

О МЕХАНИЗМЕ ДЕЙСТВИЯ МЕТАЛЛ-ОКСИДНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ

Доц. Н. И. Ягн

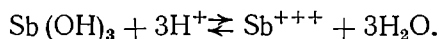
Литой сурьмяный электрод является одним из немногих индикаторных электродов, удобных для осуществления непрерывного контроля рН пульп при флотации различных руд. Широкому применению этого электрода в производственных условиях мешает в известной мере, отсутствие четких представлений о механизме действия электродов, так как без этого очень трудно установить условия их нормальной работы.

Возможность использования сурьмы в качестве электрода, обратимого по отношению к водородным ионам, была установлена еще в 1865 г. Ганкелем [1], но применение этого электрода для измерения величины рН растворов задержалось почти на шестьдесят лет.

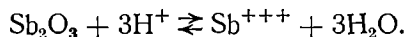
Первые наиболее полные исследования сурьмяного электрода были проделаны в двадцатых годах XX в. И. И. Жуковым и А. Г. Авсеви-чем [2], А. Н. Гортиковым [3], Ю. А. Болтуновым [4], И. Кольтгофом [13], Х. Бриттоном [5], И. Воккадом [14] и др.

Хотя сурьмяному электроду посвящено значительное число работ, представления об электрохимических процессах, протекающих на этих электродах, весьма противоречивы.

По мнению Х. Бриттона [5], поведение сурьмяного электрода обусловлено способностью сурьмы давать малорастворимую гидроокись, которая взаимодействует с ионами водорода в растворе



И. Кольтгоф и Б. Гартонг считают, что на сурьмяном электроде в водном растворе протекает реакция



По И. Воккаду [14], при помещении сурьмяного электрода в водный раствор первой образуется трехокись, которая является устойчивой на поверхности металла. Трехокись сурьмы в присутствии кислорода и воды может окисляться дальше до четырех- и пятиокиси. В то же время четырех- и пятивалентная сурьма может быть восстановлена металлом опять до трехвалентного состояния. Таким образом, имеется два процесса, протекающих на поверхности электрода, противоположных друг другу.

Зависимость потенциала сурьмяного электрода от величины рН раствора выражается уравнением [13]

$$E = E_0 + 0,058 \text{ рН}.$$

Однако такая линейная зависимость потенциала от концентрации ионов водорода является предельной. Обычно же она оказывается более сложной. По данным И. И. Жукова и А. Г. Авсеевича [2], зависимость

потенциала сурьмяного электрода от величины рН раствора выражается прямой, уравнение которой

$$E = 0,009 + 0,053 \text{ рН.}$$

По мнению И. Воккада [14], различные значения стандартного потенциала и другие ненормальности в поведении сурьмяного электрода могут быть объяснены медленным образованием высших окислов (Sb_2O_4 и Sb_2O_5) на поверхности электрода, благодаря чему измеряемые потенциалы соответствуют псевдоравновесному состоянию.

Для установления хода электродного процесса, протекающего на металл-оксидных электродах, нами опытным путем определены величины стандартных потенциалов электродов и рассчитаны значения этих потенциалов по максимальной полезной работе различных реакций. Течение реакций можно было предполагать, исходя из свойств элементов подгруппы мышьяка. По совпадению опытных и расчетных значений электродных потенциалов устанавливалась реакция, протекающая на электроде. Для более полного исследования сурьмяного электрода были исследованы также электроды из мышьяка и висмута — ближайшие соседи сурьмы в главной подгруппе пятой группы периодической системы Д. И. Менделеева.

Расчеты величин стандартного потенциала электродов производились по уравнению [6]

$$E_0 = - \frac{\Sigma \Delta Z}{23060}$$

Значения ΔZ взяты из справочника В. Латимера [7]. Стандартный потенциал водородного электрода при всех расчетах принимается равным нулю. Величины стандартных потенциалов мышьякового, сурьмяного и висмутового электродов, вычисленных по экспериментальным данным различных авторов, помещены в табл. 1.

Таблица 1

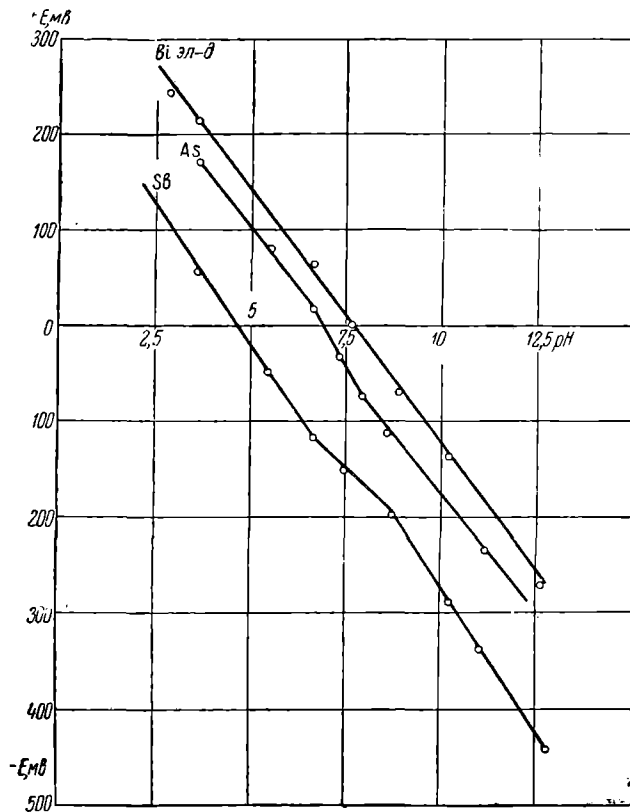
рН	E_0_{As} по нашим данным	рН	E_0_{Sb} по нашим данным	рН	E_0_{Sb} по Кольт- гофу [13]	рН	E_0_{Sb} по Кор- дацкому [15]	рН	E_0_{Bi} по нашим данным
3,63	0,379	3,00	0,273	0,97	0,252	1,85	0,239	2,90	0,411
5,53	0,399	3,63	0,264	1,05	0,254	3,64	0,262	3,63	0,423
6,63	0,399	5,53	0,270	1,20	0,250	5,24	0,260	5,53	0,436
7,95	0,384	6,65	0,267	3,00	0,263	6,74	0,258	6,65	0,446
8,65	0,387	7,50	0,281	4,00	0,273	8,11	0,272	7,65	0,440
10,04	0,408	8,79	0,310	6,00	0,294	9,67	0,293	8,98	0,447
11,20	0,410	10,25	0,304	7,00	0,303	11,26	0,294	10,25	0,454
—	—	11,00	0,297	9,00	0,297	—	—	10,82	0,460
—	—	12,67	0,284	11,30	0,303	—	—	12,67	0,460
—	—	—	—	12,25	0,312	—	—	—	—
—	—	—	—	13,20	0,284	—	—	—	—

1. Мышьяковый электрод

При испытании литого мышьякового электрода в буферных растворах при перемешивании без аэрации выяснилось, что графическая зависимость потенциала электрода от величины рН выражается ломаной, состоящей из трех отрезков прямой (см. рисунок). Каждый отрезок отвечает определенной кислотности раствора. Следовательно, в кислой

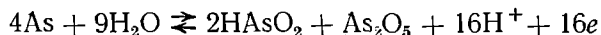
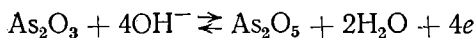
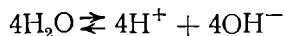
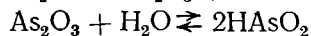
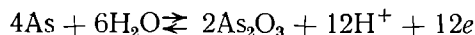
и щелочной среде на мышьяковом электроде протекают различные химические процессы.

Наиболее легко мышьяк окисляется до пятивалентного в щелочной среде, а в кислой среде для него характерна валентность, равная трем.



Потенциалы мышьякового, сурьмяного и висмутного электродов относительно водородного

Кислая область. Устойчивым и малорастворимым соединением мышьяка в кислой среде является трехокись As_2O_3 , которая, видимо, образует мета- и ортомышьяковистые кислоты. Легкая окисляемость мышьяка дает основание предполагать, что в кислой среде происходит частичное окисление трехоксида в пятиокись мышьяка. Схематически химический процесс на мышьяковом электроде может быть представлен следующими реакциями:



Для расчета стандартного потенциала химического процесса использованы следующие величины максимальной полезной работы [7, стр. 113]:

$$\Delta Z_{0_{\text{H}_2\text{O}}} = -56690 \text{ кал}; \quad \Delta Z_{0_{\text{HAsO}_2}} = -96250 \text{ кал};$$

$$\Delta Z_{0_{\text{As}_2\text{O}_5}} = -184600 \text{ кал}; \quad \Delta Z_{0_{\text{As}}} = 0; \quad \Delta Z_{0_{\text{H}^+}} = 0.$$

Откуда

$$\Sigma_{\Delta} E_0 = -133110 \text{ кал.}$$

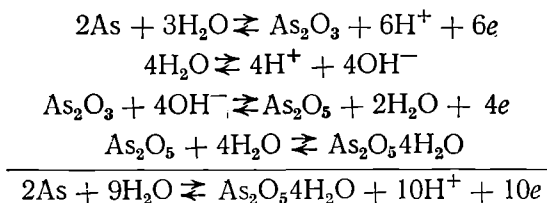
Тогда

$$E_0 = - \frac{\Sigma_{\Delta} Z_0}{2360 \cdot 16} = -0,360 \text{ в.}$$

Вычисленная величина потенциала близка значению стандартного потенциала (см. табл. 1), полученного по экспериментальным данным, но с отрицательным знаком, что указывает на обратное направление реакции.

Щелочная область. Образующаяся на мышьяковом электроде в водных растворах пленка трехоксида As_2O_3 в щелочной среде окисляется до пятиоксида As_2O_5 , которая, в свою очередь, легко гидратируется, образуя тетрагидрат пятиоксида мышьяка $\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [8].

Схема химического процесса на мышьяковом электроде в щелочной среде может быть представлена рядом реакций:



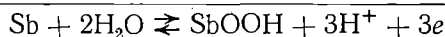
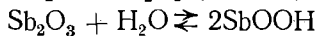
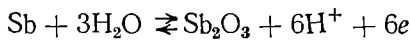
Величина стандартного потенциала, рассчитанного для данного химического процесса, равна $-0,427 \text{ в}$. Вычисленный потенциал имеет отрицательный знак, а стандартный потенциал, полученный по экспериментальным данным (см. табл. 1) — положительный. Следовательно, на электроде протекает процесс в обратном направлении.

Значение потенциала мышьякового электрода в нейтральной области объясняется, повидимому, химическими процессами, связанными с различными стадиями окисления мышьяка, в зависимости от наличия в растворе водородных и гидроксильных ионов.

2. Сурьмяный электрод

Кривая, выражающая зависимость потенциала сурьмяного электрода от величины рН раствора, имеет излом в нейтральной области (см. рисунок), что свидетельствует о различии химических процессов, протекающих на электроде в кислой, нейтральной и щелочной областях. Кроме того, было обнаружено, что после работы электрода в кислых буферных растворах сурьмяный электрод покрывается черным рыхлым налетом, а в щелочной области — белой кристаллической пленкой.

Кислая область. Наиболее характерным и малорастворимым соединением, т. е. более вероятным для образования окисной пленки в водных растворах, является трехокись сурьмы, которая, гидратируясь, образует гидрат антимонита SbOOH . Химический процесс, протекающий на сурьмяном электроде в кислой среде, может быть представлен уравнениями

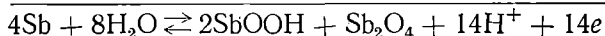
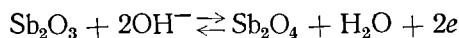
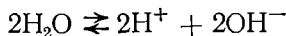
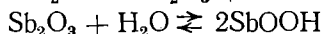


Величина вычисленного потенциала для этого процесса равна $-0,230$ в и близка к величине стандартного потенциала $0,245$, полученного экспериментально И. Кольтофом и Б. Гартонгом [13], П. Вульфом, В. Кордацким и Ф. Эренбергом [15] и нами. Знак потенциала не соответствует знаку E_{Sb} (см. табл. 1). Следовательно, химический процесс на электроде протекает в обратном направлении.

Предположение о наличии в растворе одновалентного иона антимона SbO^+ подтверждается исследованиями В. Шумана [17], установившего, что сурьма в водных растворах бывает всегда одновалентной.

Нейтральная область. Для нейтральной области величина стандартного потенциала (см. табл. 1) несколько выше ($0,270$), чем для кислой среды ($0,245$). Это повышение можно объяснить изменением химического процесса на сурьмяном электроде. Образовавшаяся вначале трехокись сурьмы, благодаря присутствию в нейтральной среде большего количества гидроксильных ионов может частично окисляться до четырехокиси Sb_2O_4 — устойчивого и малорастворимого окисла сурьмы (И. Меллор [18], Д. И. Менделеев [8], В. В. Некрасов [9]).

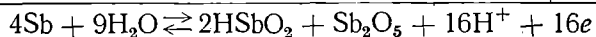
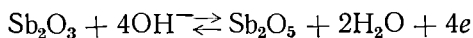
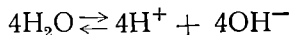
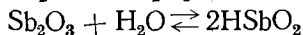
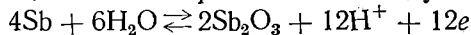
Химический процесс в данных условиях выразится следующими реакциями



Рассчитанный стандартный потенциал для данного процесса равен $-0,284$ в, что хорошо согласуется с опытными данными. Знак потенциала показывает обратное направление химического процесса.

Щелочная область. В щелочной области трехокись сурьмы может частично окисляться до пятиокиси, а трехокись гидратируется, образуя анион метасурьмянистой кислоты SbO_2^-

Химический процесс может протекать по следующей схеме



Для данного процесса $E_0 = -0,323$ в. Течение процесса обратное. Величина $-0,323$ в несколько превышает значение потенциала, полученного экспериментально (см. табл. 1), что можно объяснить наличием иона натрия, образующего с анионом метасурьмянистой кислоты малорастворимую соль.

В сильно щелочной среде (при pH выше 12) E_0 несколько понижается (на $10-15$ мв), что, возможно, происходит благодаря образованию на электроде пленки малорастворимых солей натрия гексасурьмяной [9] и пиросурьмяной [8] кислот, влияющих на нормальную работу сурьмяного электрода.

3. Висмутовый электрод

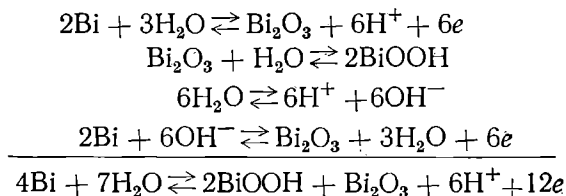
Графическая зависимость потенциала висмутового электрода от величины рН раствора выражается прямой (см. рисунок). Как показали опыты, после работы электрода в растворах при любых значениях рН поверхность его остается неизменной (блестящей, красновато-серой). Следовательно, химические процессы, протекающие на электроде в растворах с различными значениями рН, однозначны.

Таблица 2

Химическая реакция	
Мышьяковый электрод	E_0As
$2As + 3H_2O = As_2O_3 + 6H^+ + 6e$	-0,234
$As_4O_6 + 4H_2O = 2As_2O_5 + 8H^+ + 8e$	-0,534
$As_2O_3 + 6H_2O = As_2O_5 + 4H_2O + 4H^+ + 4e$	-0,710
$As + H_2O = AsO^+ + 2H^+ + 3e$	-0,254
$4As + 6H_2O = As_4O_6 + 12H^+ + 12e$	-0,234
$2As + 9H_2O = As_2O_5 + 4H_2O + 10H^+ + 10e$	-0,428
$4As + 9H_2O = 2HAsO_2 + As_2O_5 + 16H^+ + 16e$	-0,360
$As + H_2O = HAsO_2 + 3H^+ + 3e$	-0,245
$HAsO_2 + 2H_2O = H_3AsO_4 + 2H^+ + 2e$	+0,599
$As + 4OH^- = AsO_2^- + 2H_2O + 3e$	+0,680
$AsO_2^- + 4OH^- = AsO_4^{3-} + 2H_2O + 2e$	+0,710
Сурьмяный электрод	
	E_0Sb
$2Sb + 3H_2O = Sb_2O_3 + 6H^+ + 6e$	-0,152
$Sb + H_2O = SbO^+ + 2H^+ + 3e$	-0,212
$Sb + 3OH^- = HSbO_2 + H_2O + 3e$	-0,590
$Sb + 4OH^- = SbO_2^- + 2H_2O + 3e$	-0,670
$Sb_2O_3 + 2OH^- = Sb_2O_4 + H_2O + 2e$	-0,041
$Sb_2O_3 + 4OH^- = Sb_2O_5 + 2H_2O + 4e$	+0,099
$2Sb + 6OH^- = Sb_2O_3 + 3H_2O + 6e$	+0,630
$Sb + 8OH^- = Sb_2O_4 + 4H_2O + 8e$	+0,490
$Sb + 2H_2O = SbOOH + 3H^+ + 3e$	-0,240
$4Sb + 8H_2O = 2HSbO_2 + Sb_2O_4 + 14H^+ + 14e$	-0,284
$4Sb + 9H_2O = 2HSbO_2 + Sb_2O_5 + 16H^+ + 16e$	-0,324
Висмутовый электрод	
	E_0Bi
$Bi + 2H_2O = BiOOH + 3H^+ + 3e$	-0,360
$Bi + H_2O = BiO^+ + 2H^+ + 3e$	-0,320
$Bi + 3OH^- = BiOOH + H_2O + 3e$	-0,467
$Bi + 2OH^- = BiO^+ + H_2O + 3e$	-0,240
$4Bi + 7H_2O = Bi_2O_3 + 2BiOOH + 12H^+ + 12e$	-0,382
$2Bi + H_2O + O_2 = Bi_2O_3 + 2H^+ + 2e$	+1,299
$2Bi + O_2 + 2OH^- = 2BiOOH + 2e$	+0,720
$Bi_2O_3 + H_2O = Bi_2O_4 + 2H^+ + 2e$	+0,348

Примечание. Величины ΔZ для расчетов стандартных потенциалов взяты по справочнику В. Латимера [7].

Наиболее характерна и наименее растворима для висмута трехокись [18], поэтому, очевидно, это соединение образуется во всех средах. Трехокись висмута легко гидратируется в водном растворе, образуя гидрат висмутита с весьма малой растворимостью. Схема химического процесса на висмутовом электроде должна быть одной для всех значений рН (от 2 до 12) буферных растворов и может быть выражена следующими уравнениями:



Значение стандартного потенциала для этого процесса равно $-0,384$. Течение реакции обратное.

Величина изменения потенциала висмутового электрода 0,050 на единицу рН (см. рисунок) совпадает с данными В. Швабе [16], А. Дискинсона и И. Роджа [19], но сильно отличается от величины (0,075), полученной Т. А. Кривенцовой и А. Я. Шаталовым [10].

В табл. 2 приведен ряд возможных электродных реакций для трех электродов в различных средах, а также величин E_0 , соответствующих этим реакциям. Наиболее вероятные электродные реакции и соответствующие им стандартные потенциалы указаны нами выше.

Оценка влияния температуры на показания металл-оксидных электродов (элементы подгруппы мышьяка) необходима для термодинамических расчетов тепловых эффектов электродных реакций, величины которых могут подтвердить правильность выбора химического процесса. Зависимость показаний мышьякового, сурьмяного и висмутового электродов от температуры раствора $\frac{\Delta E}{\Delta T}$ определялась в термостате при 20, 25 и 30°. Растворы перемешивались без аэрации.

Располагая величиной отношения $\frac{\Delta E}{\Delta T}$ и зная потенциал испытуемого электрода против нормального водородного электрода, можно по уравнению Гельмгольца — Гиббса вычислить тепловой эффект реакции.

Так как приращение энтальпии ΔH для молекулярного водорода и иона водорода принимается равным нулю [7, 11], можно рассчитанную величину ΔH относить к реакции, протекающей на испытуемом электроде.

Уравнение Гельмгольца — Гиббса для приращения изобарного потенциала имеет вид:

$$\Delta Z = \Delta H + T \left(\frac{\partial \Delta Z}{\partial T} \right) p,$$

где ΔH — изменение энтальпии;

T — абсолютная температура;

ΔZ — приращение изобарного потенциала.

Так как

$$\Delta Z = -23060nE_{\max},$$

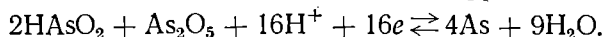
то

$$[6]. \quad \Delta H = -23060nE - T \frac{\Delta E}{\Delta T}$$

Сопоставление результатов расчетов ΔH по экспериментальным и теоретическим данным сделано только для наиболее вероятных реакций, которые могут протекать на электродах.

Так, например, расчет ΔH для реакции на мышьяковом электроде в водном растворе (кислая среда) производим следующим путем.

Химический процесс может быть выражен уравнением:



Величины $\Delta H_{\text{HAsO}_2} = -109000$ кал., $\Delta H_{\text{As}_2\text{O}_5} = -218600$ кал., $\Delta H_{\text{H}_2\text{O}} = -68370$ кал¹, откуда величина приращения энтальпии равна

$$\Delta H = -178730 \text{ кал.}$$

При расчете ΔH использованы данные табл. 3.

Таблица 3

T	E_{As} экспери- менталь- ный	E наломель- ный	E_{As} водород- ный	$0,0001983$ T_{pH}	$E_0 \text{ As}$	ΔE	$\frac{\Delta E}{\Delta T}$
293,2	0,078	0,249	0,171	0,194	0,365		
298,2	0,080	0,246	0,166	0,197	0,363	0,002	-0,0004
						0,002	-0,0004
303,2	0,083	0,243	0,160	0,201	0,361		

Здесь по уравнению Гельмгольца — Гиббса

$$\Delta H_{293,2} = 23060 \cdot 16 [0,365 - (-293,2 \cdot 0,0004)] = -177838 \text{ кал};$$

$$\Delta H_{298,2} = -177838 \text{ кал};$$

$$\Delta H_{303,2} = -177838 \text{ кал.}$$

Вычисленные величины хорошо согласуются со значением ΔH , полученным в результате расчета.

В табл. 4 приведены экспериментальные данные для мышьякового, сурьмяного и висмутового электродов. В сводной табл. 5 значение ΔH электродных реакций, протекающих на испытуемых электродах в буферных растворах (с различными значениями pH), сопоставлены со значениями ΔH предложенных реакций, вычисленных теоретически.

Близкое совпадение величины энтальпий, вычисленных теоретически и экспериментально, подтверждает правильность выбора реакции на мышьяковом, сурьмяном и висмутовом электродах.

Зависимость показаний испытуемых электродов от температуры следующая:

Мышьяковый электрод	$\frac{\Delta E}{\Delta T} = -0,0004;$
Сурьмяный электрод	$\frac{\Delta E}{\Delta T} = -0,0006;$
Висмутовый электрод	$\frac{\Delta E}{\Delta T} = -0,0002$

¹ По справочнику В. Латимера [7].

Таблица 4

Электрод	pH	T°	E экспериментальный	E каломельный	E водородный	0,000198 T pH	E ₀	Δ E	$\frac{\Delta E}{\Delta T}$	Δ H
Мышьяковый	3,34	293,2	0,078	0,249	0,171	0,194	0,365	-0,002	-0,0004	-147838
		298,2	0,080	0,246	0,166	0,197	0,363			
		303,2	0,083	0,243	0,160	0,201	0,361			
	10,4	293,2	0,455	0,249	-0,206	0,604	0,398	-0,002	-0,0004	-118759
		298,2	0,465	0,246	-0,219	0,615	0,366			
		303,2	0,474	0,243	-0,231	0,625	0,354			
Сурьянный	3,34	293,2	0,183	0,249	0,066	0,194	0,260	-0,003	-0,0006	-30162
		298,2	0,186	0,246	0,060	0,197	0,257			
		303,2	0,190	0,243	0,053	0,201	0,254			
	7,20	293,2	0,396	0,249	-0,147	0,418	0,271	-0,003	-0,0006	-143664
		298,2	0,404	0,246	-0,158	0,426	0,268			
		303,2	0,411	0,243	-0,168	0,433	0,265			
10,4	293,2	0,552	0,249	-0,303	0,604	0,301	-0,003	-0,0006	-175629	
	298,2	0,563	0,246	-0,317	0,615	0,298				
	303,2	0,573	0,243	-0,330	0,625	0,295				
Висмутовый	3,34	293,2	0,031	0,249	-0,218	0,412	0,412	-0,001	-0,0002	-130385
		298,2	0,032	0,246	0,214	0,197	0,411			
		303,2	0,034	0,243	0,209	0,201	0,410			
	10,40	293,2	0,415	0,249	-0,166	0,604	0,438	-0,001	-0,0002	-137529
		298,2	0,424	0,246	-0,178	0,615	0,437			
		303,2	0,432	0,243	-0,189	0,62	0,436			

Таблица 5

pH	ΔH для электродов					
	мышьякового		сурьянного		висмутового	
	экспериментальное	теоретическое	экспериментальное	теоретическое	экспериментальное	теоретическое
3,37	-177838	-178730	-30162	-27905	-130335	-134420
7,20	Не вычислялось		-143664	-135930	Не вычислялось	
10,40	-118759	-115030	-175629	-163200	-137529	-134420
	Пересчитанные на один эквивалент металла					
3,37	-11115	-11170	-10054	-9302	-10861	-11201
7,20	Не вычислялось		-10262	-9713	Не вычислялось	
10,40	-11876	-11503	-10926	-10204	-11461	-11201

Таким образом, изменение величин $\frac{\Delta E}{\Delta T}$ не является монотонным (при переходе от мышьяка к висмуту), что также относится к величинам ΔH , рассчитанным на эквивалент.

Отсутствие монотонности изменений величин ΔH , $\frac{\Delta E}{\Delta T}$ и потенциалов подтверждает результат наблюдений Е. В. Бирона [12], названный им вторичной периодичностью для элементов главных подгрупп групп VII, VI и V периодической системы элементов Д. И. Менделеева.

Выводы

На основании величин экспериментально полученных потенциалов, а также химических свойств элементов подгруппы мышьяка сделана попытка выяснения химических процессов, протекающих на металл-оксидных электродах (элементы подгруппы мышьяка) в водных растворах. В результате приведены электродные реакции (взаимодействие гидратной пленки на электроде с ионами водного раствора). Определено влияние температуры на показание мышьякового, сурьмяного и висмутового электродов и рассчитаны тепловые эффекты химических процессов, протекающих на этих электродах.

Полученные величины тепловых эффектов подтверждают правильность предложенных электродных реакций.

ЛИТЕРАТУРА

- Стрелков С. А. Автоматический контроль величин рН. Изд. ВСНИТО и ВНИТОЗ, 1940.
- Жуков И. И., Авсеевич Н. Г. Методика изготовления сурьмяного электрода. ЖОХ, 1931, № 1, 2.
- Жуков И. И., Гортиков А. Н. Применение сурьмяного электрода к дифференциальному титрованию. ЖРФХО, 1929, вып. 10.
- Жуков И. И., Болтунов Ю. А. К вопросу применимости сурьмяного электрода для определения рН. ЖОХ, 1932, т. II, № 4—5.
- Бриттон Х. Водородные ионы. Химтеоретиздат, 1936.
- Карапетьянец А. Химическая термодинамика. Госхимиздат, 1952.
- Латимер В. Окислительные состояния элементов и их потенциалы. Изд-во иностр. лит., 1954.
- Менделеев Д. И. Основы химии. Госхимиздат, 1947.
- Некрасов В. В. Курс неорганической химии. Госхимиздат, 1952.
- Кривенцова Т. А., Шаталов А. Я. Висмутовый электрод как индикаторный электрод. ЖФХ, 1953, № 10.
- Капустинский Л. А., Брицке Е. А. и др. Термические константы неорганических веществ. Изд. АН СССР, 1949.
- Бирон Е. В. Явление вторичной периодичности. ЖРФХО, 1915, т. 47, стр. 964.
- Kolthoff I. and Hartong B. Rec. trav. Chem. Soc. 1925, T. 44, S. 29.
- Wokkad I. J. Chem. Soc. London, 1950, October.
- Wuff P., Kordazki W., Erenbug F. Z. Elektrochem, 1935, Nr. 76.
- Schvabe W. Z. Elektrochem, 1945, Februar.
- Schumann W. Journ. Amer. Chem. Soc., 1924, T. 46, S. 52.
- Mellor I. Compr. treatseon inorganic and teoretial, 1947.
- Diskinson A. and Rodge I. Journ. Chem. Soc. 1948, S. 752.