К ВОПРОСУ О ПРИРОДЕ КАТОДНЫХ РЕАКЦИЙ

Л. И. Антропов

В дискуссии затронуты следующие вопросы, имеющие принципиальное значение для теории электрохимических процессов: 1) характер замедленной стадии при электролитическом выделении водорода, 2) природа катодного водорода и возможные пути протекания реакций электровосстановления, 3) способ перехода в теплоту избыточной энергии, отвечающей перенапряжению водорода.

Н. И. Кобозевым и А. Н. Фрумкиным предложены различные решения этих вопросов.

Так, Н. И. Кобозев [1—8] исходит из представления о решающей роли адсорбционной связи (φ_{Me-H}) между металлом катода и атомами водорода, образующимися в результате разряда. Для всех металлов перенапряжение обуславливается замедленностью молизации и появлением активных частиц — атомов и колебательно-возбужденных молекул водорода, что оказывается возможным благодаря заниженной энергии связи Me — H при электролитической адсорбции. Доля активных частиц увеличивается с повышением перенапряжения и особенно велика для металлов типа Hg, Pb, Zn, слабо адсорбирующих водород.

А. Н. Фрумкин [9—14] отводит основное место роли сольватационного фактора. Высокое значение энергии гидратации (W_{H^+}) приводит к тому, что в водных растворах замедленной стадией оказывается разряд водородных ионов. При этом для металлов, хорошо адсорбирующих водород (Pt, Pd, Ni), замедленность разряда является основной, а для металлов, слабо адсорбирующих водород (Hg, Pb, Zn), — единственной причиной, обуславливающей отклонение потенциала под током от его равновесного значения. Катоды ни при каких условиях не испускают в сколь-либо заметных количествах свободных атомов или иных активных водородных частиц.

Выбор между указанными теоретическими представлениями может быть произведен лишь на основании их систематической опытной проверки. Однако, как показала дискуссия между Н. И. Кобозевым и А. Н. Фрумкиным, опытный материал, на который опираются ее участники, недостаточен для решения поставленных ими весьма общих теоретических вопросов. Поэтому представляется целесообразным рассмотреть более обширный опытный материал в его совокупности и взаимной связи и на этой основе сделать заключение о возможной природе катодных реакций.

Данные по перенапряжению водорода

Наиболее точные опытные данные по перенапряжению водорода на ртутном катоде [13] в широкой области концентраций кислоты укладываются в уравнение:

$$\eta = a + b \lg j + b' \text{ pH}, \qquad (1)$$

т. е. перенапряжение зависит не только от плотности тока, но и от концентрации водородных ионов. Для разбавленных растворов кислот перенапряжение заметно изменяется при введении в электролит посторонних солей, не участвующих непосредственно в электродном процессе; при достаточном избытке добавки уравнение (1) применимо при любых концентрациях кислоты [15—18]. Кроме того, перенапряжение водорода на ртути зависит от природы растворителя. Так, в спиртовых растворах оно меньше, чем в водных [19, 20].

Адсорбционная теория перенапряжения не в состоянии дать объяснение наблюдающейся зависимости перенапряжения от состава раствора; последняя в то же время вполне удовлетворительно истолковывается теорией замедленного разряда.

По А. Н. Фрумкину связь между плотностью тока (j), pH раствора и перенапряжением описывается уравнением, совпадающим с эмпирической формулой (1):

$$\eta = a + \frac{RT}{\alpha F \mu} \lg j + \frac{RT}{F\mu}\left(\frac{1}{\alpha} - 1\right) \text{pH}, \qquad (2)$$

где α лежит в пределах от 0 до 1. В случае ртутного катода значение α принимается, для согласия с теорией, близким к 0,5. Из (2) вытекает следующее соотношение:

$$b' = b(1 - \alpha), \qquad (3)$$

позволяющее на основании опытной величины b найти значение b', что дает возможность количественно оценить изменение перенапряжения с pH по зависимости потенциала от плотности тока*. Данные для ртути количественно подтверждают уравнение 3), а вместе с тем и теорию замедленного разряда. Характер влияния добавок на величину перенапряжения также получает естественное истолкование в рамках этой теории [13]. Понижение перенапряжения, наблюдающееся при переходе от водных растворов к спиртовым, связывается теорией А. Н. Фрумкина с соответствующим уменьшением энергии сольватации и, следовательно, со снижением энергии активации разряда**.

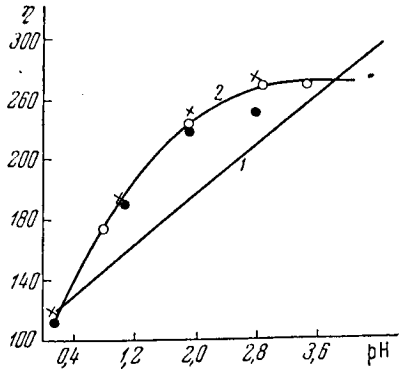

Рис. 1. Зависимость перенапряжения водорода на никеле от pH раствора: *1* — по теории замедленного разряда; *2* — по опытным данным: ○ — растворы HCl [26]; ● — растворы HCl [27]; × — растворы HCl + $1 \cdot 10^{-3}$ N $LaCl_3$ [27]

Для других металлов с высоким перенапряжением водорода (Pb, Zn и др.) нет опытных данных, позволяющих сделать обоснованное заключение о природе замедленной стадии при электровыделении водорода. Однако повышение перенапряжения, наблюдающееся на свинцовом катоде при введении солей, содержащих поливалентные катионы [24], говорит в пользу теории замедленного разряда.

Для металлов с низким перенапряжением водорода (Pt, Ni) имеется более обширный экспериментальный материал***. В ряде работ [26—28] для никеля при постоянной кислотности раствора была показана применимость формулы Тафеля:

$$\eta = a + b \lg j, \qquad (4)$$

причем $b \approx 0{,}1$,

Если предположить, что здесь оправдывается теория замедленного разряда, то повышение pH на единицу должно увеличивать, в согласии с уравнением (3), перенапряжение на 0,042 V. Однако, как это видно из рис. 1, опытные данные для никеля не дают количественного подтверждения правильности теории замедленного разряда. Они не согласуются также и с теорией замедленного удаления адсорбированных атомов водорода, которая позволяет ожидать лишь незначительного изменения перенапряжения с pH вследствие влияния потенциала на энергию адсорбционной связи Me—H, обладающей дипольным характером. Можно предположить, однако, что установленная зависимость перенапряжения от pH должна быть отнесена за счет явлений, не связанных непосредственно с электродным процессом, например, за счет снижения кислотности католита в результате предварительной поляризации. Вызванное этим смещение равновесного потенциала могло включаться при применявшейся методике эксперимента [26] в величину перенапряжения и приводить к ее кажущемуся увеличению.

Для платинового катода также ни в одной из работ не было найдено зависимости между перенапряжением и pH, отвечающей теории замедленного разряда****. Хотя и было показано [30—32], что разряд водородных ионов на платине совершается не мгновенно, однако скорость его оказалась значительно больше скорости всего электрохимического процесса. Кроме того, выяснилось, что изменение потенциала в исследованных пределах не влияет на скорость разряда; последнее может быть обусловлено, как отмечают сами авторы, увеличением степени заполнения поверхности адсорбированным водородом; отсюда, однако, напрашивается вывод о медленном протекании рекомбинации.

* Значение коэффициента b, совпадающее с опытом, может быть получено и по теории замедленной рекомбинации при учете гетерогенно-каталитического характера реакции молизации [21—23]. Согласие b с опытом, следовательно, не может служить критерием справедливости той или иной теории, хотя близость величин b к 0,06, наблюдаемая в некоторых случаях (например, на Pt), противоречит теории замедленного разряда.

** Изменение перенапряжения при переходе от одного растворителя к другому может быть в общем случае связано не только с изменением энергии сольватации водородных ионов, но и с иной растворимостью водорода и с различной способностью его к образованию пересыщенных растворов.

*** Здесь не рассматриваются опыты по электровыделению водорода на тонких пластинках палладия [2,25], результаты которых указывают, независимо от их истолкования, на значительную роль стадии десорбции атомов водорода.

**** Исключение составляет работа В. Л. Хейфеца и Н. Е. Поляковой [29]. Сообщаемые в ней данные относятся, вероятно, к отравленной платине. На это указывают чрезвычайно высокие значения перенапряжения, их резкий спад после кратковременного выключения тока и медленное возвращение к исходным величинам при повторном наложении поляризации.

Таким образом, опытные данные по перенапряжению водорода указывают на невозможность описания их на основе предположения о замедленности протекания какой-либо одной стадии, одинаковой для всех катодов. Исследованные металлы по катодному поведению при выделении водорода распадаются на две группы. К первой группе относятся платина, никель и некоторые другие металлы; решающую роль в кинетике электродного процесса играет здесь скорость десорбции водородных атомов. Вторую группу образуют ртуть, цинк и некоторые другие металлы, на которых наиболее медленно протекает разряд гидроксониевых ионов*.

Данные по электровосстановлению органических и неорганических веществ

Распределение металлов между двумя группами отчетливо обнаруживается при изучении реакций электровосстановления. Многочисленные опытные данные указывают на существование избирательного катодного восстановления органических соединений, которое проявляется в том, что ненасыщенные органические соединения гидрируются наиболее успешно на платиновых или никелевых катодах. В то же время соединения с полярными группами восстанавливаются обычно лишь на катодах из ртути, свинца и цинка**.

Эти факты не согласуются с теорией А. Н. Фрумкина, по которой различие в протекании реакций на указанных металлах заключается лишь в том, что для Pt, Pd и Ni разряд является основной, а для Hg, Zn и Pb — единственной стадией, определяющей кинетику выделения водорода. Эти факты находятся также в противоречии с утверждением Н. И. Кобозева об увеличении эффективности электровосстановления в ряду Pt — Hg, совпадающем с рядом перенапряжения.

Существование различий в протекании процессов электровосстановления на металлах I и II групп должно проявляться и в характере их зависимости от концентрации водородных ионов. При этом отсутствие влияния pH раствора на скорость реакции восстановления может наблюдаться в тех случаях, когда первичным актом является присоединение электрона или нейтральной частицы (атома или молекулы водорода). Напротив, изменение скорости реакции с pH может служить указанием на участие ионов водорода в процессе электровосстановления***. Опытные данные по электровосстановлению нитробензола [37] и ацетона [41] на ртути показывают, что скорость восстановления зависит от pH, увеличиваясь с концентрацией водородных ионов в соответствии с уравнением реакции первого порядка. Отсюда следует, что реакция электровосстановления протекает при участии ионов водорода, что возможно лишь в том случае, если их разряд совершается наиболее медленно. Наоборот, при электровосстановлении нитробензола на платине [37] скорость реакции практически не зависит от pH и определяется, таким образом, актом, в котором участвуют или электроны, или незаряженные частицы водорода. Поведение платинового катода при электровыделении водорода и некоторые дополнительные опытные факты заставляют считать более вероятным последнее предположение [37].

Интересным примером избирательного восстановления служит изученное А. К. Дмитриевым [42] поведение серы и ее соединений при действии на них водорода, полученного при растворении металлов. Им было обнаружено, что водород, выделяющийся при растворении Mg и Zn, вступает в реакцию с серой лишь в ничтожно малых количествах, тогда как значительная доля водорода, образующегося в процессе растворения Co и Ni, оказывается связанной в сероводород. Наблюдения А. К. Дмитриева привели его к заключению о химической неравноценности водорода, получающегося при растворении кобальта и никеля, с одной стороны, и магния и цинка,—с другой. Указанная неравноценность может быть связана с различной природой процесса электролитического выделения водорода на этих металлах. Поскольку сера не является проводником электричества, электровосстановление не может совершаться путем

---

* Представление о распределении металлов между двумя группами, приписываемое Н. И. Кобозевым в его недавней статье [8] А. Н. Фрумкину (без ссылки на какой-либо литературный источник), высказывалось и обсуждалось в ряде работ, в том числе и в статьях, вышедших из нашей лаборатории [22, 23, 34—37]. В последней работе Г. М. Флорианович и А. Н. Фрумкина [33] высказываются соображения о процессах электровосстановления, исходящие из деления металлов на две крайние группы; каких-либо ссылок в работе указанных авторов на упомянутые статьи также не приводится.

** Это явление было замечено еще С. А. Фокиным [38]. В одной из моих статей [35] приведено большое число данных, подтверждающих существование избирательного электровосстановления; дополнительные сведения по этому вопросу можно найти в монографической литературе по электрохимии органических соединений [39, 40].

*** С замечанием А. Н. Фрумкина, З. А. Иофа и В. С. Багоцкого [14]: «Независимость скорости реакции от pH раствора... показывает, что ни ионы, ни атомы водорода в этой стадии (имеется в виду стадия, определяющая скорость всей реакции электровосстановления.— *Л. А.*) процесса не участвуют» нельзя согласиться в отношении атомов водорода.

передвижения электронов и разряда ионов водорода, т. е. по механизму, предполагаемому А. Н. Фрумкиным; с этой точки зрения, сера при указанных условиях вообще не должна подвергаться восстановлению. То обстоятельство, что сера практически не восстанавливается при действии водорода, образующегося на поверхности магния и цинка, указывает на возможность приложения к этим металлам теории замедленного разряда. Напротив, та же теория не в состоянии объяснить заметное образование сероводорода в случае действия водорода, выделяющегося при растворении кобальта и никеля. Сера при обычных температурах не реагирует с молекулярным водородом и в то же время легко восстанавливается при действии его свободных атомов [43, 44]. По адсорбционной теории наибольшие относительные количества свободных атомов водорода испускаются с поверхности ртути, свинца, цинка и других катодов, обладающих высоким перенапряжением водорода. Поэтому именно при их использовании реакция восстановления серы должна протекать наиболее эффективно. Опыты А. К. Дмитриева опровергают эти заключения, следующие из адсорбционной теории и показывают, что максимальный выход сероводорода наблюдается как раз там (Co и Ni), где по И. И. Кобозеву доля активного водорода должна быть наименьшей.

Результаты А. К. Дмитриева получают естественное истолкование, если исходить из представления о существовании двух групп металлов. Действительно, для первой группы металлов, куда относятся кобальт и никель, характерно замедленное протекание стадии рекомбинации, что должно приводить к накоплению адсорбированного атомарного водорода и к появлению колебательно-возбужденных молекул, способных восстановить элементарную серу. Для второй группы металлов, куда следует отнести также магний и цинк, скорость катодного процесса определяется актом разряда; все остальные стадии совершаются со значительно меньшими торможениями. Поэтому здесь нельзя ожидать накопления адсорбированных атомов водорода в количествах, заметно превышающих равновесное, т. е. нет и условий для восстановления элементарной серы.

Некоторые данные по поглощению электролитического водорода различными металлами

Гидрирующая способность водорода, образующегося при растворении различных металлов должна, согласно изложенному выше, находиться в тесной связи с поглощающей способностью металлов по отношению к электролитическому водороду. Если скорость его выделения лимитируется стадией рекомбинации, то H-атомы, накапливающиеся в избытке на поверхности электрода, стремятся покинуть ее другими доступными для них путями — путем реакции с веществами, способными к восстановлению, путем перехода в глубь металла и т. д. Катоды, для которых кинетика процесса образования водорода определяется стадией рекомбинации, должны поэтому обнаруживать явно выраженную способность к его поглощению. Напротив, если перенапряжение обуславливается замедленным протеканием разряда, а рекомбинация совершается достаточно быстро, то атомы водорода легко покидают поверхность в виде молекул и нельзя ожидать заметного их накопления ни на поверхности, ни в толще металла.

Опыт показывает, что в процессе травления и при гальваническом нанесении покрытий водород способен включаться в металл в количествах, зависящих прежде всего от природы металла. Так, в электролитическом олове его содержание колеблется около 0,0005% по весу, в цинке 0,0005%, а в металлах группы железа достигает 0,005% и выше [45]. Очевидно, что и эти данные указывают на различное поведение металлов двух крайних групп.

Заключение

Вся совокупность рассмотренных экспериментальных данных не может быть истолкована с позиций какой-либо одной из теорий, обсуждаемых в дискуссии. Опытный материал приводит к заключению, что наиболее исследованные металлы образуют две группы, различающиеся по их поведению при многих электродных процессах.

Для металлов I группы (Pt, Ni и другие) характерно следующее: а) скорость выделения водорода лимитируется замедленным протеканием рекомбинации, б) поверхностная концентрация атомов водорода под током значительно выше равновесной, в) электролитический водород поглощается металлом в заметных количествах, г) восстановление органических и неорганических веществ протекает за счет адсорбированных атомов и колебательно-возбужденных молекул водорода, д) гидрированию подвергаются преимущественно неполярные вещества.

Возможность участия колебательно-возбужденных молекул в реакциях электровосстановления представляется энергетически вполне реальной. Так, например, при перенапряжении водорода около 0,25 V, легко достигаемом на никеле уже при умеренных плотностях тока, любой из способов расчета, использованных участниками дискуссии, показывает, что весь водород может покидать поверхность катода в виде колебательно-возбужденных молекул с избыточной энергией, равной 11,8 ккал/моль.

Поведение металлов I группы позволяет предполагать, что к ним применима рекомбинационная теория перенапряжения и что восстановление на таких катодах

протекает за счет адсорбированных атомов водорода. В теории И. И. Кобозева, относящей электровосстановление за счет свободных атомов или колебательно-возбужденных молекул и связывающей его эффективность исключительно с величиной перенапряжения водорода, выпадает из рассмотрения другой участник электродной реакции — восстанавливаемое вещество, природа и поверхностная концентрация которого должны играть существенную роль. Повышение перенапряжения при определенных условиях, как это было мною отмечено несколько лет тому назад [23, 34, 35, 46, 47], может приводить не к увеличению, а к снижению эффективности электровосстановления и даже к полному прекращению реакции вследствие падения поверхностной концентрации восстанавливаемых частиц при удалении от нулевой точки электродного металла. Это положение получило достаточное подтверждение в ряде работ, выполненных за последние годы [48, 49].

Металлы II группы (ртуть, цинк и другие) характеризуются следующими особенностями: а) скорость выделения водорода лимитируется замедленным протеканием разряда гидроксониевых ионов, б) поверхностная концентрация атомов водорода под током не отличается заметно от равновесной, в) электролитический водород практически не поглощается металлом, г) восстановление неорганических и органических веществ совершается за счет электронов и ионов водорода, активированных в процессе разряда, д) электровосстановлению подвергаются преимущественно полярные органические соединения.

Возможность участия в реакциях электровосстановления ионов водорода, находящихся в двойном слое, является вполне реальной [23, 34, 35]. Действительно, энергия, отвечающая перенапряжению в 1 V (достигаемому на ртути при сравнительно небольших плотностях тока), составляет около 10% от полной энергии гидратации водородных ионов, что примерно соответствует обычному соотношению между энергией активации реакции и полной энергией разрыва связей участвующих в ней молекул.

Вытекающее из опыта распределение металлов между двумя крайними группами обуславливается самой природой электролитического процесса выделения водорода. При электролитическом выделении водорода совершается переход от сольватированных ионов водорода в растворе к молекулам водорода, входящим в состав газовой фазы. Необходимым промежуточным звеном этого процесса является образование атомов водорода, сорбированных поверхностью электронного металла. Природа и величина перенапряжения водорода должны поэтому определяться природой электродного металла, в первую очередь его адсорбционной способностью по отношению к атомарному водороду, т. е. величиной φ_{Me-H}, и природой и составом растворителя, в первую очередь энергией сольватации водородных ионов, т. е. величиной W_{H^+}.

Если расположить металлы в порядке возрастания энергии связи Me — H, то они образуют примерно следующий ряд:

Hg, Pb, Cd, Zn, Mn, . . ., Fe, Co, Ni, Pt.

В начале этого ряда располагаются металлы, слабо адсорбирующие водород, что обуславливает высокую энергию активации процесса разряда на них водородных ионов и малую скорость его протекания. В то же время удаление адсорбированных атомов водорода вследствие малой энергии связи Me — H и их достаточной поверхностной подвижности совершается без заметных торможений. Естественно, что для металлов этой группы наиболее вероятную причину перенапряжения следует видеть в замедленном протекании разряда. В конце ряда механизм замедленного разряда вследствие высокой энергии связи Me — H, облегчающей разряд и затрудняющей десорбцию атомов водорода, сменяется рекомбинационным механизмом.

Распределение металлов между двумя крайними группами зависит от природы растворителя. Так, при переходе от водных растворов к неводным, с меньшими диэлектрическими постоянными и с более низкими значениями энергии сольватации водородных ионов, область металлов, к которой применима теория замедленного разряда, должна суживаться. Напротив, число металлов, на которых выделение водорода совершается по рекомбинационному механизму, должно увеличиваться*.

Разделение наиболее широко используемых электрохимической промышленностью металлов на две группы позволяет использовать для каждой из них свои закономерности: для металлов I группы — вытекающие из теории замедленной рекомбинации, для металлов II группы — вытекающие из теории замедленного разряда. Таким образом, открываются определенные возможности для практического применения теории перенапряжения.

Основным методологическим недостатком дискуссии между А. Н. Фрумкиным и Н. И. Кобозевым является преувеличение роли одной из сторон единого электрохимического процесса и игнорирование возможности качественного изменения природы электрохимической реакции выделения водорода при количественном изменении энергии адсорбционной связи Me — H или энергии сольватации иона водорода — W_{H^+}.

Дискуссия показывает, что для построения теории электронных процессов, более или менее правильно отражающей действительность, необходимо проведение значи-

* Изложенное относится к области практически используемых токов.

тельного числа опытных исследований, охватывающих достаточно широкую область электрохимических реакций и не ограниченных узким кругом металлов, используемых в качестве катодов:

Новочеркасский политехнический институт
им. С. Орджоникидзе

Поступила
26.V.1952

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. М. Кобозев, Н. И. Некрасов, Zs. Elektrochem., 36, 529, 1930.
2. Н. И. Кобозев, В. В. Монбланова, Журн. физ. химии, 6, 308, 1935.
3. Н. И. Кобозев, В. В. Монбланова, Журн. физ. химии, 7, 645, 1936.
4. В. В. Монбланова, Н. И. Кобозев, П. С. Филлиппович, Журн. физ. химии, 13, 326, 1939.
5. Н. И. Кобозев, В. В. Монбланова, С. В. Кирилова, Журн. физ. химии, 20, 653, 1946.
6. Н. И. Кобозев, В. В. Монбланова, Журн. физ. химии, 22, 1511, 1948.
7. Н. И. Кобозев, Журн. физ. химии, 25, 1111, 1951.
8. Н. И. Кобозев, Журн. физ. химии, 26, 112, 1952.
9. А. Н. Фрумкин, Zs. phys. Chem. (A), 160, 116, 1932; 164, 121, 1933.
10. А. Н. Фрумкин, Журн. физ. химии, 10, 568, 1937.
11. В. С. Багоцкий, З. А. Иофа, ДАН, 53, 443, 1946.
12. В. С. Багоцкий, З. А. Иофа, А. Н. Фрумкин, Журн. физ. химии, 21, 241, 1947.
13. А. Н. Фрумкин, Журн. физ. химии, 24, 244, 1950.
14. А. Н. Фрумкин, З. А. Иофа, В. С. Багоцкий, Журн. физ. химии, 25, 1117. 1951.
15. С. Д. Левина, В. А. Заринский, Журн. физ. химии, 10, 586, 1937.
16. В. А. Заринский, Перенапряжение водорода на ртутном катоде и ζ-потенциал, Москва, ГОНТИ, 1938.
17. Н. И. Мейман, Журн. физ. химии, 22, 1454, 1948.
18. В. С. Багоцкий, Журн. физ. химии, 22, 1466, 1948.
19. С. Д. Левина, З. И. Зильберфарб, Acta phys. chim. URSS, 2, 275, 1936.
20. И. С. Новосельский, Журн. физ. химии, 11, 369, 1938.
21. М. И. Томкин, Журн. физ. химии, 15, 296, 1941.
22. Л. И. Антропов, Труды Ереванского политехн. ин-та, 2, 71, 1946.
23. Л. И. Антропов, Труды II Всесоюзной конференции по электрохимии, Киев, 1949, стр. 138.
24. Л. В. Ванюкова, Б. Н. Кабанов, Журн. физ. химии, 14, 1620, 1940.
25. А. Н. Фрумкин, Н. А. Аладжалова, Журн. физ. химии, 18, 493, 1944.
26. П. Д. Луковцев, С. Д. Левина, А. Н. Фрумкин, Журн. физ. химии, 13, 916, 1939.
27. А. Легран, С. Д. Левина, Журн. физ. химии, 14, 211, 1940.
28. П. Д. Луковцев С. Д. Левина, Журн. физ. химии, 21, 599, 1947.
29. В. Л. Хейфец, Н. Е. Полякова, Журн. прикл. химии, 23, 801, 1949.
30. П. И. Долин, Б. В. Эршлер, Журн. физ. химии, 14, 886, 1940.
31. П. И. Долин, Б. В. Эршлер, А. Н. Фрумкин, Журн. физ. химии, 14, 907, 1940.
32. П. И. Долин, Б. В. Эршлер, А. Н. Фрумкин, Журн. физ. химии, 14, 916, 1940.
33. Г. М. Флорианович, А. Н. Фрумкин, ДАН, 74, 997, 1951.
34. Л. И. Антропов, Диссертация, Ереванский политехн. ин-т, 1945.
35. Л. И. Антропов, Журн. физ. химии, 24, 1428, 1950.
36. Л. И. Антропов, Н. Т. Ваграмян Журн. физ. химии, 25, 409, 1951.
37. Н. Т. Ваграмян, Л. И. Антропов, Журн. физ. химии, 25, 419, 1951.
38. С. А. Фокин, ЖРФ-ХО, 38, 419, 1906; 38, 855, 1906.
39. К. Брокман, Электрохимия органических соединений, ОНТИ, Ленинград, 1937.
40. Ш. Свэн, Электрохимические методы получения органических соединений, ГИИЛ, Москва, 1951.
41. А. С. Оганесян, Диссертация, Ереванский политехн. ин-т, 1950.
42. А. К. Дмитриев, Журн. общей химии, 18, 1267, 1948.
43. Б. В. Некрасов, Курс общей химии, 1948, стр. 116, 293.
44. А. Б. Шехтер, Химические реакции в газовом разряде, ОНТИ, 1935, стр. 54.
45. В. И. Лайнер, Н. Т. Кудрявцев. Основы гальваностегии, Металлургиздат, 1946.
46. Л. И. Антропов, Труды Ереванского политехн. ин-та, 2, 97, 1946.
47. Л. И. Антропов, Журн. физ. химии, 25, 1944, 1951.
48. Т. А. Крюкова, ДАН, 65, 517, 1949.
49. А. Н. Фрумкин, Г. М. Флорианович, ДАН, 80, 907, 1951.