

КИНЕТИКА ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА НА РТУТНОМ КАТОДЕ ИЗ БУФЕРНЫХ РАСТВОРОВ

В. С. Багоцкий и И. Е. Яблокова

Имеющиеся в литературе данные по кинетике катодного выделения водорода относятся главным образом к измерениям, проведенным в кислых растворах. Число работ, посвященных изучению этой реакции в нейтральных и щелочных растворах, невелико. Для выяснения механизма катодного выделения водорода и для разработки теории водородного перенапряжения представляют, однако, большой интерес измерения, проведенные в широкой области изменения рН, особенно в области нейтральных растворов.

Первое обстоятельное исследование водородного перенапряжения на ртутном электроде в широком интервале рН проводилось Герасименко [1]. Пользуясь капельным ртутным электродом, Герасименко наблюдал четко выраженную зависимость перенапряжения от концентрации водородных ионов в растворе. Измерения проводились в интервале рН от 1 до 6. Согласно данным его опытов катодный потенциал меняется линейно с изменением рН раствора. Наклон прямых φ —рН составлял примерно $-0,11$ V, или $-\frac{2RT}{F} \cdot 2,3$, что соответствует увеличению перенапряжения на $0,05$ — $0,06$ V, или $\frac{RT}{F} \cdot 2,3$ при десятикратном уменьшении концентра-

ции (активности) водородных ионов. Кривые зависимости φ от $\lg a_{\text{H}}$, полученные Герасименко, совпадают для всех кислот (соляная, серная, уксусная, борная, угольная, пропионовая) и буферных смесей, с которыми проводились измерения.

Боуден [2] производил измерения перенапряжения водорода в растворах серной кислоты и в буферных смесях фосфатов натрия и лимонной кислоты в интервале рН от 2 до 6,6. В противоположность данным Герасименко Боуден на основании своих опытов приходит к выводу о незначительности влияния рН раствора на величину водородного перенапряжения. Необходимо отметить, что полученные Боуденом кривые зависимости перенапряжения от плотности тока сильно отличаются от кривых, полученных в более поздних работах других авторов, что, повидимому, объясняется влиянием загрязнений на поверхности электрода в опытах Боудена [3].

После упомянутой работы Боудена представление о независимости перенапряжения от рН раствора получило большое распространение в электрохимической литературе. Такой взгляд был сформулирован в ряде обзорных работ, посвященных необратимым электродным реакциям, и вошел в ряд учебников [4]. Теория водородного перенапряжения Эйринга, Глестона и Лейдлера [5], которая основывается на кинетической теории активного комплекса, также пользуется представлением о независимости водородного перенапряжения от концентрации водородных ионов в растворе. Основываясь на опытных данных Боудена, авторы этой теории выдвигают предположение о том, что даже в кислых растворах разряду подвергаются не ионы водорода (гидроксония), а молекулы воды, находящиеся в плотно прилегающем к поверхности катода слое. Неоднократно указы-

валось на ошибочность заключений авторов этой теории; из принятого ими механизма вытекает, в частности, что величиной, не зависящей от рН раствора, должна оказаться величина электродного потенциала, отвечающая данной плотности тока, а не величина перенапряжения [6].

Измерения перенапряжения водорода, проведенные в кислых растворах, показывают, что только в растворах чистых сильных кислот (т. е. в отсутствие посторонних электролитов) перенапряжение действительно не зависит от рН раствора [3], [7]. В присутствии некоторого избытка посторонних нейтральных солей перенапряжение уменьшается приблизительно на 58 mV при десятикратном увеличении концентрации водородных ионов. Прибавление нейтральной соли к раствору чистой кислоты увеличивает перенапряжение. Эти данные полностью объясняются выдвинутой Фрумкинским теорией водородного перенапряжения [8], в которой учитывается влияние состава раствора и структуры двойного электрического слоя на поверхности электрода на кинетику реакции разряда водорода. Теория Фрумкина приводит к следующему уравнению для величины перенапряжения η в кислых растворах:

$$\eta = A + \frac{RT}{\alpha F} \ln i - \frac{1-\alpha}{\alpha} \left(\frac{RT}{F} \ln [H^+] - \psi_1 \right) \quad (1)$$

(i — плотность тока, ψ_1 — потенциал диффузной части двойного электрического слоя, α — постоянная, как правило, близкая к 0,5).

Уравнение (1) подвергалось количественной проверке в работе одного из нас [7]. Измерениями, проведенными в растворах соляной кислоты и хлористого калия общей концентрации от 0,01 до 1,0 экв/л в интервале рН от 1 до 3, было показано, что это уравнение в пределах ошибок опыта точно передает зависимость перенапряжения водорода на ртутном катоде от состава раствора.

В щелочных растворах, в которых концентрация ионов гидроксония мала, выделение водорода происходит за счет разряда молекул воды, служащих донорами протонов (т. е. кислотой по терминологии Бренстеда). Для этого случая теория водородного перенапряжения Фрумкина приводит к выражению

$$\eta = A' + \frac{RT}{\alpha F} \ln i - \frac{1-\alpha}{\alpha} \left(\frac{RT}{F} \ln [OH^-] + \psi_1 \right). \quad (2)$$

Если предположить, что константы скорости разряда разных доноров подчиняются известному кинетическому соотношению Бренстеда, то константы A и A' в уравнениях (1) и (2), которые вообще зависят от природы катода, для одного и того же катода должны быть равны [9].

Уравнение (2) было проверено Луковцевым, Левиной и Фрумкинским [9] на никелевом электроде. Из-за одновременного разряда ионов щелочного металла с образованием амальгамы невозможно непосредственно измерить водородное перенапряжение в щелочных растворах на ртутном электроде. Опыты по кинетике разложения амальгамы натрия, проведенные Иофа и Печковской [10], указывают, однако, на то, что уравнение (2) правильно передает зависимость водородного перенапряжения от состава раствора в щелочной области.

Настоящая работа ставит перед собой задачу исследовать зависимость водородного перенапряжения от рН раствора в области слабокислых и нейтральных растворов. Такое исследование должно восполнить пробел, существующий между данными по величине водородного перенапряжения в кислых и щелочных растворах.

В нейтральных растворах можно ожидать плавного перехода от зависимости, выражаемой уравнением (1), к зависимости, выражаемой уравнением (2). В области средних рН, в которой скорости разряда ионов гидроксония и молекул воды сравнимы, необходимо учитывать влияние обоих процессов на кинетику выделения водорода.

Если измерения провести в буферных растворах, то возможно появление нового эффекта, заключающегося в одновременном выделении водорода за счет разряда других доноров протонов, как, например, недиссоциированных молекул слабых кислот или анионов кислых солей. Константа скорости реакции разряда этих кислот, которая может быть подсчитана из константы диссоциации с помощью соотношения Бренстеда, мала по сравнению с константой скорости разряда ионов гидроксония. Лишь в нейтральных растворах, в которых концентрация последних резко уменьшается, процесс разряда этих кислот может заметно сказаться на общей кинетике процесса выделения водорода. При дальнейшем увеличении рН скорость разряда кислот уменьшается вследствие увеличивающейся их диссоциации и нейтрализации; в сильно щелочных растворах следует поэтому ожидать разряда водорода только из молекул воды. Разряд других доноров протонов, кроме H_3O^+ и H_2O , приводит к увеличению плотности тока при постоянном потенциале катода, т. е. к снижению перенапряжения при постоянной плотности тока.

Кинетика разряда разных доноров протона существенно зависит от электростатического потенциала на расстоянии одного ионного радиуса от поверхности катода (ψ_1 -потенциал). ψ_1 -потенциал, как известно, оказывает двойное действие на кинетику электродных реакций, изменяя, с одной стороны, поверхностную концентрацию реагирующих частиц по сравнению с их объемной концентрацией; с другой стороны, — энергию активации процесса, зависящую от скачка потенциала в так называемой гелмгольцевской части двойного электрического слоя. Отрицательное значение ψ_1 -потенциала у поверхности катода увеличивает скорость разряда положительных частиц (например, ионов H_3O^+) благодаря увеличению их поверхностной концентрации. Поверхностная концентрация нейтральных частиц не изменяется и скорость их разряда несколько уменьшается при увеличении отрицательного значения ψ_1 . Особенно резко должна в этом случае уменьшаться скорость разряда отрицательно заряженных частиц (например, анионов кислых солей), для которых поверхностная концентрация вблизи отрицательно заряженного электрода снижается.

Выражая общую плотность тока выделения водорода i как сумму плотностей тока, обусловленных разрядом ионов гидроксония (i_1), молекул воды (i_2) и анионов кислой соли HA^- , например H_2PO_4^- (i_3), и применяя основные положения теории водородного перенапряжения Фрумкина, можно написать

$$i = i_1 + i_2 + i_3 = \left\{ k_1 [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot e^{-\frac{\phi_1 F}{RT}} + k_2 [\text{H}_2\text{O}] + k_3 [\text{HA}^-] e^{\frac{\phi_1 F}{RT}} \right\} e^{-\frac{\alpha(\phi - \phi_1) F}{RT}}, \quad (3)$$

где k_1 , k_2 и k_3 — соответствующие константы скорости. Используя соотношение Бренстеда, можно выразить k_2 и k_3 через k_1 и константы диссоциации кислот (для воды $K_w = [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{OH}^-]$, для аниона кислой соли $K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] [\text{A}^-]}{[\text{HA}^-]}$):

$$\frac{k_2}{k_1} = \left(\frac{K_w}{[\text{H}_2\text{O}]^2} \right)^{\alpha'} \quad \text{и} \quad \frac{k_3}{k_1} = \left(\frac{K}{[\text{H}_2\text{O}]} \right)^{\alpha'}. \quad (4)$$

Отсюда вытекает

$$i = k_1 \left\{ [\text{H}_3\text{O}^+] e^{-\frac{\phi_1 F}{RT}} + K_w^{\alpha'} [\text{H}_2\text{O}]^{1-2\alpha'} + \left(\frac{K}{[\text{H}_2\text{O}]} \right)^{\alpha'} [\text{HA}^-] e^{\frac{\phi_1 F}{RT}} \right\} e^{-\frac{\alpha(\phi - \phi_1) F}{RT}}. \quad (3')$$

Выражение для потенциала катода принимает вид

$$\varphi = \text{const} + \psi_1 - \frac{RT}{\alpha F} \ln i + \frac{RT}{\alpha F} \ln \left\{ [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot e^{-\frac{\psi_1 F}{RT}} + K_w^{\alpha'} \cdot [\text{H}_2\text{O}]^{1-2\alpha'} + \left(\frac{K}{[\text{H}_2\text{O}]} \right)^{\alpha'} [\text{HA}] \cdot e^{\frac{\psi_1 F}{RT}} \right\}, \quad (5)$$

а выражение для перенапряжения

$$\eta = A - \psi_1 + \frac{RT}{\alpha F} \ln i + \frac{RT}{F} \ln [\text{H}_3\text{O}^+] - \frac{RT}{\alpha F} \ln \left\{ [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot e^{-\frac{\psi_1 F}{RT}} + K_w^{\alpha'} [\text{H}_2\text{O}]^{1-2\alpha'} + \left(\frac{K}{[\text{H}_2\text{O}]} \right)^{\alpha'} [\text{HA}] \cdot e^{\frac{\psi_1 F}{RT}} \right\}. \quad (6)$$

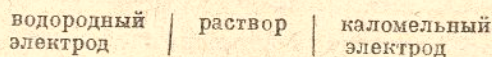
При низких значениях pH уравнение (6) переходит в уравнение (1), при высоких pH в уравнение (2).

Заметим, что для количественных расчетов по уравнению (6) необходимо знать абсолютную величину ψ_1 -потенциала, а не только относительную ее величину (т. е. изменение ψ_1 при переходе от одного состава к другому), в то время как для расчетов по уравнениям (1) и (2), в которые ψ_1 входит линейно с постоянными слагаемыми A и A' , достаточно знание относительной величины ψ_1 , которая может быть определена из опыта.

Экспериментальная часть

Измерение перенапряжения проводилось на покоящемся ртутном электроде площадью около 10 см² в приборе, описанном ранее [11]. Исследуемый раствор до начала измерений освобождался от растворенного кислорода длительным пропусканием водорода; одновременно раствор подвергался очистке посредством катодной поляризации. После такой обработки, длившейся 16—24 час., раствор перекачивался давлением водорода в рабочую часть измерительной ячейки и приводился в соприкосновение с ртутным катодом. Перед началом измерений поверхность ртутного катода обновлялась.

Катод поляризовался с помощью вспомогательного электрода, находящегося в отдельной ячейке, соединенной с катодной ячейкой сифоном с краном. Потенциал катода измерялся относительно нормального каломельного электрода. После окончания измерения кривой зависимости перенапряжения от плотности тока раствор выливался из ячейки и с помощью водородного электрода определялась величина его pH с точностью до 0,02 единиц. Величина перенапряжения находилась путем вычитания потенциала поляризованного катода из электродвижущей силы цепи



Измерения проводились при температуре $20 \pm 0,2$ °C в водяном термостате.

В настоящей работе в качестве буферной системы применялись растворы кислых фосфорных солей. Растворы готовились из прокаленного трехзамещенного фосфорнокислого калия с прибавлением такого количества дважды перегнанной соляной кислоты, которое необходимо для доведения раствора до нужного значения pH. В растворах, приготовленных из одно- и двухзамещенных фосфорнокислых солей, не удавалось получить воспроизводимых результатов, что, повидимому, связано было с наличием поверхностно-активных органических загрязнений в этих солях; вследствие перехода в нерастворимые мета- и пирофосфаты эти соли не могли быть прокалены. В растворах, приготовленных указанным выше

путем, получались воспроизводимые кривые перенапряжения, имеющие нормальный вид.

Было произведено три серии измерений, каждая в интервале pH от 2—3 до 6,5—7. В первой серии применялся 0,01 M раствор K_3PO_4 , во второй серии 0,1 M раствор этой же соли и в третьей серии раствор 0,01 M K_3PO_4 + 0,3 M KCl. Общая концентрация одновалентных катионов составляла для первой серии примерно 0,03 экв/л, для второй и третьей серии — 0,30—0,33 экв/л. Величина этой концентрации имеет значение для оценки изменения величины ψ_1 -потенциала в этих растворах. Измерения нельзя было распространить в область более высоких pH вследствие начинающегося разряда ионов калия с образованием амальгамы калия.

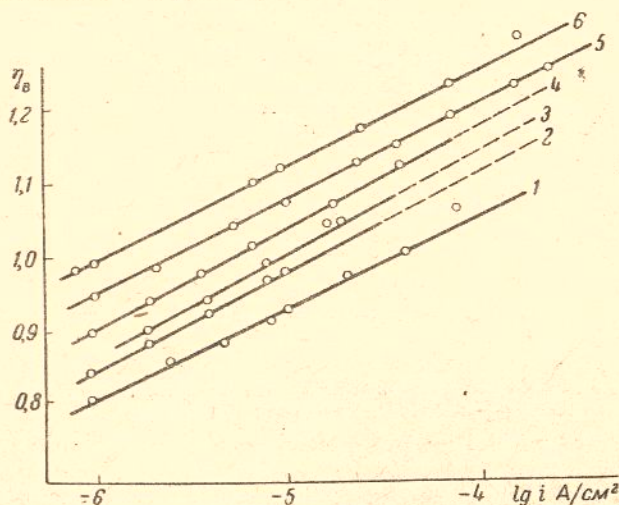


Рис. 1. Кривые перенапряжения в растворах 0,01 M K_3PO_4 + x M HCl; значения pH растворов: 1 — 3,60; 2 — 4,75; 3 — 5,38; 4 — 5,64; 5 — 6,50 и 6 — 7,10

Некоторые трудности представляли измерения в разбавленных растворах фосфорной соли (первая и третья серия) в области pH около 4, где буферная емкость системы $H_2PO_4^- + HPO_4^{2-}$ мала. Благодаря быстрому изменению кислотности таких растворов приходилось производить измерения в возможно более короткий срок и ограничиться областью низких плотностей тока.

Результаты измерений представлены на рис. 1—3. Как видно из этих рисунков, кривые зависимости $\eta - \lg i$ имеют прямолинейное течение. Коэффициент наклона колеблется в пределах 0,120—0,135, т. е. соответствует значениям α , близким к $1/2$.

При увеличении pH перенапряжение возрастает. На рис. 4 показана зависимость значений перенапряжения при плотности тока $i = 10^{-4}$ A/cm² от pH раствора для всех трех серий измерений. Как видно из рисунка, во всех случаях перенапряжение увеличивается линейно с возрастанием pH. Наклон прямых $\eta - pH$ составляет примерно 0,053—0,055 V. Эта линейная зависимость сохраняется во всем изученном интервале pH от 2—3 до 7. При постоянном значении pH перенапряжение увеличивается примерно на 0,053—0,054 V при десятикратном увеличении общей ионной концентрации раствора. Как показывает сравнение данных второй и третьей серий, замена части солей фосфорной кислоты хлористым калием при неизменной общей концентрации ионов в растворе и неизменном pH не изменяет величину водородного перенапряжения.

На рис. 4 полученные в настоящей работе данные сопоставлены с результатами измерения перенапряжения в кислых растворах [7]. Крести-

ками нанесены величины перенапряжения при плотности тока 10^{-4} А/см² в растворах HCl + KCl в интервале pH от 1 до 3 и для общей концентрации электролита, соответствующей концентрациям растворов, использованных в настоящей работе. Эти значения перенапряжения хорошо укла-

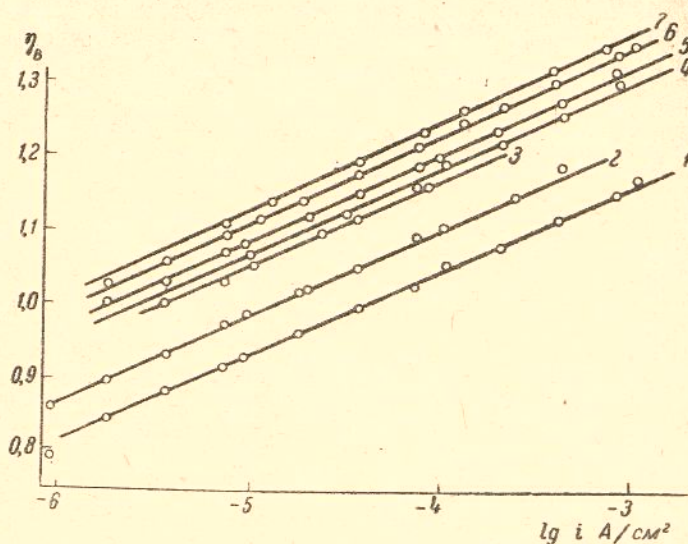


Рис. 2. Кривые перенапряжения в растворах 0,1 М $K_3PO_4 + xM$ HCl; значения pH растворов: 1 — 2,0; 2 — 3,57; 3 — 4,86; 4 — 5,12; 5 — 5,55; 6 — 6,12 и 7 — 6,40

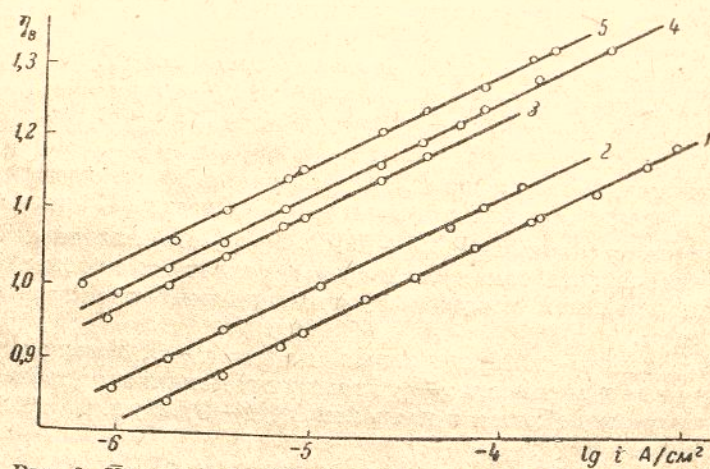


Рис. 3. Кривые перенапряжения в растворах 0,01 М $K_3PO_4 + 0,3$ М KCl + xM HCl; значения pH растворов: 1 — 2,80; 2 — 3,36; 3 — 5,82; 4 — 6,33 и 5 — 6,90

дываются на полученные прямые η — pH, из чего следует, что выделение водорода в кислых и близких к нейтральным растворах подчиняется одной и той же закономерности. Величина перенапряжения как в растворах KCl + HCl, так и в растворах $K_3PO_4 + HCl$ зависит только от pH и от общей ионной концентрации раствора. Специфического действия отдельных ионов, по крайней мере в изученных здесь не очень концентрированных растворах, не наблюдается.

Необходимо отметить, что приведенные на рис. 4 данные для кислых растворов отнесены к концентрациям водородных ионов, в то время как

в настоящей работе определялось рН (т. е. средняя ионная активность, а не концентрация водородных ионов). Вопрос о влиянии изменения коэффициента активности на кинетику разряда ионов водорода требует дальнейшего исследования.

Зависимость перенапряжения от рН в буферных растворах, найденная в настоящей работе, подтверждается также экспериментальными данными Иофа и Шнеерсон, которые исследовали процесс катодного выделения водорода из ацетатных буферных растворов. Согласно этим данным, при

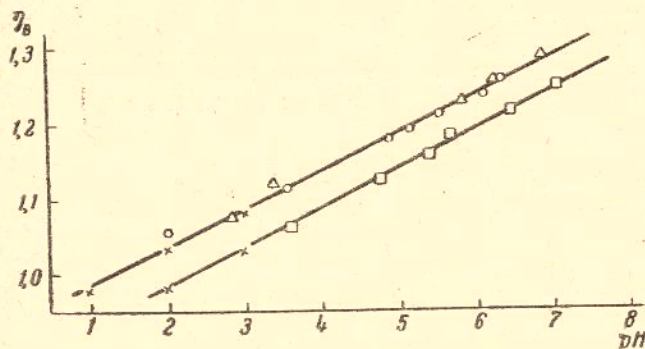


Рис. 4. Зависимость перенапряжения от рН раствора при плотности тока 10^{-4} А/см²: $\square$ — растворы 0,01 М $K_3PO_4 + x$ М НСl; $\circ$ — растворы 0,1 М $K_3PO_4 + x$ М НСl; $\triangle$ — растворы 0,01 М $K_3PO_4 + 0,3$ М КСl + x М НСl; $\times$ — растворы НСl + КСl

увеличении рН от 1,52 до 6,32 перенапряжение увеличивается на 0,235 В, или, в среднем, на 0,049 В при изменении рН на единицу. Это значение несколько ниже полученного нами, что, возможно, объясняется тем, что в опытах Иофа и Шнеерсон общая ионная концентрация раствора при увеличении рН уменьшалась.

Обсуждение результатов

Результаты измерения, приведенные на рис. 4, указывают на то, что во всех исследованных растворах перенапряжение подчиняется выраженной в уравнении (1) зависимости от состава раствора. Согласно этому уравнению перенапряжение должно меняться примерно на 0,058 В с изменением рН на единицу при постоянной общей концентрации ионов в растворе.

Величина $\left(\frac{\partial \eta}{\partial \text{pH}}\right)_i$, найденная в настоящей работе, на 3—4 мВ меньше. Это легко объясняется тем обстоятельством, что при переходе к более высоким значениям рН с ростом катодного потенциала растет и отрицательная величина ψ_1 -потенциала.

Увеличение общей ионной концентрации в 10 раз при постоянном значении рН уменьшает отрицательное значение ψ_1 -потенциала на 0,058 В и, следовательно, должно увеличивать перенапряжение примерно на такую же величину. Это также хорошо подтверждается сделанными измерениями.

Сохранение прямолинейного характера зависимости η —рН указывает на то, что во всем изучаемом интервале рН, вплоть до значения рН = 7,1, выделение водорода происходит только за счет разряда ионов гидроксония и что возможный разряд молекул воды или анионов кислых фосфорных солей, повидимому, мало сказывается на общей кинетике процесса. Это может быть объяснено действием отрицательного ψ_1 -потенциала, ускоряющего первый процесс и замедляющего последние процессы.

Расчет, проведенный по формуле (6), подтверждает последний вывод. Абсолютное значение ψ_1 , необходимое для расчета по этой формуле, можно ориентировочно оценить, сравнивая величину перенапряжения в нормальных растворах кислоты и щелочи. Наблюдаемое в этом случае различие в 0,050 V при одинаковой плотности тока [10] равно, согласно уравнениям (1) и (2), сумме ψ_1 -потенциалов в этих растворах (если допустить, что константы A и A' в точности совпадают). Принимая, что в щелочном растворе ψ_1 -потенциал примерно на 10 mV более отрицателен, чем в кислоте, получаем для первого $\psi_1 = -0,03$ V, для второго $\psi_1 = -0,02$ V. Для нейтральных растворов, для которых катодный потенциал имеет значение, близкое к значениям в щелочных растворах, можно для растворов с общей концентрацией одновалентного электролита, равной 1 экв/л, также принять $\psi_1 = -0,03$ V. Пользуясь соотношением $\psi_1 = \text{const} + \frac{RT}{F} \ln c$, получаем для растворов 0,33 и 0,03 экв/л приблизительные значения ψ_1 , равные соответственно $-0,06$ и $0,12$ V.

Если пользоваться указанными значениями ψ_1 -потенциала и значением $K = 7,5 \cdot 10^{-8}$ для второй константы диссоциации фосфорной кислоты, можно показать, что скорость выделения водорода, обусловленная разрядом молекул воды и ионов H_2PO_4^- при $\text{pH} = 7$, во всех трех сериях измерений составляет менее 2% от общей скорости выделения водорода и поэтому не сказывается на общей кинетике реакции.

Заметного выделения водорода за счет разряда других доноров протонов, кроме ионов гидроксония, можно, повидимому, ожидать в растворах, в которых ψ_1 -потенциал имеет малую величину (т. е. в концентрированных растворах) или, еще лучше, в растворах, в которых присутствуют положительно заряженные доноры протонов, концентрация которых около поверхности электрода увеличивается благодаря действию отрицательного ψ_1 -потенциала. В ближайшее время нами будут опубликованы результаты измерения водородного перенапряжения в буферных растворах, содержащих ионы аммония, которые подтверждают высказанную мысль.

Результаты наших измерений опровергают распространенное после работы Боудена мнение о независимости перенапряжения от pH в буферных растворах. Четко выраженная зависимость водородного перенапряжения от концентрации водородных ионов указывает на то, что элементарная реакция, определяющая скорость всего процесса выделения водорода, безусловно протекает с участием водородных ионов. Было бы неправильно не считаться с влиянием концентрации этих ионов на скорость катодного выделения водорода, как это делается в некоторых теориях водородного перенапряжения.

Выражаем глубокую благодарность А. Н. Фрумкину за ценные советы, способствовавшие выполнению данной работы.

Выводы

1. Экспериментально получены кривые зависимости перенапряжения от логарифма плотности тока на ртутном электроде в фосфатных буферных растворах в интервале pH от 2—3 до 7.
2. Показано, что величина перенапряжения при постоянной плотности тока зависит от pH и от общей ионной концентрации раствора. При увеличении pH на единицу перенапряжение возрастает на 0,053—0,054 V. Перенапряжение возрастает на такую же величину при десятикратном увеличении ионной концентрации раствора.
3. Полученные результаты показывают, что выделение водорода в слабых и нейтральных растворах подчиняется такой же зависимости, как и в кислых растворах.

4. Полученные результаты находятся в согласии с теорией водородного перенапряжения Фрумкина.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова
Кафедра электрохимии
Москва

Поступила
14. VI. 1948

ЛИТЕРАТУРА

1. P. Heryumenko, *Rec. Trav. Chim.*, **44**, 503, 1925.
2. F. Bowden, *Trans. Far. Soc.*, **24**, 473, 1929.
3. С. Левина и В. Заринский, *Журн. физ. хим.*, **9**, 621, 1937; **10**, 586, 1937.
4. F. Bowden a. J. Agar, *Ann. Rep. Chem. Soc.*, **35**, 90, 1938; S. Glasstone, *Textbook of Physical Chemistry*, New York, 1946, p. 1019.
5. H. Eyring, S. Glasstone a. K. Laidler, *Journ. Chem. Phys.*, **7**, 1053, 1939.
6. A. Frumkin, *Acta Physicochim. URSS*, **12**, 481, 1940.
7. В. Багоцкий, *ДАН СССР*, **58**, 1387, 1947.
8. A. Frumkin, *Z. phys. Chem.*, **A 164**, 121, 1933.
9. П. Луковцев, С. Левина и А. Фрумкин, *Журн. физ. хим.*, **13**, 916, 1939.
10. З. Иофа и З. Печковская, *ДАН СССР*, **59**, 265, 1948.
11. З. Иофа, Б. Кабанов, Е. Кучинский и Ф. Чистяков, *Журн. физ. хим.*, **13**, 1105, 1939.