

РАЗЛОЖЕНИЕ АМАЛЬГАМ И ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЕ ВОДОРОДА НА РТУТИ В ЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРАХ

О. Л. Канцан и З. А. Иофа

В предыдущей статье [1] была изложена электрохимическая теория разложения амальгам, основанная на представлениях о кинетике электродных процессов А. Н. Фрумкина. Постоянная работа ставила целью дать количественное доказательство того, что реакция разложения разбавленных амальгам водными растворами электролитов есть электрохимическая реакция, лимитируемая скоростью разряда водорода. Изучалась кинетика разложения амальгам калия, лития и кальция растворами их гидроокисей в концентрации до $0,4\text{ N}$, а также зависимость перенапряжения водорода на ртути от концентрации гидроксильных ионов и от добавок поверхностно-активных веществ.

Предварительные данные наших опытов по разложению амальгам некоторых металлов растворами их гидроокисей приведены в докладе [2].

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ОПЫТОВ

Метод исследования состоял в измерении скорости разложения амальгам по количеству водорода, выделяющегося в единицу времени. Этот метод использовался для изучения кинетики разложения амальгам как очень разбавленными, так и более концентрированными растворами различных электролитов. Прибор для газометрического измерения скорости разложения амальгам изображен на рис. 1. Сосуд *а* имел внизу

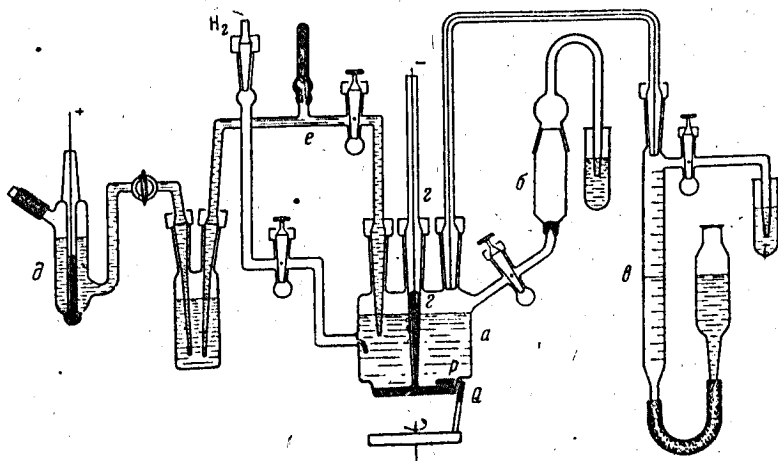


Рис. 1. Прибор для изучения кинетики разложения амальгам

небольшое цилиндрическое сужение с площадью поперечного сечения в $11,4\text{ см}^2$ (в некоторых опытах использовался прибор с площадью поперечного сечения в $7,3\text{ см}^2$). В это сужение из воронки *б* с капиллярным отстойком для фильтрования амальгамы спускалось 3—5 мл амальгамы. Бюретка *в* служила для измерения объема выделившегося водорода (при измерении уровня воды бюретки и соединенного с нею резервуара уравнивались). Замечалось время, когда выде-

лилось определенное количество водорода. Трубка с впаиной в нее платиновой проволокой и с ртутным контактом погружалась в амальгаму и служила для измерения потенциала последней. Платиновая проволока срезалась накоротко, и конец трубки доходил до дна сосуда. Электродом сравнения при измерении потенциала служил нормальный каломельный электрод Э, соединенный с раствором ячейки через насыщенный раствор хлористого калия, и сифон с, наполненный тем же раствором, что и в основной ячейке. В некоторых опытах потенциал измерялся относительно водородного электрода в том же растворе, т. е. измерялось непосредственно перенапряжение водорода. Перемешивание осуществлялось палочкой Р из сплава «магнито», впаиной в стеклянную трубку и двигающейся по поверхности амальгамы при вращении снаружи сосуда второй палочки Q из того же магнитного сплава. Скорость перемешивания была 60–80 об/мин.

Газометрические измерения производились в воздушном термостате при температуре $25 \pm 0,2^\circ \text{C}$.

Ввиду высоких значений перенапряжения водорода, которые устанавливаются на ртутном катоде в щелочных растворах, и большой чувствительности этого перенапряжения к загрязнениям, опыты по кинетике разложения амальгам требовали большой тщательности в очистке как приборов, так и реактивов. Ртуть, необходимая для получения амальгам, фильтровалась, пропусклась через колонки с раствором азотнокислой закиси ртути и дважды перегонялась.

Все растворы гидроокисей готовились разложением соответствующих амальгам дважды перегнанной водой и перед началом опыта освобождались от следов кислорода продуванием очищенного электролитического водорода в течение 4–5 час.

Кинетика разложения амальгам калия, лития и кальция

Амальгама калия

Для случая разложения амальгамы калия разбавленными растворами едкого кали имеет место зависимость [1]

$$k't = \frac{2V_{\text{ам}}}{S} (f_{\text{K}^+} / f_{\text{K}})^{1/2} (\sqrt{c_{\text{нач}}} - \sqrt{c_t}), \quad (1)$$

где k' — константа скорости разложения амальгамы, t — время, $V_{\text{ам}}$ — объем амальгамы, S — поверхность амальгамного электрода, f_{K^+} и f_{K} — коэффициенты активности ионов калия в растворе и калия в амальгаме, $c_{\text{нач}}$ и c_t — концентрации амальгамы в начале опыта и в момент времени t .

Результаты некоторых опытов по разложению амальгамы калия растворами едкого кали различной концентрации в виде зависимости $t - \sqrt{c}$ приведены на рис. 2.

Из рисунка видно, что экспериментальные точки хорошо укладываются в зависимость $k't = \Delta\sqrt{c}$. Отклонение точек от этой зависимости через 4–6 час. после начала опыта можно объяснить загрязнением поверхности ртути, снижающим перенапряжение водорода и увеличивающим скорость разложения амальгам.

Наблюдаемое отклонение начальных точек в некоторых опытах может быть объяснено тем, что амальгама разлагается во время спуска ее в сосуд с повышенной скоростью, так как при этом поверхность соприкосновения амальгамы с раствором очень велика (амальгама стекает в сосуд в виде струй, разбивающейся на капли).

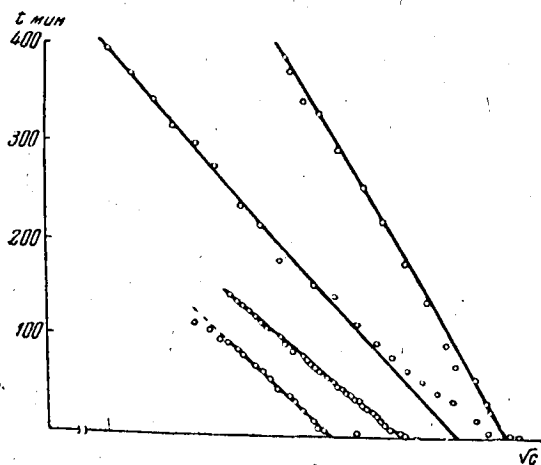


Рис. 2. Опыты по разложению амальгамы калия очень разбавленными растворами едкого кали

Так как за время опыта удается наблюдать разложение только небольшой части калия в амальгаме, во время которого коэффициент активности калия в амальгаме остается практически постоянным, то можно использовать расчет константы разложения по формуле (1).

Среднее значение константы разложения амальгамы калия водой, найденное из опытов с использованием газометрического метода исследования, равно $2,3 \cdot 10^{-9}$.

Порядок величины константы разложения амальгамы калия растворами едкого кали остается постоянным, однако сами величины в отдельных опытах значительно отклоняются от среднего значения. Как будет показано ниже, эти колебания соответствуют, однако, лишь небольшим колебаниям в величине перенапряжения водорода, поэтому могут быть вызваны случайными обстоятельствами. Среднее опытное значение константы разложения амальгамы калия $0,01-0,4 N$ растворами едкого кали равно $1,3 \cdot 10^{-9}$.

Причина различия, хотя и небольшого, абсолютных значений констант разложения амальгамы калия очень разбавленными и более концентрированными растворами едкого кали, противоречащего требованиям теории, остается неясной.

Время полного разложения t_k амальгамы калия можно рассчитать из уравнения (2):

$$t_k = \frac{2V_{\text{ам}}}{SK} (f_{\text{K}^+} / f_{\text{K}})^{1/2} \sqrt{c_{\text{нач}}} \quad (2)$$

В наших условиях опыта оно должно было бы равняться примерно 20—40 час., однако вследствие постепенного загрязнения поверхности амальгамы было несколько меньше. Здесь, как и дальше, коэффициент активности иона металла в растворе принимался равным среднему коэффициенту активности соответствующей гидроокиси.

Амальгама лития

Как показывает опыт, амальгама лития разлагается значительно быстрее амальгамы калия. Ниже будет показано, что это полностью соответствует разнице нормальных потенциалов этих амальгам.

При разложении амальгамы лития необходимо учитывать зависимость коэффициента активности лития в амальгаме от ее концентрации, так как в этом случае он изменяется с концентрацией сильнее, чем в случае других амальгам. Из данных Уэда [3] мы вывели следующее эмпирическое выражение для этой зависимости:

$$f_{\text{Li}} = 5,16 c^{0,244}, \quad (3)$$

где c — концентрация лития в амальгаме в молях на литр ртути.

Дифференциальное уравнение для скорости разложения амальгамы лития растворами, содержащими ионы лития, с учетом (3) выразится следующим образом:

$$-\frac{dc}{dt} = \frac{2,27 K}{V_{\text{ам}} \sqrt{f_{\text{Li}^+}}} c^{0,62}. \quad (4)$$

Интегрирование уравнения (4) даст следующую закономерность для реакции разложения амальгамы лития:

$$Kt = \frac{1,16 V_{\text{ам}} \sqrt{f_{\text{Li}^+}}}{S} (c_{\text{нач}}^{0,38} - c_t^{0,38}). \quad (5)$$

Разложение амальгамы лития растворами LiOH изучалось в интервале концентраций LiOH от 0,06 до 0,28 N. Результаты опытов представлены на рис. 3.

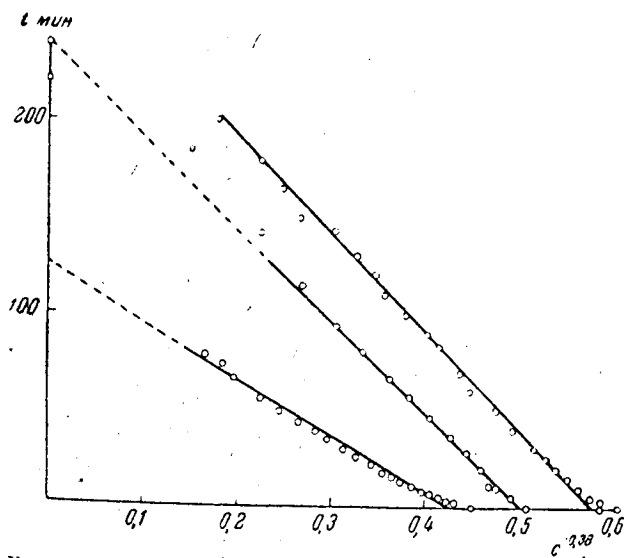


Рис. 3. Опыты по разложению амальгамы лития 0,061—0,101 N растворами едкого лития

Из рис. 3 видно, что реакция разложения амальгамы лития в растворах LiOH хорошо подчиняется зависимости $k't = \Delta c^{0,38}$. Константы разложения, рассчитанные по формуле (5) с учетом коэффициента активности иона лития, хорошо совпадают друг с другом. Среднее значение константы равно $2,2 \cdot 10^{-8}$. Из уравнения кинетики разложения амальгам видно, что можно найти время полного разложения, амальгамы, если известна константа разложения. Для случая разложения

амальгамы лития в растворах едкого лития из уравнения (5) следует:

$$t_k = \frac{1,16 V_{\text{ам}} \sqrt{f_{\text{Li}^+}}}{SK'} c_{\text{нач}}^{0,38} \quad (6)$$

Значение величины времени, необходимого для полного разложения амальгамы лития в растворах едкого лития, найденные на опыте и графически, с точностью 15% совпадают со значениями, рассчитанными по формуле (6).

Амальгама кальция

Исследовалась реакция разложения амальгамы кальция растворами гидроксида кальция от 0,004 до 0,015 N концентраций.

Разложение амальгам двухвалентных металлов должно подчиняться зависимости [1]:

$$k't = \Delta c^{0,75} \quad (7)$$

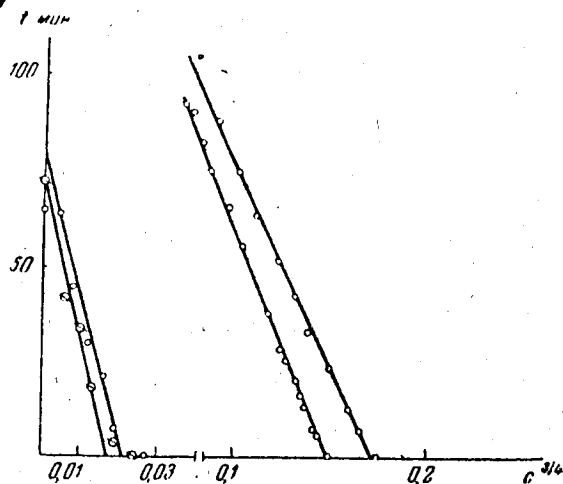


Рис. 4. Опыты по разложению амальгамы кальция растворами едкого кальция

Кривые зависимости t от $c^{0,75}$ для случая разложения амальгамы кальция в растворах Ca(OH)_2 изображены на рис. 4. Как видно из рисунка, прямолинейная зависимость t от $c^{0,75}$ выполняется хорошо. Значения кон-

стант разложения, рассчитанные из наклона кривых, равны $2,7 \cdot 10^{-9}$ для разбавленной амальгамы кальция и $5,7 \cdot 10^{-9}$ для амальгамы концентрации 0,1 моль/л.

Константы разложения амальгамы кальция в растворах Ca(OH)_2 одинаковы по порядку величины, но сильно различаются между собой по абсолютному значению в зависимости от концентрации кальция в амальгаме; для амальгамы концентрации 0,007—0,008 моль/л константа разложения в два раза меньше, чем для амальгамы с концентрацией примерно 0,1 моль/л. Концентрация ионов кальция в растворе влияния на величину константы, повидимому, не оказывает.

Зависимость перенапряжения водорода на ртути от концентрации гидроксильных ионов

Одновременно с измерением скорости разложения амальгамы калия в растворах КОН определялся потенциал амальгамы. Как показывают опытные данные, измеренный потенциал амальгамы согласуется с рассчитанным по термодинамической формуле литературным данным; отклонение не превышает ± 10 мВ. Зная концентрацию едкого кали, можно было легко рассчитать значение равновесного потенциала водородного электрода в данном растворе, а следовательно, и перенапряжение водорода при данном значении pH и данной плотности тока.

Из опытов по разложению амальгамы лития растворами едкого лития постоянной в течение опыта концентрации найдено, что коэффициент при $\lg i$ в зависимости плотности тока от потенциала электрода близок к $\frac{2RT}{F}$. Поэтому пересчет величины перенапряжения к значению его при плотности тока, равной 1 А/см², производился по формуле:

$$\eta_{i=1} = \eta_i - 0,118 \lg i. \quad (8)$$

Полученная зависимость перенапряжения водорода при $i = 1$ А/см², температуре 25°C от концентрации гидроксильных ионов в растворе изображена на рис. 5.

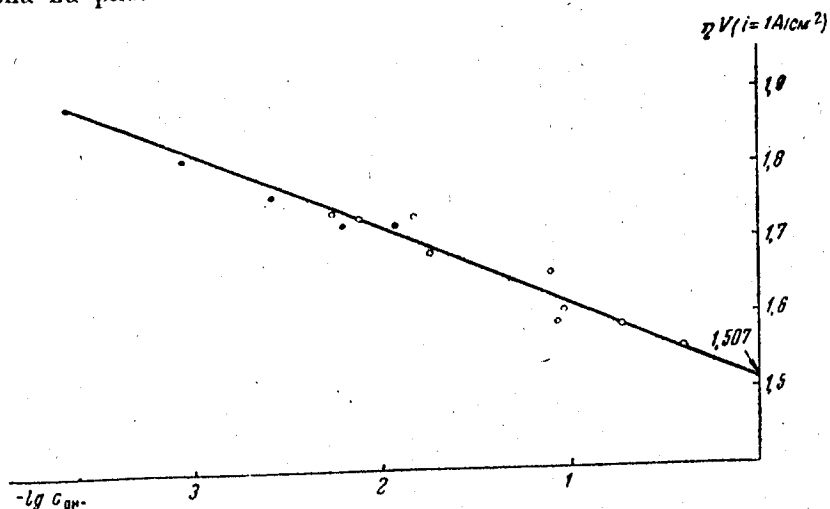


Рис. 5. Зависимость перенапряжения водорода на ртути от концентрации гидроксильных ионов при $i = 1$ А/см² и температуре 25°C

Рис. 5 показывает, что большинство точек хорошо ложится на прямую с наклоном в 0,105 В. Следовательно, перенапряжение водорода на ртутном катоде изменяется примерно на 0,105 В при изменении логарифма концентрации гидроксильных ионов на единицу.

Для перенапряжения водорода на ртутном катоде в чистых растворах щелочи при температуре 25°С опытные данные удовлетворяют следующему уравнению:

$$\eta = 1,507 - 0,105 \lg c_{\text{OH}^-} + 0,118 \lg i, \quad (9)$$

с точностью $\pm 0,010$ V, что следует считать вполне удовлетворительным, если учесть, что данные взяты из различных кинетических опытов, в которых возможно колебание как наклона кривой $\eta - \lg c_{\text{OH}^-}$, так и коэффициента при логарифме плотности тока.

Влияние сульфата тетрабутиламмония на перенапряжение водорода на ртути в щелочных растворах

Как было показано [1], согласно теории добавки поверхностно-активных веществ, повышающие перенапряжение водорода на ртути в кислых растворах, должны снижать его в щелочных, т. е. увеличивать скорость выделения водорода и, следовательно, ускорить разложение амальгамы.

В качестве такого поверхностно-активного вещества была использована сернокислая соль тетрабутиламмония, так как ион четырехзамещенного аммония, адсорбируясь на поверхности ртутного катода, значительно изменяет величину ψ_1 -потенциала в положительную сторону.

Измерялось перенапряжение водорода на амальгамном (калиевом) электроде в растворах KOH с добавкой тетрабутиламмониевой соли. Плотность тока, как и в прежних опытах, измерялась по количеству водорода, выделяющегося в единицу времени. Результаты измерения, приведенные к плотности тока в 1 А/см², даны в табл. 2.

Таблица 1

Перенапряжение водорода в растворах, содержащих KOH и сульфат тетрабутиламмония (в таблице обозначен буквой Т)

$c_T \cdot \frac{1-\text{эвв}}{L}$	c_{OH^+}	η'_{OH^-}	η''_{OH^-+T}	$\eta' - \eta''$
0,010	0,007	1,730	1,645	0,085
0,005	0,006	1,738	1,651	0,087

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Кинетика разложения амальгам растворами с одноименным ионом металла

Основное положение электрохимической теории разложения амальгам состоит в том, что процесс разложения идет при термодинамическом потенциале амальгамы и что реакция выделения водорода, лимитирующая весь процесс разложения, на разбавленной амальгаме подчиняется тем же закономерностям, что и на электроде из чистой ртути.

Как показывают наши опыты, реакция разложения амальгамы калия в концентрации от 1,340 до 0,036 г-молей калия на литр ртути растворами едкого кали до 0,4 N концентрации хорошо подчиняется уравнению (1), а именно наблюдается прямая пропорциональность между временем разложения амальгамы и корнем квадратным из ее концентрации.

Реакция разложения амальгамы лития растворами гидроокиси лития подчиняется прямолинейной зависимости между временем разложения амальгамы и концентрацией ее в степени 0,38. Следует подчеркнуть, что показатель степени 0,38, отличный от величины 0,5, характерной для разложения амальгам одновалентных металлов в данных условиях, получился только из-за учета резко выраженного изменения с концентрацией коэффициента активности лития в амальгаме.

По теории реакция разложения амальгамы двухвалентного металла раствором его гидроокиси или соли должна подчиняться прямолинейной зависимости между временем разложения амальгамы и концентрацией ее в степени 0,75. Эта теоретическая зависимость хорошо подтверждается результатами наших опытов по разложению амальгамы кальция растворами гидроокиси кальция.

Дробный порядок реакции разложения амальгам требует существования конечного времени разложения t_k , однозначно определяемого начальной концентрацией амальгамы и константой ее разложения:

$$t_k = \frac{1}{k} - c \frac{2n-1}{2n} \quad (2a)$$

Рассчитанные значения времени полного разложения амальгамы лития достаточно хорошо совпадают со значениями, найденными на опыте.

Перенапряжение водорода на ртути в щелочных растворах

Опыты разложения амальгамы калия растворами едкого кали различной концентрации показали, что перенапряжение водорода в чистых растворах щелочи в соответствии с теорией [4] линейно меняется с логарифмом концентрации гидроксильных ионов, а именно понижается на 0,105 V при увеличении концентрации гидроксильных ионов в 1Q раз. Перенапряжение водорода, экстраполированное до значения в один нормальный раствор щелочи при плотности тока, равной 1 A/cm², оказалось равным 1,507 V, что на 60 mV превышает значение, найденное в работе З. А. Иофа и З. Б. Печковской [5] из опытов разложения амальгамы натрия водной. В наших опытах для нахождения этой величины пуща была только предположительная экстраполяция до значения в 1 N растворе щелочи, более законная, чем экстраполяция от очень малых концентраций в только что упомянутой работе.

Как было показано [6], разница значений перенапряжения водорода в кислом и щелочном растворах при одинаковой концентрации электролита и одинаковой плотности тока должна быть равна сумме величин ϕ_1 -потенциалов в кислоте и щелочи. В случаях однонормальных растворов разница значений перенапряжения при $i = 1$ A/cm² равна приблизительно 0,1 V, так как величина перенапряжения водорода в однонормальной соляной кислоте на ртути при 20° по данным З. А. Иофа [7] равна 1,417 V. Величина ϕ_1 -потенциала в однонормальном растворе щелочи примерно на 20 mV больше, чем в растворе кислоты той же концентрации, вследствие того, что потенциал выделения водорода в щелочных растворах приблизительно на 700 mV отрицательнее такового для кислых растворов. Отсюда следует, что величина ϕ_1 -потенциала в однонормальном растворе щелочи равна 60 mV, а в таком же растворе кислоты равна 40 mV.

Сравнение опытных значений констант с рассчитанными

В табл. 2 приводится сравнение констант разложения амальгам, полученных на опыте, со значениями, рассчитанными из полученной в нашей работе величины перенапряжения водорода. Необходимые для рас-

чета констант значения нормальных потенциалов амальгам, приведенные во втором столбце табл. 2, вычислены нами из литературных данных с учетом коэффициентов активности металла в амальгаме и ионов металла в растворе.

Таблица 2

Металл	$-\varphi_{\text{ам}}$	$k' \cdot 10^2$		Примечания
		рассч.	оп.	
Калий	1,859 [8]	1,0	2,3	Для малой концентрации КОН Для концентрации выше 0,01 N КОН LiOH $c_{\text{нач}} \sim 0,1$ моль/л; Ca(OH) ₂ $c_{\text{нач}} \sim 0,007$ моль/л; Ca(OH) ₂
Литий	2,044 [9,3]	36,0	1,3	
Кальций	1,975 [10]	4,6	22	
			5,7	
			2,7	

Как видно из таблицы, опытные величины констант разложения амальгам водными растворами соответствующих гидроокисей довольно хорошо совпадают с рассчитанными значениями. Наибольшие расхождения (примерно в 2 раза) в случае очень разбавленной амальгамы кальция соответствуют разнице в перенапряжении водорода или в потенциале амальгамы примерно в 30—35 mV, но в данном случае объясняются скорее влиянием на скорость разложения замедленной диффузии металла в очень разбавленной амальгаме.

Константа скорости разложения амальгамы лития в 20—30 раз больше таковой для амальгамы калия, что примерно соответствует различию их нормальных потенциалов.

Совпадение вычисленных и опытных значений констант получено нами не только для одновалентного, но и для двухвалентного металла — амальгамы кальция. Это говорит о том, что перенапряжение водорода на разбавленных амальгамах не зависит от природы растворенного металла.

Влияние тетрабутиламмониевой соли на перенапряжение водорода в щелочных растворах

Влияние ϕ_1 -потенциала на кинетику разряда водорода особенно наглядно проявляется при наличии в растворе поверхностно-активных веществ, сильно изменяющих величину ϕ_1 -потенциала. Подчеркнем еще раз, что равное изменение ϕ_1 -потенциала производит противоположное по знаку действие на перенапряжение водорода в кислых и щелочных растворах [1]. Уменьшение отрицательного значения его в кислых растворах должно замедлить скорость разряда водорода, а в щелочных — ускорить ее.

Измеренная в нашей работе скорость разложения амальгамы калия растворами едкого кали с добавкой сульфата тетрабутиламмония показала в полном соответствии с выводами теории [1], что ион тетрабутиламмония снижает перенапряжение водорода в щелочи, причем величина снижения при концентрации его 0,01—0,005 N равна 0,086 V. Снижение это обусловлено адсорбцией поверхностно-активных катионов тетрабутиламмония на отрицательно заряженном амальгамном электроде и вследствие этого изменением не только величины, но и знака ϕ_1 -потенциала с отрицательного на положительный. Интересно сравнить величину снижения перенапряжения в щелочных растворах с величиной повышения его в кислых растворах. З. А. Иофа, Б. Н. Кабанов, Е. М. Кучинский и Ф. Чистяков [12] нашли, что сульфат тетрабутиламмония в концентрации 0,025 N

увеличивает перенапряжение водорода на ртути при добавлении к 1 *N* серной кислоты на 0,120 V (при $i = 1 \cdot 10^{-4}$ А/см²). Найденное нами понижение перенапряжения водорода при добавлении тетрабутиламмониевой соли в концентрации 0,005 г-экв/л, равнос 0,086 V, меньше повышения его в кислых растворах. Это может быть объяснено отчасти тем, что измерения в щелочных растворах производились, как уже было указано, при потенциалах примерно на 700 mV более отрицательных, чем потенциалы выделения водорода в кислых растворах, что само по себе увеличивает примерно на 25 mV в отрицательную сторону ψ_1 -потенциал и настолько же увеличивает перенапряжение водорода.

Полученные в нашей работе результаты являются подтверждением того, что теория замедленного разряда водорода, учитывающая строение двойного электрического слоя, правильно объясняет и предсказывает влияние поверхностно-активных катионов на электрохимическую реакцию растворения металлов.

В заключение считаем приятным долгом выразить благодарность академику А. Н. Фрумкину за внимание и ценные указания, способствовавшие выполнению настоящей работы.

ВЫВОДЫ

1. Показано, что реакция разложения амальгам калия, лития и кальция растворами соответствующих гидроокисей подчиняется кинетическим уравнениям, выведенным теоретически, исходя из электрохимической теории сопряженных электродных процессов. Теория эта предполагает, что потенциал разложения амальгам в любой момент времени устанавливается соответственно термодинамическому уравнению для равновесного амальгамного электрода, а скорость ее разложения определяется скоростью выделения водорода при данном потенциале в растворе согласно законам для водородного перенапряжения на чистой поверхности ртути.

2. Опытные значения констант скорости разложения амальгам близки к вычисленным из электрохимических констант.

3. Из данных кинетики разложения амальгамы калия растворами едкого кали, полученных в опытах с одновременным измерением потенциала амальгамы, найдено значение перенапряжения водорода на ртутном катоде в щелочных растворах, а также зависимость величины перенапряжения от концентрации гидроксильных ионов. Эта зависимость в щелочных растворах на ртутном электроде при $i = 1$ А/см² может быть выражена следующим образом:

$$\eta = 1,507 - 0,105 \lg c_{\text{OH}^-}.$$

4. Показано влияние поверхностно-активных ионов на перенапряжение водорода и, следовательно, на скорость разложения амальгам в щелочных растворах.

Добавка сернокислой соли тетрабутиламмония не увеличивает, как в кислых растворах, а снижает перенапряжение водорода, увеличивая скорость его выделения и, соответственно, скорость разложения амальгам. Этот факт находится в полном соответствии с представлениями А. Н. Фрумкина, согласно которым на концентрацию реагирующих в двойном слое заряженных частиц оказывают влияние величина и знак ψ_1 -потенциала, а на энергию активации электродной реакции — падение потенциала в слое, непосредственно прилегающем к электроду, т. е. величина $(\varphi - \psi_1)$.

ЛИТЕРАТУРА

1. О. Л. Канцан и З. А. Иофа, Журн. физ. химии, 26, 193, 1952.
 2. З. А. Иофа и О. Л. Канцан, Труды Второй Всесоюзной конференции по теоретической и прикладной электрохимии, Издат. АН УССР, 1949, стр. 124.
 3. Juji Ueda, Sci. Rep. Tohoku Imp. Univ., 22, 448, 1933.
 4. А. Н. Фрумкин, Z. phys. Chem., A 164, 121, 1933.
 5. З. А. Иофа и З. Б. Печковская, ДАН, 59, 265, 1947.
 6. П. Д. Луковцев, С. Д. Левин и А. Н. Фрумкин, Журн. физ. химии, 13, 916, 1939; В. С. Багоцкий и И. Е. Яблокова, Журн. физ. химии, 23, 413, 1949.
 7. З. А. Иофа, Журн. физ. химии, 13, 1935, 1939.
 8. H. E. Bent a. E. S. Gilfillan, Journ. Amer. Chem. Soc., 55, 3989, 1933; G. N. Lewis a. F. G. Keyes, Journ. Amer. Chem. Soc., 34, 119, 1912.
 9. G. N. Lewis a. F. G. Keyes, Journ. Amer. Chem. Soc., 35, 340, 1913.
 10. F. L. E. Shibata, Journ. Science, Hiroshima Univ., Ser. A, 1, 147, 1931.
 11. А. Н. Фрумкин, Журн. физ. химии, 24, 244, 1950.
 12. З. А. Иофа, Б. Н. Кабанов, Е. М. Кучинский и Ф. Чистяков, Журн. физ. химии, 13, 1105, 1939.
-