *B*, и золь, находящийся в верхней части *A*. Электроды, вставляющиеся в часть *A* и впаивные в нижнюю часть U-образной трубки *C*, позволяют контролировать электропроводность золя и жидкости.

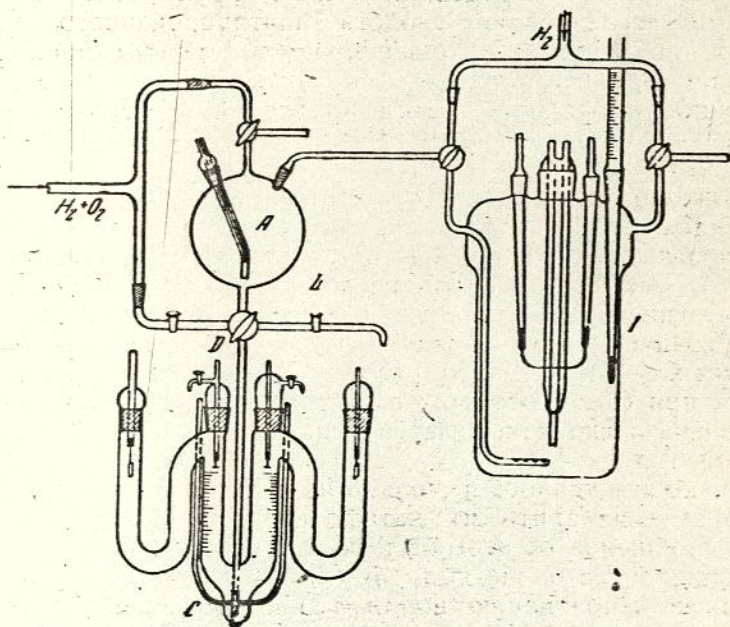


Рис. 1.

Прибор *I* для приготовления золя соединяется посредством трубок с шлифами с прибором *II* для катафореза; система трехходовых кранов позволяет передавливать золь из прибора *I* в часть *A* прибора *II* и затем спускать его по капилляру *D* в U-образную трубку *C*, не вводя в соприкосновение с внешней атмосферой. В трубке *C* золь, спускающийся по капилляру, вытесняет жидкость, предварительно продутую газом. В приборе *I* золь готовился в количестве 500 см^3 и затем передавливался порциями по $25\text{--}50\text{ см}^3$ в прибор *II*. Это позволяло провести ряд опытов с золем одного приготовления. В части *A* золь подвергался окислению.

Измерение электропроводности в различные моменты при пропускании газа позволяет построить кривую, служащую для характеристики поверхности. Для простоты мы обычно строили не адсорбционную кривую, а непосредственно кривую изменения электропроводности, на которой минимум электропроводности соответствует максимуму адсорбции. Для измерения электропроводности в этих очень слабо проводящих растворах мы пользовались ламповыми звуковыми генераторами с усилителями.

Окисление производилось разбавленным кислородом, т. е. очищенным азотом из баллона, более или менее тщательно освобожденным от содержащегося в нем кислорода (0,3—0,5% в исходном азоте). Для этого азот применялся либо непосредственно после фильтрования через вату и пропускания через змеевик, погруженные в жидкий воздух, для удержания посторонних примесей, либо после пропускания через печь длиной 120 см, набитую медной сеткой и нагретую до 400°. Для эффективности очистки азота необходимо часто восстанавливать водородом медную сетку.

Для еще более полного удаления кислорода в некоторых случаях азот после печи с медной сеткой пропусклся через очистительную систему с щелочным гидросульфитом ⁶.

Опыты по выяснению стабильности положительных зольей ставились следующим образом. В наполненный водородом сосуд *а*, изображенный на рис. 2, в который впаиваются электроды для определения электропроводности, передавливался золь, приготовленный в атмосфере водорода. После измерения электропроводности для контроля исправности аппаратуры и постоянства зольа при передавливании водород, находящийся над зольем, вытеснялся без пропускания газа через жидкость азотом, очищенным, как описано выше, над медной сеткой. Прибор отпаивался и хранился в термостате. Измерение электропроводности позволяло следить за ходом окисления зольа.

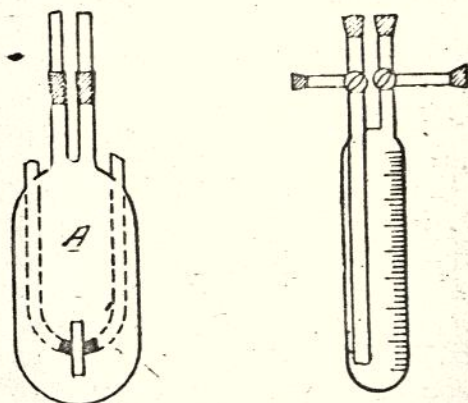


Рис. 2.

Был также проведен ряд опытов, в которых для введения определенного количества кислорода прибавлялись путем передавливания различные объемы воды, насыщенной O_2 .

Все приборы были сделаны из иенского стекла. Большую трудность представляет впайвание платиновой проволоки (для всех видов электродов) в иенское стекло, так чтобы место спая было абсолютно герметично. Контролем пригодности спая служит длительное постоянство электропроводности воды, в которую погружены места спая.

Получение положительных Pt-зольей

Первой нашей задачей было доказать реальность существования положительных зольей, не заботясь о длительности их сохранения сверх того промежутка времени, который необходим для определения знака их заряда и ориентировочной величины катафоретической скорости. Так как условия задержки окисления на определенной стадии в этом случае отличны от тех условий, при которых мы пытались получить устойчивые положительные золи, то целесообразнее изложить отдельно все те данные, которые касаются только получения положительных зольей.

Окисление зольей производилось в большинстве случаев в присутствии соляной кислоты; был также проведен ряд опытов в серной кислоте и несколько опытов — без прибавления какой-либо кислоты в чистом золье.

К золью, находящемуся в количестве 500 см³ в приборе для приготовления, прибавлялось, после установления постоянной электропроводности, определенное количество (обычно ≈ 1 см³) 0,01 N HCl. Отдельные порции этого подкисленного зольа передавливались последовательно в верхнюю часть катафоретического прибора, где они подвергались окислению. Подкисленный золь мог сохраняться в течение нескольких дней без изменения, если непрерывно пропускать через него ток водорода; о неизменности его свойств мы судили по постоянству электропроводности.

При пропускании разбавленного кислорода (азот из баллона) через золь, происходила адсорбция и затем десорбция кислоты. Типичная адсорбционная кривая приведена на рис. 3, I.

Для того чтобы остановить окисление при состоянии поверхности, соответствующем определенным точкам адсорбционной кривой, ток разбавленного кислорода пускался в золь в течение различных коротких промежутков времени и затем заменялся чистым азотом (азот из баллона, очищенный над медной сеткой). Оставшийся невытесненным кислород в золе окисляет частицы. Когда он весь израсходован, окисление прекращается, о чем можно судить по тому, что изменение электропроводности приостанавливается. Меняя количество пущенного в систему кислорода, можно останавливаться на различных точках адсорбционной кривой. Если электропроводность оставалась без изменения в течение 10—15 мин., то золь передавливался через капилляр в нижнюю часть прибора и подвергался катафорезу.

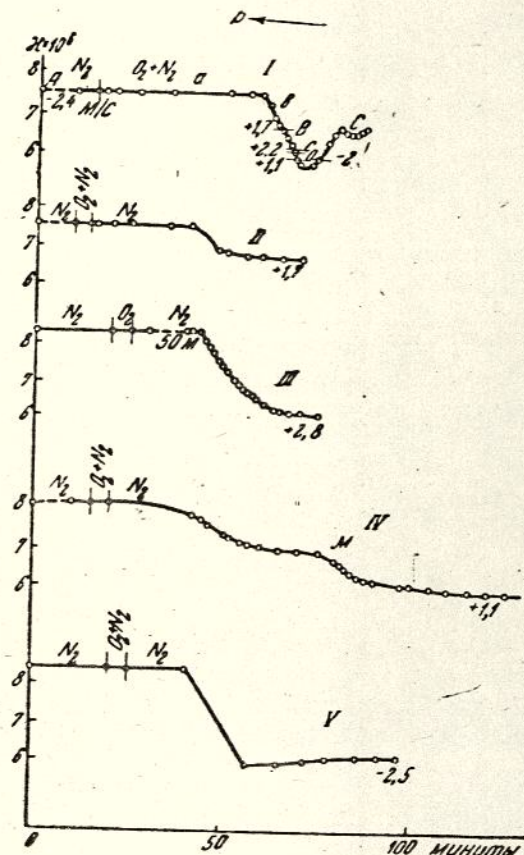


Рис. 3.

ответствует снятию гидридной пленки, участок *c* — покрытию окисной пленкой. На участке *b* можно ожидать появления положительного золь с анионами во внешней обкладке. Кривые II, III и IV на рис. 3 показывают ход окисления порций того же золь при ограниченном количестве кислорода, с остановкой окисления раньше достижения максимума адсорбции; на кривой IV видно, как окисление вновь ускоряется после пуска добавочного O_2 в точке М. Кривая V соответствует остановке окисления после прохождения через максимум адсорбции. В табл. 2 приведены величины катафоретической скорости и σ -потенциала частиц платины при различных состояниях окисления, соответствующих различной электропроводности золь (кривые II, III, IV). Как видно, трем точкам, находящимся на участке *b* кривой окисления, соответствуют положительные золи, причем катафоретическая скорость возрастает, достигает максимума и вновь убывает на очень узком отрезке.

Для того, чтобы уяснить ход определения и дать представление о точности эксперимента, мы приводим подробно цифровые данные и кривые, относящиеся к окислению отдельных порций одного образца золь. Как и во всех коллоиднохимических исследованиях, воспроизводится общий характер кривой, а не точные количественные данные.

В табл. 1 приведен ход изменения электропроводности золь при полном окислении порции золь.

На кривой I рис. 3 эти данные изображены графически; абсциссы соответствуют времени пропуска газа с начала опыта в минутах, ординаты — электропроводности золь. На рисунке указано, в какой момент пускается кислород, и приведены катафоретические скорости золь, соответствующих определенным точкам кривой. Участок *a* со-

ТАБЛИЦА 1

Удельная электропроводность воды

$0,20 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1}$

Удельная электропроводность H_2 — Pt-

золя $0,60 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1}$

Удельная электропроводность H_2 — Pt-

золя + 1 см³ HCl 0,01N $7,51 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1}$

Окисление разбавленным O_2

Время от начала опыта в мин.	$\kappa \cdot 10^6$	Время от начала опыта в мин.	$\kappa \cdot 10^6$
0	7,58	82	5,78
28	7,58	84	5,83
39	7,58	85	5,71
48	7,58	87	5,89
63	7,58	89	6,35
68	7,58	91	6,58
71	7,51	93	6,69
73	7,26	94	6,61
75	6,93	95	6,58
76	6,72	96	6,52
77	6,54	97	6,55
78	6,41	98	6,64
79	6,19	99	6,72
80	6,00		
81	5,83		

ТАБЛИЦА 2

Pt-золь + HCl

$\kappa \cdot 10^6$ исх.	$\kappa \cdot 10^6$ мин.	$\kappa \cdot 10^6$ конечн.	μ /сек на V/см
7,58	—	6,92	— 2,4
7,58	—	6,72	+ 1,7
8,24	—	6,16	+ 2,8
8,24	—	5,97	+ 1,1
8,34	5,83	6,03	— 2,0

ТАБЛИЦА 3

Pt-золь + HCl

$\kappa \cdot 10^6$ исх.	$\kappa \cdot 10^6$ мин.	$\kappa \cdot 10^6$ конечн.	μ /сек на V/см
11,37	—	—	— 3,3
11,1	7,84	8,42	+ 2,8
11,27	8,65	8,93	+ 3,1

Не во всех случаях золь становится вновь отрицательным непосредственно после максимума адсорбции. В табл. 3 приведены данные, относящиеся к зольям, заряженным положительно на восходящей ветви кривой.

ТАБЛИЦА 4

Pt-золь + H_2SO_4

Золь	$\kappa \cdot 10^6$ исх.	$\kappa \cdot 10^6$ мин.	$\kappa \cdot 10^6$ конечн.	μ /сек на V/см
I	25,04	—	—	— 2,6
	25,04	—	23,73	+ 4,2
	25,04	—	23,50	+ 1,1
II	12,21	—	—	— 2,6
	12,47	—	11,63	+ 2,2
	12,63	—	10,67	+ 2,4
III	7,59	—	—	— 2,3
	8,01	—	7,61	+ 1,5

С другой стороны, бывали случаи, когда точки на участке *b* соответствовали не положительным золям, а отрицательным.

Перезарядка платинового золя происходит не только в растворах HCl , но и в растворах H_2SO_4 , несмотря на менее благоприятные для стабильности условия, из-за наличия двухвалентного аниона.

ТАБЛИЦА 5

Золь	$\times 10^6$ исх.	$\times 10^6$ мин.	$\times 10^6$ конечн.	$\mu/\text{сек}$ на $V/\text{см}$
I	1,52	—	—	—3,9
	1,62	—	1,52	—2,8
	1,85	—1,20	—1,26	—2,4
II	1,30	—	—	—4
	1,77	—	1,37	—1,8
	1,69	—	1,17	—2,2
	1,22	0,66	0,88	—0,7

реакция среды создает более благоприятные условия для существования положительных зольей.

Устойчивость положительных Pt-зольей

При определении катафоретической скорости зольей, описанных выше, неоднократно наблюдалось уменьшение скорости положительных зольей, а иногда и перезарядка,

ТАБЛИЦА 6

Золь	Время от начала измерения в мин.	Средняя скорость в $\mu/\text{сек}$ на $V/\text{см}$
I	0—10	+3,1
	10—30	+1,7
	30—45	0
II	0—15	+2,5
	15—35	+1,1
III	0—10	+4,1
	10—15	+1,7
	15—20	+0,8
	20—25	0
	25—35	—1,1

части золя указывает на неравномерность окисления поверхности; к этому вопросу мы еще вернемся ниже).

Для того чтобы выяснить, остается ли электропроводность постоянной в течение более длительных промежутков времени, изме-

В табл. 4 приведены некоторые данные.

Проведен также ряд опытов по окислению чистых зольей без прибавления кислоты. В табл. 5 приведены полученные результаты.

Как видно, в чистом золе наблюдалось снижение отрицательной скорости, но перезарядки не было. Повидимому, кислая

В течение измерения. В табл. 6 приведены в качестве примеров некоторые средние скорости за последовательные промежутки времени.

Эти данные достаточно убедительно доказывают, что постоянство электропроводности золя в течение 10—15 мин. еще не соответствует полной остановке окисления и что последнее продолжается и при продувании чистым азотом за счет кислорода, имеющегося в золе. Только в одном случае наблюдалась истинная остановка окисления в течение более 20 час. Золь III табл. 4 был оставлен в катафоретическом приборе на ночь; на следующий день часть золя выпала, а часть сохранилась и имела такую же катафоретическую скорость $v = +1,5 \mu/\text{сек}$ на $V/\text{см}$, как и накануне (коагуляция

рения электропроводности были продолжены сверх 15 мин. Оказалось, что во всех случаях, при достаточно продолжительном пропускании очищенного азота (азот из баллона, очищенный на медной сетке), следующим за пуском небольшого количества разбавленного кислорода, получалась полная адсорбционная кривая, т. е. что во всех случаях кислорода было достаточно для полного окисления поверхности частиц золя.

В предположении, что более тщательная очистка азота приведет к лучшим результатам, мы стали очищать азот по Каутскому и Тиле⁶ пропусканием мельчайших пузырьков через щелочной раствор гидросульфита после очистки над медной сеткой. Очищенный таким образом азот совершенно не вызывал измеримого окисления H_2 —Pt-золя, когда он пропускался через насыщенный водородом золь, т. е. через золь, частицы которого покрыты гидридной пленкой: электропроводность оставалась постоянной в течение 6—8 час. и более.

Для того чтобы снять гидридную пленку и довести золь до перезарядки, в золь пускалось небольшое количество разбавленного O_2 (пропускание газа через золь в течение различных промежутков времени от нескольких секунд до нескольких минут), после чего золь вновь насыщался и длительно продувался очищенным, как указано выше, азотом. Оказалось невозможным добиться полной остановки окисления; во всех случаях, с течением времени, получалась полная, более или менее растянутая, адсорбционная кривая. Это может объясняться тем, что остающегося в азоте кислорода достаточно для того, чтобы произвести перезарядку, если гидридная пленка уже снята, т. е. тем, что азот еще недостаточно очищен. Возможно также, что продуванием нельзя удалить из золя кислород в достаточной мере для того, чтобы не было перезарядки, если его хватило на снятие гидридной пленки.

Как бы то ни было, не оказалось возможным добиться таких условий, при которых можно было бы останавливать окисление на определенной стадии, и производить затем катафоретическое измерение, пользуясь очищенным азотом для размешивания золя, для продувания боковой жидкости и для продавливания золя под давлением через капилляр.

После того как выяснилось, что катафоретические измерения не могут быть использованы для длительных опытов, мы пытались определять стабильность платиновых золей в зависимости от степени окисления. Для этой цели отдельные порции золя запаивались с определенным количеством кислорода в ампулы с впаянными электродами для определения электропроводности (рис. 2а).

Об остановке окисления на определенной степени предполагалось судить по постоянству электропроводности, а о стабильности — по внешнему виду. Сопоставляя стабильность с электропроводностью, мы рассчитывали получить кривые стабильности золя в зависимости от степени окисления. Введение различных количеств кислорода достигалось либо путем вытеснения всего объема водорода или части его разбавленным кислородом (азот из баллона), либо путем введения в золь определенного количества воды, насыщенной кислородом. Вода насыщалась кислородом в градуированной пробирке, изображенной на рис. 2б, и передавливалась из нее в ампулу с золем. До запаивания, на одном образце золя определялась адсорбционная кривая, для того чтобы можно было по электропроводности судить

о состоянии поверхности. В ряде случаев, порции золя, запаянные в сосудики, обнаруживали полную стабильность, и электропроводность их, находящаяся в области положительных зольей, оставалась строго постоянной. Эти определения были, однако, плохо воспроизводимы, так что получались только разрозненные точки. Так как не оказалось возможным расположить эти точки в правильные кривые с максимумами и минимумами стабильности при определенных состояниях поверхности, эти данные не представляют интереса и здесь приведены не будут.

Таким образом нам не удалось получить зольей, положительный знак которых был бы определен электрофоретически и свойства которых длительно оставались бы без изменения. Поэтому судить о стабильности положительных зольей в смысле обычных коллоиднохимических представлений мы не можем. Устойчивы ли положительные золи, находящиеся на определенной степени окисления, или они коагулируют потому, что один только двойной электрический слой не обеспечивает им достаточной стабильности, мы не знаем, так как в наших опытах они всегда окислялись до конца, при достаточно длительном хранении.

Плохая воспроизводимость отдельных определений, получение в некоторых случаях отрицательных зольей на нисходящей ветви кривой электропроводности и положительных на восходящей приводят нас к выводу о неравномерности окисления поверхности. Последняя часть исследования положительных зольей посвящена изучению замедленного окисления и получению адсорбционных кривых в различных условиях.

Замедленное окисление Pt-зольей

На кривой 1 рис. 3, в области окисной пленки с имеется второй минимум электропроводности (максимум адсорбции). Этот ход кривой не случайный: почти на всех адсорбционных кривых в кислородной части имеются дополнительные максимумы и минимумы.

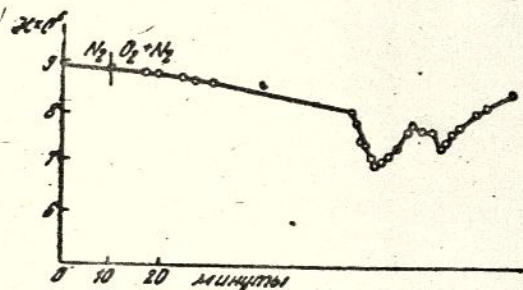


Рис. 4.

Предполагая, что их наличие объясняется неравномерностью окисления, приводящей к одновременному присутствию в золе частиц с различным состоянием поверхности, мы провели ряд опытов при окислении с разной

скоростью, для того чтобы выяснить, меняется ли при этом характер кривых.

Кривая на рис. 4 изображает ход изменения электропроводности при окислении кислородом концентрации 0,3–0,5% (азот из баллона). Первый максимум адсорбции достигается приблизительно через 1 час после начала опыта. На рис. 5 приведены две кривые, соответствующие окислению двух независимых образцов золя, значительно более разбавленным кислородом: азот из баллона пропускался над медной сеткой при 400°.

Как видно, первый минимум достигается через 20—25 час. но, несмотря на такое резкое замедление, характер кривых остается в общем такой же, как и в случае быстрого окисления.

Второй минимум электропроводности бывает обычно таким же глубоким, как первый, но в максимуме между ними электропроводность не достигает первоначального значения. Наличие этих двух максимумов адсорбции, повидимому, связано с существованием в золе двух различных типов частиц с гидридными пленками, требующими обработки кислородом с очень различной продолжительностью для полного снятия. Перекрытие десорбции на частицах первого типа адсорбцией на частицах второго типа и приводит к наблюдаемому ходу кривых.

Неравномерность поверхности частиц золя при окислении должна быть, таким образом, приписана различному состоянию поверхности с самого возникновения частиц и не может быть устранена тем или иным ходом окисления.

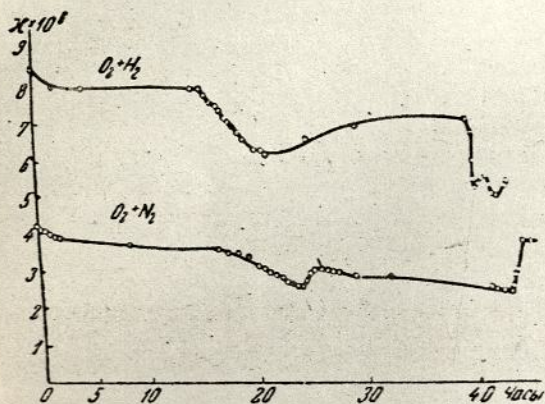


Рис. 5.

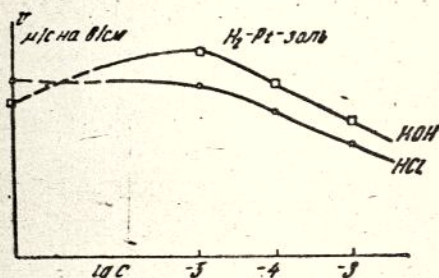


Рис. 6.

Измерение катафоретической скорости и электропроводности дает в каждый данный момент какую-то суммарную величину, определяющуюся различными состояниями различных частиц и меняющуюся со временем по мере изменения свойств слагаемых. Этим и объясняется безуспешность попыток получения стабильных положительных золей.

Катафоретическая скорость H_2 —Pt-золей в кислых и щелочных растворах

В связи с описанными выше опытами нам понадобилось определить катафоретическую скорость H_2 —Pt-золей в растворах HCl и KOH различной концентрации. Определение производилось по методу смещения границы. Электропроводность боковой водородом бидистиллята — подкисленного или подщелоченного продутного водородом бидистиллята — подгонялась к конечной электропроводности золя, содержащего добавленный электролит. Воспроизводимость результатов не вполне удовлетворительна. Приведенные ниже данные являются средними от большого числа определений (табл. 7, 8).

Соответствующие кривые приведены на рис. 6.

Как видно, катафоретическая скорость H_2 —Pt-золей в кислых растворах правильно убывает с возрастанием концентрации. Изме-

ние ζ -потенциала идет в этом случае параллельно с изменением полного скачка потенциала ϵ , который падает при возрастании концентрации H^+ -ионов в растворе (водородный электрод). В щелочных растворах наблюдается сначала рост, а затем падение ζ -потенциала. Это вполне соответствует тому, что позволяет предусмотреть теория. Полный

ТАБЛИЦА 7

Катафоретическая скорость
(К. с.) H_2 —Pt-золей в раство-
рах HCl

Концентрация	К. с. в μ /сек на V/cm
0	—4,6
$1 \cdot 10^{-5}$	—4,5
$1 \cdot 10^{-4}$	—3,8
$1 \cdot 10^{-3}$	—2,9

ТАБЛИЦА 8

К. с. H_2 —Pt-золей в раство-
рах KOH

Концентрация	К. с. μ /сек на V/cm
0	—4,1
$1 \cdot 10^{-5}$	—5,4
$1 \cdot 10^{-4}$	—4,5
$1 \cdot 10^{-3}$	—3,5

скачок ϵ растет при увеличении концентрации OH^- -ионов в растворе. Поэтому вначале растет и ζ -потенциал. Но одновременно, вследствие повышения общей концентрации ионов в растворе, сжимается двойной слой, и электрокинетически активная часть падения потенциала в жидкости убывает. Сочетание этих двух факторов и приводит к прохождению кривой через максимум. Эти данные показывают, что в случае H_2 —Pt-золей в растворах HCl и KOH мы, как и в случае других простых систем (например, активный уголь в растворах простых электролитов в атмосфере водорода и кислорода⁷), наблюдаем параллелизм между ζ -потенциалом и ϵ -потенциалом.

Выводы

1. Состояние поверхности платиновых золей в различной газовой атмосфере в точности соответствует состоянию поверхности платинового газового электрода.

При осторожном окислении отрицательных H_2 —Pt-золей получают положительные O_2 —Pt-золи, переходящие при дальнейшем окислении в отрицательные окисные золи. О состоянии поверхности можно судить по адсорбции и десорбции кислоты.

2. Катафоретическая скорость положительных O_2 —Pt-золей такого же порядка, по абсолютной величине, как и отрицательных золей.

3. Положительные золи не удалось сохранять в течение продолжительных сроков без изменения. Окисление не останавливалось при определенном состоянии поверхности, а продолжалось, даже при насыщении золя чистым азотом, до перехода к отрицательной окисной поверхности.

4. Окисление H_2 —Pt-золей при различных скоростях (в отношении 1:25) показало, что частицы золя неоднородны и окисляются с очень различной скоростью.

5. Измерение катафоретической скорости H_2 — Pt-золей показало, что в растворах HCl ζ -потенциал регулярно убывает с повышением концентрации, а в растворах KOH сначала возрастает, а затем убывает. Этот ход кривых подтверждает параллелизм между ζ - и e -потенциалом.

А. Н. Фрумкин у нас выражаем здесь свою искреннюю благодарность за его советы при выполнении этой работы.

Москва,
Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова,
Лаборатория поверхностных
явлений.

Поступило в редакцию
5 августа 1937 г.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. A. Frumkin, Trans. Faraday Soc., 31, 69, 1935.
2. Н. Бах и Н. Балашова, Журнал физич. химии, 7, 43, 1936; Acta Physicochimica URSS, 3, 79, 1935.
3. Н. Бах и А. Раков, Журнал физич. химии, 10, 19, 1937; Acta Physicochimica URSS, 7, 85, 1937.
4. J. Oosterman, Diss. Utrecht, 1937.
5. N. Bach a. N. Balashova, Nature, 137, 617, 1936.
6. H. Kautsky u. H. Thiele, Z. anorg. Chem., 152, 342, 1926.
7. N. Bach, Kolloid. Z., 64, 153, 1933; Pilojan, Bach u. Kriworutschko, Kolloid. Z., 64, 287, 1933.