

ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ НА КИНЕТИКУ РАЗРЯДА ИОНА ВОДОРОДА НА РТУТНОМ ЭЛЕКТРОДЕ

Н. В. Николаева, А. Н. Фрумкин и З. А. Иофа

В ряде работ А. Н. Фрумкина и сотрудников [1] была исследована зависимость от потенциала пограничного натяжения и емкости двойного слоя на границе ртуть/раствор в растворах неорганических электролитов и в растворах с добавками адсорбирующихся веществ, а также в присутствии нерастворимых поверхностно-активных соединений. Было показано, что в определенной области потенциалов на поверхности ртути существуют устойчивые адсорбционные слои органических веществ. Наличие в поверхностном слое адсорбированных капиллярно-активных соединений существенно изменяет кинетику различных процессов, происходящих на этих поверхностных разделах. В работах Н. А. Изгарышева [2], М. А. Лошкарева [3], А. Т. Ваграмяна [4] и других [5] было изучено действие органических добавок на электродные процессы преимущественно для случая разряда металлических ионов. М. А. Лошкареву [6] экспериментально удалось установить непосредственную зависимость между увеличением перенапряжения при выделении металлов под влиянием добавок и адсорбцией последних на поверхности электрода.

Число работ, посвященных изучению влияния органических веществ на перенапряжение водорода не очень велико и экспериментальные данные противоречивы. Пеш [7] исследовал влияние алкалоидов хинолинового ряда (хинин, хинидин, цинхонин, цинхонидин) на разряд иона водорода на ртутном капельном электроде, которые уменьшали перенапряжение больше чем на 0,25 В. Алкалоиды изохинолинового ряда (кодеин, морфин, наркотин, гидрастин) повышают по данным Пеша перенапряжение. Герасименко и Слендик [8] установили, что хинин понижает перенапряжение водорода в 0,1 N HCl. Кноблех [9] нашел, что перенапряжение водорода значительно уменьшается, если в электролит ввести амидопиридиновую, никотиновую кислоты, анилин и др. Однако вещества основного характера могут изменять течение реакции выделения водорода, участвуя в ней в качестве переносчиков протонов.

В большинстве ранее опубликованных работ не было проявлено достаточно заботы о чистоте поверхности катода, раствора и добавляемых поверхностно-активных веществ, что могло привести к получению неверных результатов. Этим можно объяснить зависимость величины увеличения перенапряжения водорода от концентрации поверхностно-активных органических веществ, полученную Глессстоном [10] при изучении влияния бутилового и амилового спирта и масляной кислоты на перенапряжение водорода на свинце: при малых концентрациях поверхностно-активных веществ перенапряжение возрастало, достигало максимума и при дальнейшем росте концентрации добавки уменьшалось, иногда достигая первоначальной величины. Понижение перенапряжения водорода на ртутном электроде, наблюдаемое А. Н. Колычевым [11] при добавке фенола и изоамилового спирта к раствору 1 N H_2SO_4 , повидимому, также связано с загрязнениями. Вероятно, недостаточно чистыми условиями опыта объясняются и небольшой наклон (90 мВ) полулогарифмической кривой в присутствии добавок (маннита, мочевины, глицерина, ацетона, сахара), полученный в работе Р. Фишер и Т. Коваль [12].

Впервые одновременное измерение перенапряжения водорода в присутствии поверхностно-активных ионов и их адсорбции было произведено в работе З. А. Иофа, Б. Н. Кабанова, Е. М. Кучинского и Ф. Чистякова [13]. Авторы установили, что изменение величины перенапряжения водорода в присутствии поверхностно-активных ионов происходит в области потенциалов их адсорбции. В работе было изучено влияние поверхностно-активных неорганических анионов и соли тетрабутиламмония на выделение водорода на ртутном электроде. Л. Б. Ванюкова и Б. Н. Кабанов [14] исследовали влияние предельных спиртов, эфиров, аминокислот, солей четырехзамещенно-

го аммония и др. на выделение водорода на свинцовом электроде и обнаружили повышение перенапряжения. Для частного случая, когда замедленной стадией разряда является молизация, Л. И. Антропов [15] дал разбор механизма влияния различных добавок и вывел приближенные уравнения, дающие зависимость η от концентрации добавок при стационарном и нестационарном электролизе.

Миш и Бернштейн [16] нашли, что незначительные количества мочевины и сернистого бензила повышают перенапряжение водорода на платине и меди.

Целью настоящей работы было исследование влияния поверхностно-активных органических веществ на кинетику разряда иона водорода на ртутном электроде.

Методика измерений

Измерения перенапряжения производились в приборе Б. Н. Кабанова и З. А. Иофа несколько измененной конструкции, который изображен на рис. 1. До начала измерений раствор, находящийся в боковом сосудике А, освобождался от кислорода воздуха длительным продуванием водородом

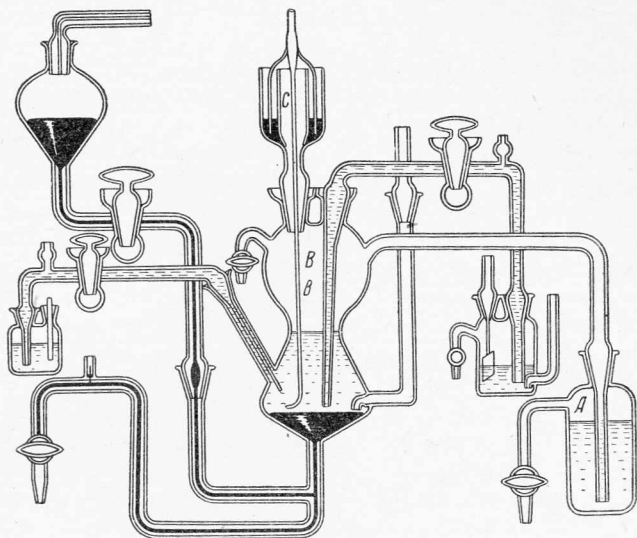


Рис. 1. Прибор

(4—6 час.). Затем раствор перекачивался давлением водорода в катодную часть ячейки В и очищался посредством длительной (12—18 час.) катодной поляризации ртутного электрода при плотности тока $i = 2 \cdot 10^{-4}$ А/см². За час до начала измерений ртуть, служащая катодом, обновлялась. Для нанесения пленок нерастворимых органических веществ на поверхность ртути служила палочка *b*, помещаемая в прибор на ртутном затворе над раствором кислоты. Кристаллик органического вещества приплавлялся к кончику палочки. После снятия кривой перенапряжения для чистой кислоты, проводимого каждый раз для проверки чистоты поверхности ртути, производилось натирание поверхности ртути приплавленным кристалликом органического вещества при потенциале, близком к потенциалу нулевого заряда ртути в данном растворе. Электродом сравнения служил водородный электрод в том же растворе кислоты. Все измерения производились при температуре $25 \pm 0,2^\circ$ С.

Доказательство наличия на поверхности электрода адсорбционных слоев и исследование их свойств производились при помощи снятия электрокапиллярных кривых и измерения дифференциальной емкости ртут-

ного электрода в зависимости от потенциала для чистых растворов и для растворов с добавками поверхностно-активных веществ. Измерение электрокапиллярных кривых производилось обычным методом при помощи капиллярного электрометра Гуи. Адсорбция поверхностно-активных веществ вычислялась по формуле Гиббса. Так как активности растворенных органических веществ нам были неизвестны, то при расчете адсорбированных количеств использовалось упрощенное уравнение Гиббса в следующей форме:

$$RT \cdot \Gamma_{c_1, c_2} = - \frac{c_1 + c_2}{2} \left(\frac{\Delta\sigma_1 - \Delta\sigma_2}{c_1 - c_2} \right)_{\varphi},$$

где $\Delta\sigma_1$ и $\Delta\sigma_2$ — значения понижения поверхностного натяжения, соответствующие концентрациям c_1 и c_2 при потенциале φ . Γ_{c_1, c_2} означает количество адсорбированного вещества на 1 см^2 в интервале концентраций $c_1 - c_2$. Для расчета адсорбции электрокапиллярные кривые снимались в растворах поверхностно-активных добавок таких концентраций, чтобы вычисленные значения адсорбции соответствовали концентрации в растворе, с которым производились поляризационные измерения.

Измерения емкости в растворах с добавками растворимых спиртов и кислот производились переменным током с частотой 1000 Hz [17]* на электроде, имеющем форму капли, которая выдавливалась через капилляр. При измерениях емкости в присутствии пленок нерастворимых поверхностно-активных веществ катодом служила ртуть, налитая в чашечку. Вспомогательным электродом для поляризации переменным током при измерении емкости служила платиновая сетка, расположенная параллельно ртутному электроду и находящаяся от него на расстоянии 3 мм. Поляризация постоянным током осуществлялась через этот электрод. Метод измерения сводился к определению емкостной и омической составляющей проводимости электрода в схеме обычного моста. Электродом сравнения при снятии электрокапиллярных кривых и кривых емкости в растворах соляной кислоты служил нормальный каломельный электрод, в растворах серной кислоты — нормальный сульфатный электрод. Все значения потенциалов были пересчитаны по водородному электроду в том же растворе кислоты, в которой производились измерения. Измерения производились при температуре $25 \pm 1^\circ \text{C}$.

В качестве поверхностно-активных веществ были выбраны спирты и кислоты предельного ряда с неразветвленной цепью: нерастворимые — цетиловый спирт, пальмитиновая и миристиновая кислоты, и растворимые — капроновая кислота, бутиловый, амиловый, гексиловый и гептиловый спирты. Выбор этого класса органических соединений определялся тем, что они просты по своему строению и устойчивы по отношению к катодному восстановлению. Измерения перенапряжения производились в концентрированных растворах кислот. Концентрации кислот были выбраны таким образом, чтобы потенциал десорбции органического вещества соответствовал доступным измерениям значениям плотностей тока при катодном выделении водорода. В более разбавленных растворах кислот потенциалы выделения водорода на ртутном электроде при практически применимых значениях плотностей тока лежат отрицательнее потенциалов, при которых применявшиеся нами вещества могут адсорбироваться на поверхности ртути. Все реактивы подвергались тщательной очистке. Соляная и серная кислоты дважды перегонялись под вакуумом, бромистоводородная кислота перегонялась в токе водорода. 12 N соляная кислота получалась поглощением водой хлористого водорода, полученного действием перегнанной серной кислоты на дважды перекристаллизованный

* Измерения были произведены на установке В. И. Мелик-Гайказяна, собранной в Институте физической химии Академии Наук СССР.

и прокаленный хлористый калий. Жидкие спирты и кислоты предельного ряда перегонялись в специальной колонке со стеклянной насадкой. Цетиловый спирт, пальмитиновая и миристиновая кислоты 2—3 раза перекристаллизовывались из дважды перегнанного этилового спирта и сушились в вакуум-эксикаторе. Ртуть подвергалась тщательной химической очистке, а затем перегонялась под уменьшенным давлением.

Результаты измерений

При исследовании выделения водорода в присутствии пленок цетилового спирта были получены следующие результаты: при низких плотностях тока кривая перенапряжения в 6 N HCl в присутствии пленки цетилового спирта (рис. 2) лежит на 130 mV выше кривой для чистой кислоты

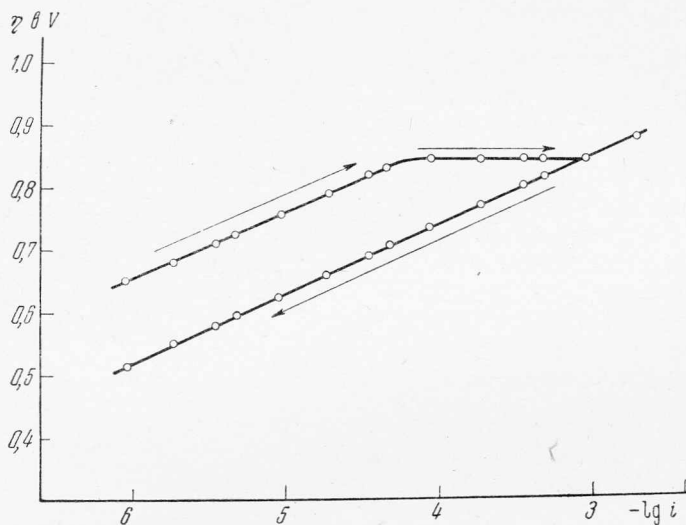


Рис. 2. Кривые $\eta - \lg i$: 1 — 6N HCl, 2 — 6N HCl + цетиловый спирт

и параллельна ей. При потенциале 0,85 V пленка цетилового спирта начинает сходить с поверхности ртути, и потенциал с увеличением плотности тока не изменяется до тех пор, пока поверхность электрода полностью не освободится от пленки. Десорбция цетилового спирта происходит во времени, и потенциал удаления пленки устанавливается через 3—10 мин. После полного очищения поверхности электрода от пленки дальнейшее увеличение силы тока приводит к кривой перенапряжения, которая совпадает с кривой для чистой кислоты. При обратном ходе поляризации, т. е. при снятии поляризационной кривой от больших плотностей тока к малым, вся кривая совпадает с кривой для чистой кислоты. Очевидно, кристаллики, в которые собирается пленка цетилового спирта при ее десорбции, самопроизвольно вновь не растекаются на отрицательно заряженной поверхности ртути при значениях потенциалов, соответствующих термодинамической устойчивости пленки.

Для выяснения влияния анионов на эффект увеличения перенапряжения водорода в присутствии цетилового спирта были произведены изменения в растворах бромистоводородной и серной кислот. При потенциалах, близких к потенциалу нулевого заряда ртути в соответствующих растворах кислот, увеличение перенапряжения в растворе бромистоводородной кислоты в присутствии пленки цетилового спирта больше, чем в 6 N HCl. Так, например, при плотности тока 10^{-5} А/см² в 6 N растворе

HCl перенапряжение увеличивается на 130 mV, в 4 N растворе HBr на 200 mV (рис. 3), в 9 N растворе HBr — на 190 mV. Однако при малых плотностях тока увеличение перенапряжения в присутствии пленки цетилового спирта в растворах HBr резко уменьшается, и при плотности тока

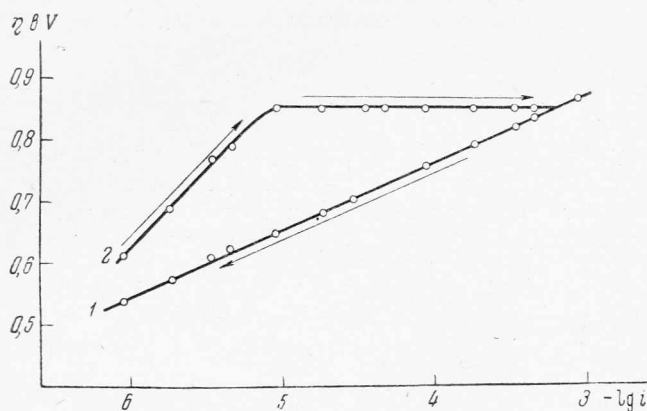


Рис. 3. Кривые $\eta - \lg i$: 1 — 4N HBr, 2 — 4N HBr + цетиловый спирт

10^{-6} A/cm² для 4 N HBr оно равно 65 mV, а в 9 N растворе HBr при той же плотности тока равно 50 mV. Такое резкое уменьшение эффекта действия адсорбированной пленки на перенапряжение может быть объяснено тем, что при малых плотностях тока в растворах кислот данных концентраций происходит адсорбция Br⁻-иона, нарушающего строение адсорбированного слоя цетилового спирта.

Для подтверждения этого взгляда были сняты кривые перенапряжения в присутствии пленки цетилового спирта в 2 N растворе HBr, в котором

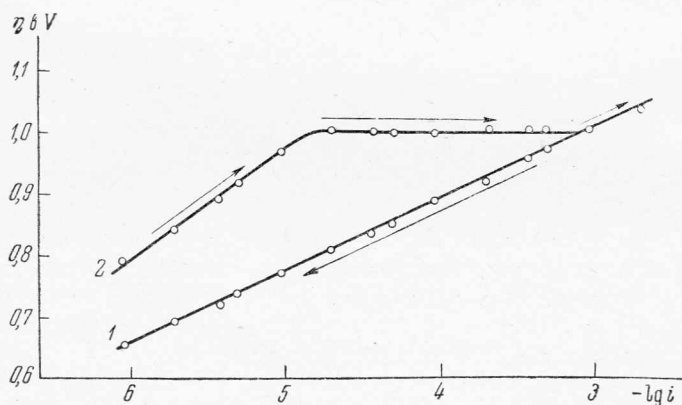


Рис. 4. Кривые $\eta - \lg i$: 1 — 10N H₂SO₄, 2 — 10N H₂SO₄ + цетиловый спирт

адсорбция Br⁻-иона при интересующих нас значениях плотности тока и перенапряжения по данным З. А. Иофа [18] отрицательна, и в 12 N растворе HCl, в котором по тем же данным адсорбция Cl⁻-иона положительна. Действительно, оказалось, что кривая перенапряжения в 2 N HBr в присутствии нанесенной на электрод пленки цетилового спирта расположена параллельно кривой для чистой кислоты. Десорбция цетилового спирта с поверхности электрода в этом растворе происходит при потенциале 0,78 V. В 12 N HCl мы наблюдаем, как и в случае 9 N и 4 N HBr, понижение эффекта действия цетилового спирта при малых плотностях тока, что, повидимому, связано с положительной адсорбцией Cl⁻-иона при соответствующих потенциалах. В 10 N (рис. 4), а также в 20 N H₂SO₄ наличие пленки цетилового спирта на поверхности ртути также приводит к повышению перенапряжения. Десорбция спирта в 10 N H₂SO₄ происхо-

дит при потенциале, равном 0,98 V. Катодный потенциал десорбции цетилового спирта может быть определен независимым путем из измерений емкости чистой поверхности ртути и поверхности, покрытой слоем цетилового спирта, в том же электролите. Такие измерения были выполнены для 10 N H_2SO_4 ; результаты их приведены на рис. 5. Потенциалы φ_r отнесены к обратимому водородному в том же растворе. Как видно, при потенциале $\varphi_r = -0,98$ V значения дифференциальной емкости в обоих случаях совпадают, что указывает на разрушение пленки цетилового спирта. В этом случае на катодной границе области адсорбции не наблюдается характерного пика дифференциальной емкости, как в случае растворимых спиртов, что связано с медленностью процессов образования и разрушения пленок соединений с длинной цепочкой, не успевающих за изменением при поляризации переменным током [19].

Пленки пальмитиновой и миристиновой кислот (рис. 7 и 6) на поверхности ртути увеличивали перенапряжение водорода во всей области потенциалов их устойчивости. Эффект увеличения перенапряжения в присутствии пленок этих веществ на 50 mV меньше, чем в присутствии пленки цетилового спирта. Такое различие в действии пленок на торможение реакции разряда иона водорода аналогично различию их действия на скорость испарения воды и других поверхностно-активных веществ [20] и, вероятно, связано с различной проницаемостью этих пленок. В отличие от пленки цетилового спирта пленка миристиновой кислоты

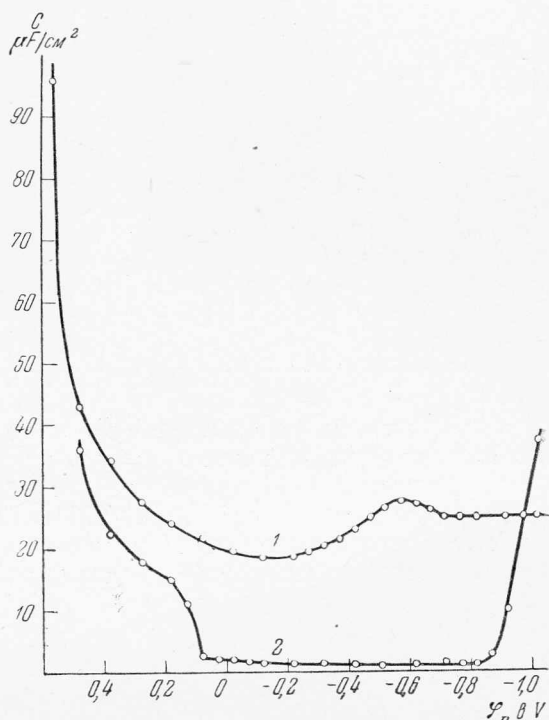


Рис. 5. Кривые $C - \varphi_r$: 1—10N H_2SO_4 , 2 — 10 N H_2SO_4 + цетиловый спирт

аналогично различию их действия на скорость испарения воды и других поверхностно-активных веществ [20] и, вероятно, связано с различной проницаемостью этих пленок. В отличие от пленки цетилового спирта пленка миристиновой кислоты

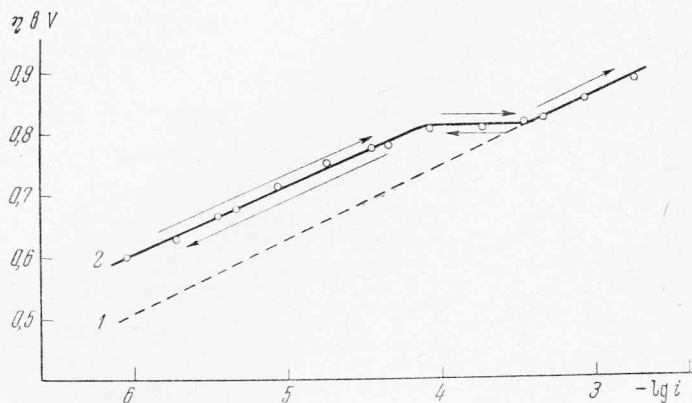


Рис. 6. Кривые $\eta - \lg i$: 1—6N HCl , 2—6N HCl + миристиновая кислота

десорбируется с поверхности электрода обратимо, и кривые перенапряжения прямого и обратного хода совпадают.

Пальмитиновая кислота занимает промежуточное положение. При быстром снятии кривой обратного хода не наблюдается восстановления пленки пальмитиновой кислоты на поверхности электрода. Однако при плотности тока, при которой производилось нанесение пленки пальмитиновой кислоты на поверхность электрода ($i = 2 \cdot 10^{-5}$ А/см²), потенциал возрастает довольно быстро и через час достигает величины перенапряжения, полученного при первоначальном натирании. Такая разница

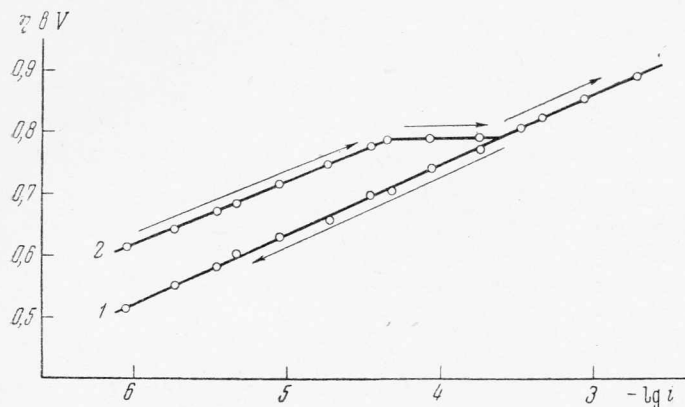


Рис. 7. Кривые $\eta - \lg i$: 1 — 6N HCl, 2 — 6N HCl + пальмитиновая кислота

в поведении пленок, вероятно, объясняется различной скоростью растекания кристалликов на поверхности электрода в зависимости от природы органического соединения.

При введении в раствор 2 N HCl, 4 N HCl и 2 N HBr растворимых спиртов и кислот предельного ряда (бутилового, амилового, гексилового, гептилового спиртов и капроновой кислоты) также наблюдается увеличение

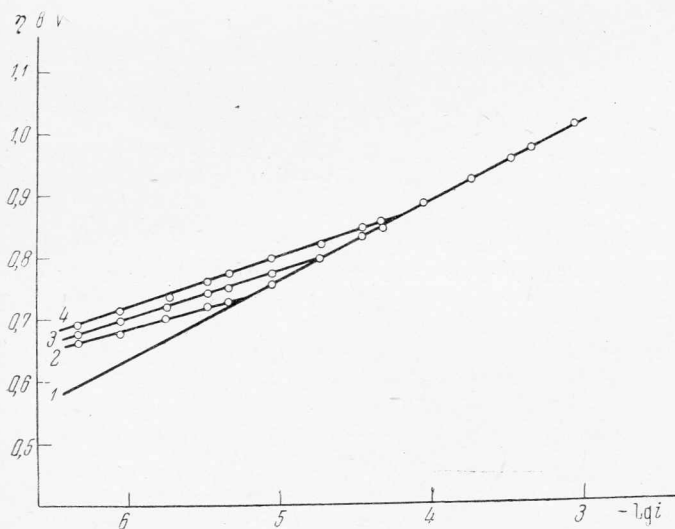


Рис. 8. Кривые $\eta - \lg i$: 1 — 2N HCl, 2 — 2N HCl + 0,002M $n\text{-C}_6\text{H}_{13}\text{OH}$, 3 — 2N HCl + 0,005M $n\text{-C}_6\text{H}_{13}\text{OH}$, 4 — 2N HCl + 0,01M $n\text{-C}_6\text{H}_{13}\text{OH}$

перенапряжения в области потенциалов их адсорбции. На рис. 8 и 9 представлены некоторые результаты измерений с гексиловым спиртом и капроновой кислотой. С увеличением плотности тока повышение перенапряжения уменьшается и полностью исчезает при потенциале десорбции органического вещества с поверхности катода. Растворимые спирты и кислоты обратимо адсорбируются на поверхности электрода, и кривые прямого и обратного хода поляризации полностью совпадают. С увеличением концентрации органического вещества повышение перенапряжения возрастает, и область потенциалов их адсорбции расширяется. Например, при изме-

нении концентрации капроновой кислоты от $5 \cdot 10^{-3}$ до $2 \cdot 10^{-2}$ М повышение перенапряжения увеличивается с 30 до 100 мВ при $i = 10^{-6}$ А/см²; потенциал десорбции, измеренный относительно обратимого водородного электрода в том же растворе кислоты, изменяется от $-0,78$ до $-0,90$ В.

Причиной повышения перенапряжения водорода является образование адсорбционного слоя капиллярно-активных органических веществ на поверхности катода. Наличие на поверхности электрода адсорбированных

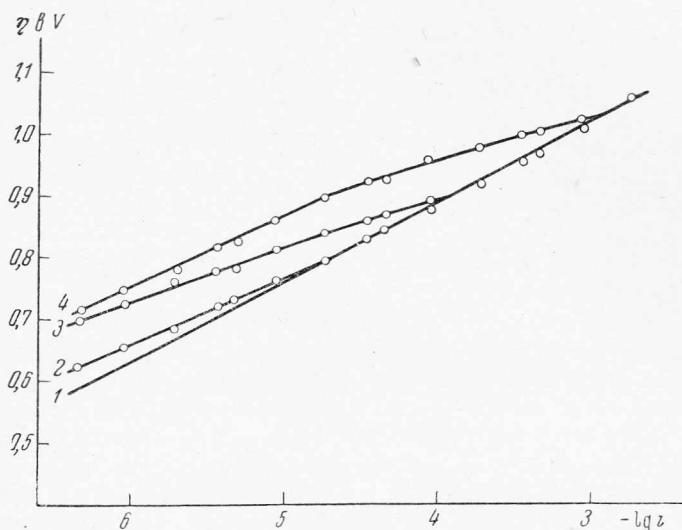


Рис. 9. Кривые $\eta - \lg i$: 1—2N HCl, 2—2N HCl + 0,005M н-С₆H₁₁COOH, 3—2N HCl + 0,02M н-С₆H₁₁COOH, 4—2N HCl + насыщенный н-С₆H₁₁COOH

пленок было подтверждено измерениями электрокапиллярных кривых и измерениями емкости ртутного электрода с теми же добавками органических веществ, с которыми были произведены поляризационные измерения.

В той области потенциалов, где происходит адсорбция органических веществ на поверхности электрода, мы наблюдаем пониженное значение емкости, связанное с проникновением в двойной слой адсорбирующихся органических молекул и вытеснением молекул растворителя и ионов электролита. На границах этой области имеются два резко выраженных пика повышенных значений емкости, являющихся следствием изменения заряда поверхности при процессах адсорбции и десорбции. Потенциал катодного пика, соответствующий потенциалу, при котором происходит совпадение катодных ветвей электрокапиллярных кривых чистого раствора и с добавками поверхностно-активных веществ, является потенциалом десорбции органического вещества с поверхности катода.

Сопоставление результатов исследования перенапряжения водорода, поверхностного натяжения и емкости ртутного электрода в чистых растворах кислот и в присутствии н-гексилового спирта дано на рис. 10. Аналогичные данные были получены для н-амилового спирта и капроновой кислоты. Из этих опытов можно сделать следующие выводы:

1. Торможение разряда ионов водорода происходит только в области потенциалов, в которой на поверхности электрода имеется адсорбированный слой органических молекул.

2. Потенциал десорбции органических веществ, определенный на основании электрокапиллярных измерений и измерений емкости ртутного электрода, практически совпадает с потенциалом, при котором исчезает действие органических веществ.

Для случая растворов капроновой кислоты из электрокапиллярных измерений была определена зависимость адсорбированного количества Γ от потенциала в области потенциалов, в которой при возрастании пере-

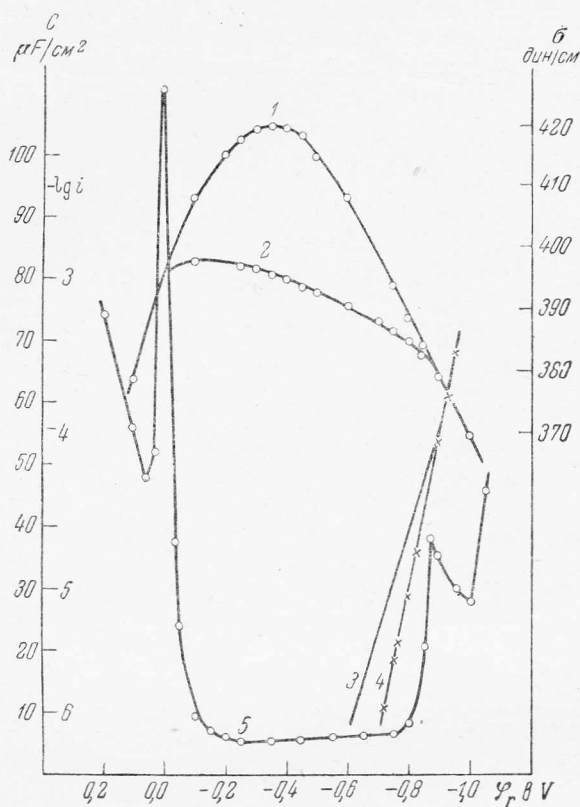


Рис. 10. 1 — Кривая $\sigma - \varphi_r$ для 2N HCl. 2 — кривая $\sigma - \varphi_r$ для 2N HCl + 0,01M н-С₆H₁₃ОН, 3 — кривая $\varphi_r - \lg i$ для 2N HCl, 4 — кривая $\varphi_r - \lg i$ для 2N HCl + 0,01M н-С₆H₁₃ОН, 5 — кривая $C - \varphi_r$ для 2N HCl + 0,01M н-С₆H₁₃ОН.

напряжения происходит десорбция органической кислоты. Полученная для средней концентрации $c = 0,02$ M в 2 N HCl зависимость приведена на рис. 11, А. На рис. 11, Б дана зависимость повышения пере-

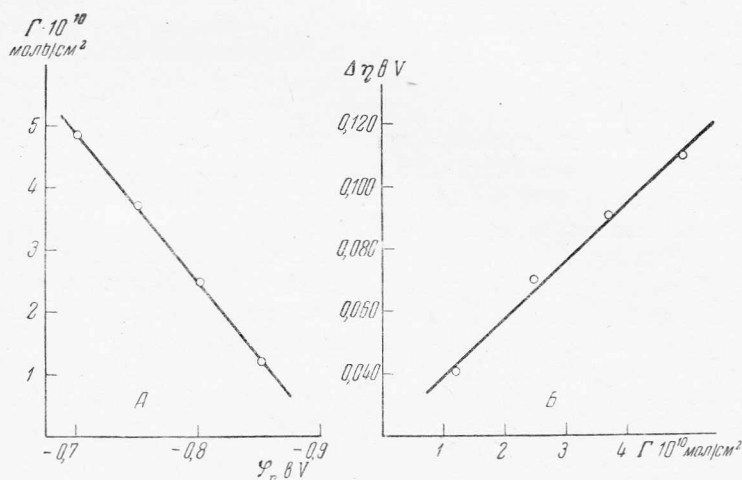


Рис. 11. А — кривая $\Gamma - \varphi_r$ для 2N HCl + 0,02M С₆H₁₁СООН, Б — кривая $\Delta\eta - \Gamma$ для 2N HCl + 0,02M С₆H₁₁СООН.

напряжения по сравнению с перенапряжением в 2 N HCl, вызванного адсорбцией капроновой кислоты, от величины Γ . Как видно, зависимость эта является приближенно линейной.

При рассмотрении вопроса о причине действия поверхностно-активных органических веществ на кинетику электрохимических реакций можно себе представить два случая:

- 1) скорость процесса в присутствии адсорбированной пленки определяется скоростью электрохимической реакции на границе металл/раствор, измененной наличием органических молекул на поверхности;
- 2) скорость процесса определяется медленностью стадии перехода реагирующих частиц на электроде из раствора в пленку. Последний случай, наиболее легко реализуемый для особенно прочных адсорбционных слоев, был подробно изучен М. А. Лошкаревым и его сотрудниками.

В нашей работе был реализован первый случай, когда та же самая стадия, которая определяет кинетику реакции в чистом растворе, а именно, стадия замедленного разряда ионов водорода, определяет скорость реакции и при наличии пленки, причем постоянная b в уравнении Тафеля при отсутствии дополнительных осложняющих явлений сохраняет нормальное значение, а постоянная a возрастает. Можно себе представить, что при наличии адсорбированного слоя разряд ионов водорода происходит как бы в иной среде с измененными, по сравнению с исходным водным раствором, свойствами. Имеющихся данных недостаточно для того, чтобы составить себе исчерпывающее представление о причине замедления элементарного акта разряда в присутствии адсорбированного слоя. Однако естественно предположить, что влияние органических веществ на перенапряжение, так же как и их влияние на емкость двойного слоя, связано с увеличением толщины двойного слоя, вызывающим повышение энергии активации реакции разряда.

Выводы

1. Исследовано влияние растворимых поверхностно-активных веществ (бутилового, амилового, гексилового, гептилового спиртов, капроновой кислоты) и нерастворимых соединений с длинной цепью (цетиловый спирт, пальмитиновая и миристиновая кислоты) на величину перенапряжения водорода на ртутном катоде в растворах HCl , HBr и H_2SO_4 от 2 N до 20 N концентраций.

2. Поверхностно-активные вещества повышают перенапряжение водорода на ртутном катоде, если значение плотности тока и величина повышения перенапряжения не превышают некоторого предела. С увеличением концентрации органических веществ в растворе величина повышения перенапряжения и область потенциалов, в которой наблюдается их действие на перенапряжение водорода, увеличиваются.

3. Увеличение перенапряжения происходит только при тех потенциалах, при которых имеет место адсорбция молекул поверхностно-активных веществ. Последнее доказывается совпадением потенциала десорбции органических веществ, определенного из электрокапиллярных измерений и измерений емкости ртутного электрода с потенциалом, при котором исчезает эффект действия органических веществ на перенапряжение водорода.

4. Влияние исследованных органических веществ на величину перенапряжения определяется уменьшением скорости основной электрохимической стадии процесса — разряда иона водорода.

5. Между величиной повышения перенапряжения и адсорбированным количеством капроновой кислоты, вычисленным из уравнения Гиббса для значений пограничного натяжения, имеется приблизительно линейная зависимость.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Фрумкин, Электрокапиллярные явления и электродные потенциалы, Одесса. 1919; Труды физ.-хим. ин-та м. Л. Я. Карпова, вып. 5, 3, 1926; *Ergebn. d. exakten Naturwissensch.*, 7235, 1928; А. Н. Фрумкин, А. В. Городецкая и П. Чугунов, *Acta phys.-chim.*, 1, 12, 1934; М. А. Проскурнин и А. Н. Фрумкин, *Trans. Farad. Soc.*, 31, 110, 1935; Т. И. Борисова и М. А. Проскурнин, *Acta Phys.-chim.*, 4, 819, 1936; А. Ксенофонов, М. А. Проскурнин и А. В. Городецкая, *Журн. физ. химии*, 12, 408, 1938; А. В. Городецкая, А. Н. Фрумкин, *ДАН*, 18, 649, 1938; *Журн. физ. химии*, 14, 371, 1940; В. И. Мелик-Гайказян и П. И. Долин, *ДАН*, 64, 409, 1949.
2. Н. А. Изгарышев, *Изв. Моск. коммерч. ин-та*, кн. 3, 1914; *Журн. Рус. физ.-хим. о-ва*, 47, 1337, 1915; Н. А. Изгарышев, и П. С. Титов, *Журн. Рус. физ.-хим. о-ва*, 49, 573, 1917; Н. А. Изгарышев, *Kolloidchemische Beihefte*, 14, 26, 1921—1922.
3. М. А. Лошкарев, О. А. Есин и В. Сотникова, *Журн. общ. химии*, 9, 1412, 1939; М. А. Лошкарев, В. Сотникова и А. А. Крюкова, *Журн. физ. химии*, 21, 219, 1947.
4. А. Т. Ваграмян, *Журн. физ. химии*, 22, 1946, 1948. Н. Т. Ваграмян и А. Т. Ваграмян, *Журн. физ. химии*, 23, 78, 1949.
5. Г. С. Воздвиженский и Ф. Ф. Файзулин, *Журн. физ. химии*, 8, 472, 1936; Г. С. Воздвиженский, *Уч. записки Казан. гос. ун-та*, 97, кн. 8, 51, 1937; И. Н. Францевич и Е. К. Овечкин, *Бюлл. Всесоюз. хим. о-ва* 1—2, 23, 1940.
6. М. А. Лошкарев, и А. А. Крюкова, *Журн. физ. химии*, 22, 805, 315, 1948; *ДАН*, 62, 97, 1948; *Журн. физ. химии*, 23, 209, 1949.
7. Pech, *Coll. Czech. Chem., Comm.*, 6, 126, 1934.
8. Herasymenko a. Slendyk, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, 6, 204, 1934.
9. Knobloch, по *Chem. Abstr.*, 42, 1829, 1948.
10. Glasstone, *Trans. Farad. Soc.*, 21, 36, 1925.
11. А. Н. Колычев, *Уч. записки СГУ*, 15, 44, 1940.
12. Р. Фишер и Т. Коваль, *Научок записки КГУ*, 4, 121, 1939.
13. З. А. Иофа, Б. Н. Кабанов, Е. М. Кучинский и Ф. Чистяков, *Журн. физ. химии*, 13, 1105, 1939.
14. Л. В. Ванюкова и Б. Н. Кабанов, *Журн. физ. химии*, 14, 1620, 1940.
15. Л. И. Антропов, Сборник трудов Ереван. политехн. ин-та им. К. Маркса, посвященный 25-летию установления Сов. власти в Армении, 2, 71, 1946.
16. Misch a. Bernstein, *Journ. phys. colloid. Chem.*, 55, 1401, 1951.
17. В. И. Мелик-Гайказян и П. И. Долин, *ДАН*, 66, 409, 1949.
18. З. А. Иофа, *Журн. физ. химии*, 13, 1435, 1949.
19. В. И. Мелик-Гайказян, Диссертация, Ин-т физ. химии АН СССР, Москва, 1950.
20. С. И. Скляренко и М. К. Баранаев, *Журн. физ. химии*, 12, 9, 271, 1940; С. И. Скляренко, М. К. Баранаев, и К. И. Межуева, *Журн. физ. химии*, 18, 447, 1944; Н. И. Глазов, *Журн. физ. химии*, 13, 840, 1939. *Rideal Journ. Phys. Chem.* 29, 1585, 1925.