

К ВОПРОСУ О МЕХАНИЗМЕ ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЯ ВОДОРОДА НА МЕТАЛЛАХ, ХОРОШО АДСОРБИРУЮЩИХ ВОДОРОД

(По поводу статьи Л. И. Антропова [1])

И. Д. Луковцев

Дискуссия по механизму водородного перенапряжения приобрела большую остроту, поэтому нужно приветствовать всякое выступление, вносящее ясность в данный вопрос. С этой точки зрения необходимо оценить и выступление Л. И. Антропова.

Л. И. Антропов [1], считая, что опытный материал, на который опираются участники дискуссии, недостаточен для решения вопроса о механизме водородного перенапряжения, рассматривает «... более обширный материал в его совокупности и взаимной связи...» Основной вывод, к которому приходит автор в результате этого рассмотрения, состоит в том, что скорость выделения водорода на металлах, хорошо адсорбирующих водород (Pt, Ni и др.), лимитируется замедленным протеканием процесса рекомбинации атомов водорода, а на металлах, плохо адсорбирующих водород (Hg, Pb, Zn и др.), — замедленным протеканием разряда H_3O^+ -ионов.

Вывод Л. И. Антропова о механизме перенапряжения водорода на Pt, Ni, а также некоторые другие замечания, в том числе и замечания общего порядка, являются весьма спорными и противоречат ряду опытных фактов, которые автор, к сожалению, не учитывает в своем обсуждении. Это вынуждает нас разобрать более подробно данные, приведенные Л. И. Антроповым.

Данные по перенапряжению водорода

Повторяя аргументы А. Н. Фрумкина и сотр. [2, 3] и соглашаясь с ними, Л. И. Антропов считает, что для металлов с высоким перенапряжением водорода (Hg, Pb, Zn и др.) справедлива теория замедленного разряда. Далее, указывая на то, что полученная на опыте [4] зависимость перенапряжения водорода на никеле от pH раствора не точно следует теории замедленного разряда (вернее, тому ее варианту, который справедлив для металлов типа ртути. — *П. Л.*) и не согласуется с теорией замедленного удаления адсорбированных атомов водорода, высказывает предположение, «что установленная зависимость η от pH должна быть отнесена... за счет снижения кислотности католита в результате предварительной поляризации», имевшей место в указанных опытах [4]. Разделавшись таким образом с основным доводом против рекомбинационного механизма перенапряжения на никелевом электроде, отметив, что для платинового электрода ни в одной из работ (за исключением работы В. Л. Хейфеца и Н. Е. Поляковой [5]) не было найдено зависимости перенапряжения от pH раствора, отвечающей теории замедленного разряда, и сославшись на П. И. Долина, Б. В. Эршлера и А. Н. Фрумкина [6], установивших, что разряд H_3O^+ -ионов идет с конечной скоростью, но, однако, большей чем скорость всего процесса, Л. И. Антропов делает вывод о решающей роли скорости десорбции H-атомов в кинетике выделения водорода на этих металлах (Ni, Pt и др.).

Аргумент Л. И. Антропова против установленной опытом зависимости перенапряжения водорода на никеле от pH раствора лишен всякого основания потому что в указанных опытах [4] кислотность католита проверялась как до опыта, так и после опыта. Далее, нетрудно убедиться в том, что уменьшение кислотности католита по сравнению с кислотностью раствора, окружающего стандартный электрод, заметно изменяло бы перенапряжение только в разбавленных растворах. Последнее, в случае отсутствия реальной зависимости η от pH, приводило бы к независимости η от pH в концентрированных растворах кислот и щелочей и к росту перенапряжения при переходе к разбавленным растворам. На опыте наблюдается обратная картина: малая зависимость η от pH в разбавленных растворах и зависимость, соответствующая теории замедленного разряда, в более концентрированных растворах. В ряде последующих работ, как советских, так и зарубежных авторов [7—13], которые Л. И. Антропов частично цитирует, но по непонятной причине не принимает во внимание, зависимость η от pH для никелевого электрода была подтверждена в еще более широком интервале концентраций кислот и щелочей (от 6 N кислоты до 1 N щелочи). В связи с этим может вызвать только удивление то обстоятельство, что измерения, в высокой точности которых на протяжении 13 лет не сомневался ни один из многочисленных исследова-

телей, перенапряжения водорода, со стороны Л. И. Антропова подвергаются сомнению с самой элементарной точки зрения.

Как было показано в работах П. И. Долина, Б. В. Эршлера и А. Н. Фрумкина [6], при учете неоднородности поверхности экспериментальные результаты по платиновому электроду, полученные в кислых растворах, согласуются с теорией замедленного разряда. Согласно более поздним измерениям [14], в щелочных растворах зависимость потенциала платинового электрода от плотности тока для катодной и анодной ветвей кривой может быть выражена одним общим уравнением (1), вытекающим из теории замедленного разряда, если учесть те осложнения, которые имеют место вследствие замедленности диффузии молекул водорода в растворе:

$$i = A \left[\exp \left(\frac{\alpha \eta_1 F}{RT} \right) - \exp \left(- \frac{(1 - \alpha) \eta_1 F}{RT} \right) \right], \quad (1)$$

где η_1 — величина перенапряжения, исправленная на концентрационную поляризацию.

Из уравнения (1) следует, что между отношением величины перенапряжения при малых плотностях тока к плотности тока $\omega = \left(\frac{\eta_1}{i} \right)_{i \rightarrow 0}$ и током обмена $i_0 = A$ существует соотношение, вытекающее из теории замедленного разряда [11]:

$$\omega i_0 = \frac{RT}{F}. \quad (2)$$

Как известно, соблюдение критерия (2) является особенно жесткой проверкой правильности теории.

Вопрос о справедливости рекомбинационного механизма выделения водорода для никеля и других металлов с аналогичными свойствами обсуждался подробно в ряде работ, которые Л. И. Антропов также игнорирует, несмотря на то, что считает возможным упрекать участников дискуссии в неполном использовании опытных фактов для решения поставленного вопроса.

А. Н. Фрумкин [15], критикуя вывод Гориути и Окамото [16] о том, что перенапряжение на Ni, Ag, Au, Cu и Pt определяется рекомбинационным механизмом, а на Hg, Pb и Sn — механизмом электрохимической десорбции, идентичным механизму, предложенному Гейровским [17], указывал, что для ртути справедлива теория замедленного разряда, а для металлов, хорошо адсорбирующих водород, поверхностная концентрация водорода на катоде при достаточно высоких поляризациях такова, что разряд и электрохимическая десорбция идут со сравнимыми скоростями*.

Представления японских исследователей, точку зрения которых на механизм перенапряжения водорода на никеле воскрешает Л. И. Антропов, были подробно рассмотрены в наших работах [4, 8, 11]. Обсуждая теории перенапряжения, предложенные различными авторами, нами было показано [8, 18], что ни одна из простейших теорий не может объяснить всех к тому времени полученных экспериментальных данных по перенапряжению водорода на различных металлах**. В этих же работах было установлено, что ни одна из теорий, построенных на предположении о медленности какой-либо одной стадии процесса катодного выделения водорода, не может объяснить все опытные данные по никелевому электроду, полученные для широкого интервала изменения параметров, влияющих на перенапряжение. В частности, было показано, что рекомбинационная (десорбционная) теория не объясняет таких важных экспериментальных фактов, как зависимость перенапряжения от концентрации кислоты и щелочи, возрастание перенапряжения в жидком аммиаке [19] и его уменьшение в спиртовых растворах [7], возрастание заполнения поверхности электрода водородом с ростом концентрации щелочи и др.

Теория замедленного разряда, хорошо объясняющая все указанные выше факты, полученные в не слишком разбавленных растворах кислот и щелочей (до 0,001 N), не может объяснить, без каких-либо дополнительных предположений, только малую зависимость η от pH, полученную в очень разбавленных растворах [4, 11]. Эти факты послужили основанием к предположению о том, что на никелевом электроде и другие стадии электрохимического процесса имеют скорости, сравнимые со скоростью разряда

* Таким образом, разделение металлов на две группы по их поведению при выделении водорода обсуждалось задолго до появления работ Л. И. Антропова, поэтому следует считать необоснованными указания последнего на свой приоритет в этом вопросе.

** Следовательно, этот вывод, к которому Л. И. Антропов также приходит в результате обсуждения данных по перенапряжению водорода, был сделан по крайней мере за 12 лет до появления его статьи [1].

H_3O^+ -ионов (или молекул H_2O). При теоретическом рассмотрении этого вопроса [18] оказалось, что соотношение скоростей процесса на отдельных стадиях может меняться в зависимости от природы металла, плотности тока, состава электролита и т. п.^{*}, при этом с ростом плотности тока и концентрации кислоты или щелочи роль замедленного разряда должна возрастать.

Таким образом, в наших работах было установлено, что в не слишком разбавленных растворах кислот и щелочей решающую роль в определении скорости процесса выделения водорода на никелевом электроде играет стадия разряда. Накопление адсорбционного водорода на электроде не противоречит этому представлению и связано с тем, что скорость удаления водорода сравнима со скоростью разряда.

На справедливость представления о существенной роли замедленного разряда в определении величины перенапряжения и на других металлах, хорошо адсорбирующих водород (Pd, Co, Fe), было указано в ряде работ [20—22], которые также Л. И. Антропов не счел нужным принять во внимание. Необходимо отметить, что в случае Pt-электрода в настоящее время существуют еще расхождения между опытными данными различных авторов, что не позволяет сделать окончательные выводы о механизме процесса [23].

Данные по электровосстановлению органических и неорганических веществ

Л. И. Антропов рассматривает факты избирательного восстановления органических и неорганических веществ как наиболее веские аргументы в пользу развиваемых им представлений о механизме перенапряжения водорода на различных металлах. Так, исходя из того, что на катодах с низким перенапряжением восстанавливаются преимущественно ненасыщенные органические соединения, а на катодах с высоким перенапряжением — соединения с полярными группами, он считает, что в первом случае восстановление происходит за счет атомарного водорода, адсорбированного поверхностью электрода в больших количествах вследствие замедленности рекомбинации, во втором случае — осуществляется за счет электронов и ионов водорода, активированных в двойном слое**.

Далее, ссылаясь на опыты А. К. Дмитриева [24], который установил, что при растворении Mg и Zn в кислоте в присутствии элементарной серы сероводород выделяется в ничтожно малых количествах, в то время как в процессе растворения Co и Ni выделение сероводорода происходит в значительных количествах, Л. И. Антропов заключает, что это различие связано с различной природой процесса электролитического выделения водорода на этих металлах. По его мнению, отсутствие восстановления непроводника — серы при растворении Mg и Zn — говорит о применимости теории замедленного разряда для этих металлов. Более эффективное восстановление серы в случае Co и Ni необъяснимо с точки зрения теории замедленного разряда, но с точки зрения рекомбинационной теории может быть связано с накоплением адсорбированного атомарного водорода и появлением колебательно-возбужденных молекул водорода, способных восстанавливать элементарную серу***.

* Таким образом, обвинение Л. И. Антропова в «...игнорировании возможности качественного изменения природы электрохимической реакции...» неверно. В наших работах [8,18] изменение природы электрохимической реакции связывалось не только с изменением природы металла и природы растворителя, но и с изменением других параметров, определяющих перенапряжение (состояние поверхности, плотность тока, состав раствора и т. п.).

** Представление об «ионах водорода, активированных в двойном слое», непонятно. Известно, что благодаря диффузности двойного слоя ионы в двойном слое находятся на более низком энергетическом уровне, чем в объеме раствора, хотя он и повышен по отношению к электроду. Электрическое поле двойного слоя уменьшает поэтому только энергию активации реакции разряда ионов, но ни в какой степени не может снижать энергию активации взаимодействия ионов водорода с восстанавливаемым веществом. Таким образом, механизм электровосстановления, предлагаемый Л. И. Антроповым, отличен от представлений, развиваемых А. Н. Фрумкинскими и сотр. [14], согласно которым восстановление идет путем прямого взаимодействия восстанавливаемого вещества с электронами, доставляемыми поверхностью катода, и, если это необходимо, по стехиометрии реакции с последующим (или одновременным) взаимодействием с ионами водорода из раствора.

*** Возражение В. С. Багоцкого, З. А. Иофа и А. Н. Фрумкина [25] против предположения Н. И. Кобозева, В. В. Монблановой и С. В. Кирилловой [26] об участии в реакции электровосстановления WO_3 колебательно-возбужденных молекул водорода, основанное на том, что возбужденные молекулы должны потерять свою энергию при первом же столкновении с молекулами растворителя и, следовательно, не могут пройти макроскопическое расстояние от электрода до частичек WO_3 , целиком относится и к механизму реакции восстановления элементарной серы, предлагаемому Л. И. Антроповым.

Не обсуждая по существу, в какой степени является достоверным вывод Л. И. Антропова об участии атомов водорода, адсорбированных на Pt и Ni, в реакции электрогидрирования определенной группы органических соединений, так как для такого обсуждения в нашем распоряжении не имеется новых данных, следует указать, что этот вывод не противоречит развиваемому нами представлению на механизм перенапряжения водорода на Ni, согласно которому лимитирующей стадией является разряд H_3O^+ -ионов, а скорость удаления адсорбированного водорода сравнима со скоростью разряда. В этом случае, как и при рекомбинационном механизме при прохождении тока концентрация адсорбированного водорода на поверхности выше равновесной. Поэтому факт участия адсорбированных атомов в реакции электровосстановления нельзя рассматривать в качестве критерия для выбора одного из этих двух механизмов.

То же самое можно было бы сказать и относительно даваемой Л. И. Антроповым интерпретации опытов А. К. Дмитриева. Однако внимательное рассмотрение условий проведения опытов заставляет сделать вывод, что в данном случае выделение H_2S происходило не вследствие восстановления элементарной серы водородом в момент выделения, как считают А. К. Дмитриев и Л. И. Антропов, а вероятно в результате восстановления кислородных соединений серы или разложения сульфидов металлов.

В указанных опытах был использован препарат, «который получается нагреванием в течение часа при 180° сухой и просеянной активной глины с тесно перемешанной молотой серой, взятой в количестве 20% [24] (стр. 1269). Опыты по растворению металлов производились при температуре, близкой к 100° , без удаления кислорода. Учитывая большую реакционную способность серы по отношению к кислороду, воде и металлам, образование в условиях опытов кислородных соединений серы и сульфидов металлов не исключено.

Как следует из данных А. К. Дмитриева [24] (табл. 1, стр. 1271), металлы по возрастающему количеству H_2S , выделившемуся при их растворении в присутствии элементарной серы, располагаются в ряд (в скобках указаны иодные числа, пропорциональные количеству H_2S): Mg (1), Zn (6), Mn (20), Fe (21), Al (30), Cd (40), Co (50), Ni (60), Sn (350), Cr (500).

Этот ряд показывает, что имеются существенные отклонения от закономерности, постулированной Л. И. Антроповым. Так, например, в случае Cd сероводорода выделяется в 2 раза больше, чем в случае Fe, несмотря на то, что Cd имеет высокое перенапряжение водорода и принадлежит к металлам, для которых справедлива теория замедленного разряда, а Fe, согласно Л. И. Антропову, принадлежит к металлам с рекомбинационным механизмом. Еще большее несоответствие имеет место в случае Sn, с одной стороны, и Ni — с другой. При растворении Sn-металла с высоким перенапряжением сероводорода выделяется почти в 6 раз больше, чем в случае Ni-металла с низким перенапряжением.

А. К. Дмитриев связывает высокие показатели, полученные с Sn и Cr, с образованием при их растворении сильных восстановителей $SnCl_2$ и $CrCl_2$. Однако с этой точки зрения не понятно, почему эффективность этих восстановителей проявляется только при взаимодействии с элементарной серой, а не с KCNS и тиомочевинной, для которых не наблюдается аномалий в случае Sn и Cr.

Все эти факты указывают на то, что в действительности в опытах А. К. Дмитриева выделение H_2S связано с разложением сульфидов металлов и с восстановлением анионов кислородных кислот серы *. Как известно, реакции электровосстановления анионов ускоряются в присутствии многовалентных катионов, например Cr^{3+} . С этим фактом, возможно, связано выделение больших количеств H_2S при растворении Sn и Cr. Таким образом, выводы Л. И. Антропова относительно механизма перенапряжения, основанные на опытах А. К. Дмитриева, в которых, якобы, имело место восстановление твердого изолятора — серы, теряют свою силу.

В связи с этим необходимо сделать несколько замечаний общего порядка. Данные по электровосстановлению органических и неорганических веществ могут иметь непосредственное отношение к вопросу о механизме выделения водорода только в том случае, когда первичной стадией процесса восстановления является выделение водорода в каком-либо активном состоянии. Однако это представление о механизме электровосстановления, получившее наиболее яркое выражение у Ферстера, который рассматривал водород как единственный носитель восстановительного действия, к настоящему времени устарело. С этим представлением не согласуется отсутствие в ряде случаев непосредственной связи между процессами электровосстановления и выделением водорода, а также наличие ряда примеров реакций восстановления, которые идут путем прямого взаимодействия восстанавливаемого вещества с электронами катода.

Процессы выделения водорода и восстановления органических и неорганических веществ могут идти на одном и том же электроде параллельно и независимо друг от друга и только общий потенциал электрода обуславливает связь этих процессов между собой. С изменением природы металла, потенциала электрода, состава раствора и т. п. могут изменяться соотношения скоростей отдельных параллельно идущих процессов,

* Возможно, что некоторое количество H_2S образуется за счет восстановления растворенной молекулярной серы, так как при 100° упругость паров серы сравнительно велика (≈ 0.01 мм) и измеримые количества ее должны находиться в растворе.

так как в общем случае зависимость скоростей разных процессов от указанных выше параметров будет различной.

Поэтому в каждом отдельном случае, прежде чем проводить какие-либо сопоставления и использовать их в качестве критерия для установления механизма перенапряжения, необходимо определить, какова связь данного явления с процессом выделения водорода. Например, различная способность суспензии WO_3 восстанавливается на катодах из разных металлов, использовавшаяся Н. И. Кобозевым и соотр. [26, 27] в качестве основного опытного факта, подтверждающего выдвинутую ими теорию перенапряжения, как было показано в ряде работ [25, 28—30], не может служить критерием для установления природы перенапряжения, так как WO_3 восстанавливается по электронному механизму.

Изложенные выше соображения указывают на то, что данные, приведенные Л. И. Антроповым по электровосстановлению органических и неорганических веществ, не могут служить критерием для выбора механизма перенапряжения водорода, а его выводы следует считать неправильными.

Наконец, следует остановиться на утверждении Л. И. Антропова о том, что в случае участия адсорбированных атомов водорода в определяющей стадии скорость реакции электровосстановления не должна зависеть от рН [1] (стр. 1690). Легко показать, что это утверждение неправильно. Действительно, скорость электровосстановления адсорбированными атомами водорода пропорциональна поверхностным концентрациям восстанавливаемого вещества $[A]_s$ и адсорбированного водорода $[H]_s$, т. е.

$$i = K [A]_s [H]_s.$$

Так как

$$[H]_s K' [H^+] e^{-\frac{\varphi F}{RT}},$$

то

$$i = K'' [A]_s [H^+] e^{-\frac{\varphi F}{RT}} \quad (3)$$

или

$$\varphi = a + \frac{RT}{F} \ln [A]_s + \frac{RT}{F} \ln [H^+] - \frac{RT}{F} \ln i. \quad (4)$$

Из уравнений (3) и (4) следует, что при постоянном потенциале электрода скорость электровосстановления, в случае участия адсорбированных атомов водорода в определяющей стадии, прямо пропорциональна концентрации ионов водорода в растворе.

Уравнения (3), (4) справедливы для не слишком больших заполнений поверхности водородом. При больших заполнениях поверхности эти уравнения качественно сохраняют свой вид с другими значениями коэффициентов перед логарифмами, но крайней мере, если адсорбция водорода на металле, как это обычно имеет место, хотя бы приближенно следует логарифмической изотерме. В случае восстановления молекулярным водородом коэффициенты перед $\ln [A]_s$ и $\ln i$ уравнения (4) будут равны $\frac{RT}{2F}$.

Как было показано нами экспериментально и теоретически [8, 11, 18], при катодной поляризации концентрация адсорбированного водорода на поверхности Ni зависит от рН, возрастая с ростом концентрации кислоты или щелочи, а следовательно, должна зависеть от рН и скорость гидрирования адсорбированными атомами.

Вообще вопрос о зависимости скорости электровосстановления от рН не является таким простым, как его излагает Л. И. Антропов, и требует в каждом случае специального разбора. Например, при восстановлении щавелевой кислоты определяющей является стадия присоединения электрона к молекуле кислоты [31], и в этом случае скорость реакции при постоянной концентрации недиссоциированных молекул не зависит от рН. Однако концентрация недиссоциированных молекул изменяется с изменением рН, что приведет к зависимости скорости процесса от рН.

Следует также указать, что деление Л. И. Антроповым металлов на две группы по их поведению при катодных реакциях не может отразить многочисленных фактов избирательного восстановления органических и неорганических веществ. Например восстановление иона ClO_3^- происходит преимущественно на железных катодах, что никак не может быть объяснено на основе представлений Л. И. Антропова.

Выводы

1. Предположение Л. И. Антропова о том, что скорость выделения водорода на металлах, хорошо адсорбирующих водород (Ni, Co Pt, Pd и др.), лимитируется только замедленным протеканием рекомбинации, неверно, так как противоречит опытным данным по перенапряжению водорода на этих металлах.

2. Данные по электровосстановлению органических и неорганических соединений, приведенные Л. И. Антроповым для подтверждения своей точки зрения, не могут служить критерием при установлении механизма перенапряжения водорода на этих металлах. В связи с этим выводы Л. И. Антропова нельзя признать правильными.

3. Утверждение Л. И. Антропова о том, что в случае участия адсорбированных атомов водорода в определяющей стадии скорость реакции электровосстановления не должна зависеть от pH, неверно.

Поступила
20.III.1953

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. И. Антропов, Журн. физ. химии, 26, 1688, 1952.
2. А. Н. Фрумкин, Журн. физ. химии, 24, 244, 1950.
3. А. Н. Фрумкин, З. А. Иофа и В. С. Багоцкий, Журн. физ. химии, 25, 1117, 1951.
4. П. Д. Луковцев, С. Д. Левина, А. Н. Фрумкин, Журн. физ. химии, 13, 916, 1939.
5. В. Л. Хейфец и Н. Е. Полякова, Журн. прикл. химии, 23, 801, 1949.
6. П. И. Долин, Б. В. Эршлер, Журн. физ. химии, 14, 886, 1940; П. И. Долин, Б. В. Эршлер, А. Н. Фрумкин, Журн. физ. химии, 14, 907, 1940.
7. А. Э. Легран, С. Д. Левина, Журн. физ. химии, 14, 211, 1940.
8. П. Д. Луковцев, Диссертация, Физико-химический ин-т им. Л. Я. Карпова, Москва, 1940.
9. Я. М. Колотыркин, А. Н. Фрумкин, ДАН СССР, 33, 451, 1941.
10. В. Г. Синдюков, Диссертация, Московский гос. университет, 1946.
11. П. Д. Луковцев, С. Д. Левина, Журн. физ. химии, 21, 599, 1947.
12. J. O'M. Bockris, E. C. Potter, Journ. Chem. Phys., 20, 614, 1952.
13. V. Forresti, Bull. Soc. Enstachiana, 39, 115—34, 1942.
14. А. Н. Фрумкин, В. С. Багоцкий, З. А. Иофа, Б. Н. Кабанов, Кинетика электродных процессов, Изд. МГУ, 1952, стр. 185.
15. А. Н. Фрумкин, Журн. физ. химии, 10, 568, 1937.
16. J. Horuti, G. Okamoto, Sc. rap. Inst. Phys. Chem. Res. (Tokyo), 28, 231, 1936.
17. Я. Гейровский, Rec. Trav. Chim. Pay Bas, 46, 582, 1927.
18. П. Д. Луковцев, Журн. физ. химии, 21, 589, 1947.
19. В. А. Плесков, Журн. физ. химии, 13, 1449, 1939.
20. А. Н. Фрумкин, Н. А. Аладжалова, Журн. физ. химии, 18, 493, 1944.
21. А. Муртазаев, Журн. физ. химии, 23, 1247, 1949.
22. В. А. Кузнецов, З. А. Иофа, Журн. физ. химии, 21, 201, 1947.
23. А. М. Аззам, J. O'M. Bockris, Nature, 165, 403, 1950; S. Schuldiner, Journ. Electrochem. Soc., 99, 488, 1952.
24. А. К. Дмитриев, Журн. общ. химии, 18, 1267, 1948.
25. В. С. Багоцкий, З. А. Иофа, А. Н. Фрумкин, Журн. физ. химии, 21, 241, 1947.
26. Н. И. Кобозев, В. В. Монбланова, С. В. Кириллова, Журн. физ. химии, 20, 653, 1946.
27. Н. И. Кобозев, Н. И. Некрасов, Z. Elektrochem, 37, 529, 1930; Н. И. Кобозев, В. В. Монбланова, Журн. физ. химии, 22, 1511, 1948; Н. И. Кобозев, Журн. физ. химии, 25, 1111, 1951.
28. В. С. Багоцкий, З. А. Иофа, ДАН СССР, 53, 443, 1946.
29. А. Н. Фрумкин, З. А. Иофа, В. С. Багоцкий, Журн. физ. химии, 25, 1117, 1951.
30. П. Д. Луковцев, ДАН, 88, 875, 1953.
31. Г. М. Флорианович, А. Н. Фрумкин, ДАН СССР, 79, 997, 1951.