

**В.Ф.Козин, А.В.Близнюк****ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ТИТАНА**

Приведены результаты исследований восстановления титана из его комплексных соединений. Установлено, что на металлах с большим перенапряжением после выделения титана и получения сплошного покрытия толщиной 2–5 мкм осаждение прекращается и начинается выделение водорода. Предложен механизм перезарядки ионов  $Ti^{4+}$  и  $Ti^{3+}$  при протекании электродных процессов. Выделение титана на различных катодах Cd, Tl, In, Sn, Bi, Sb, Fe зависит от перенапряжения водорода и потенциала нулевого заряда.

**Ключевые слова:** электровосстановление титана, кинетика, механизм реакции, вольтамперометрия.

**ВВЕДЕНИЕ.** Благодаря уникальным физико-химическим свойствам — высокой температуре плавления и теплопроводности, относительно малой плотности, небольшому поперечному сечению захвата тепловых нейтронов, титан, сплавы и соединения высокой чистоты на его основе получили широкое применение в различных областях науки и техники [1–5]. В этой связи разработка новых методов получения титана, покрытий на его основе и синтеза соединений является важной и актуальной не только научной, но и прикладной проблемой [6–9].

В настоящее время наиболее распространенным промышленным методом получения титана является металлургическое восстановление его соединений [10–14]. Известные методы довольно трудоемки и характеризуются высоким удельным расходом энергии и материалов.

Получение титана электролизом водных растворов его солей давно привлекает внимание многих ученых. Авторы работы [15] при электролизе концентрированного раствора сернокислого титана обнаружили восстановление  $Ti^{IV}$  до  $Ti^{III}$ , однако металлический титан не получили. Последующие работы [16] по электролизу водных растворов солей титана также не увенчались успехом, вследствие того, что титан имеет высокий электроотрицательный потенциал и низкое перенапряжение выделения водорода, а также обладает способностью поглощать водород в больших количествах. Так, при температуре 20 °С 1 г-атом металлического титана способен поглотить 2 г-атома водорода [17, 18].

Стандартный потенциал системы  $Ti^0/Ti^{4+}$ ,

вычисленный по термодинамическим данным [19, 20], равен –1.9 В, окислительно-восстановительный потенциал  $Ti^{3+}/Ti^{4+}$  по отношению к нормальному водородному электроду — –0.04 В. Ионы  $Ti^{3+}$  являются сильными восстановителями и при определенных условиях могут вытеснять водород из кислых растворов. Окислительно-восстановительный потенциал Red/Ox пары  $Ti^{2+}/Ti^{3+}$  равен –0.37, а  $Ti^{2+}/Ti^{4+}$  — –0.30 В.

В данной работе приведены результаты исследований электрохимического восстановления растворов комплексных соединений титана (хлорид фтортитаната калия, а также дисульфатотитановой кислоты) на электродах с разным перенапряжением выделения водорода и потенциалом нулевого заряда.

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.** Методом вольтамперометрии изучены электродные процессы при восстановлении растворов, содержащих хлорид и фтортитанат калия, а также дисульфатотитановой кислоты. Эксперименты проводили в термостатируемой герметической трехэлектродной электрохимической ячейке с разделенными катодным и анодным пространствами. Для устранения проникновения кислорода в ячейку использовали жидкий галлий-индиевый затвор с температурой плавления 16 °С. Катодное пространство и электролит очищали от растворенного в электролите кислорода продуванием высококислотного аргона в течение 30 мин. Электролит интенсивно перемешивали с помощью магнитной мешалки. Потенциал электрода измеряли относительно хлорсеребряного электрода сравне-

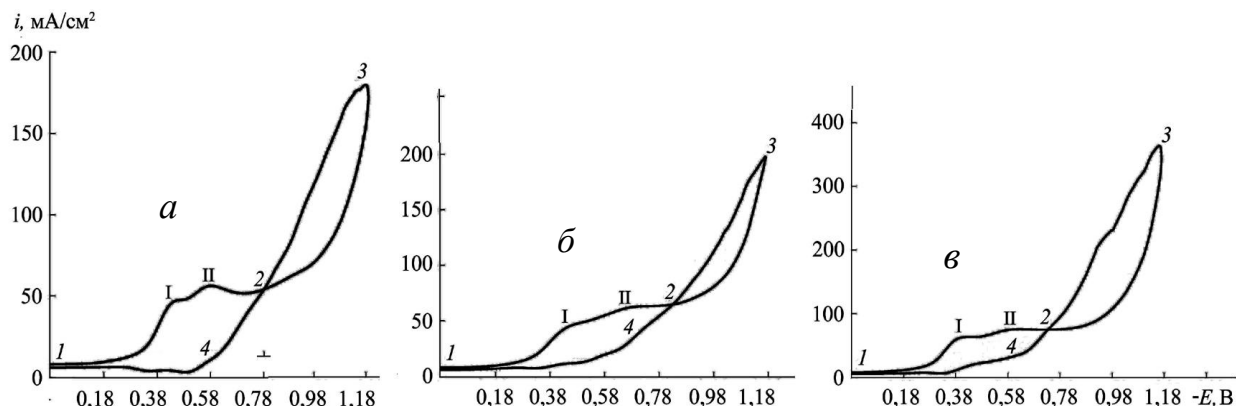


Рис. 1. Циклические вольт-амперные кривые выделения титана на медном электроде из водного электролита 1 моль/л  $K_2TiF_6$  при температуре: а — 25, б — 40, в — 55 °С (1,2,3 — прямой; 3,2,4,1 — обратный ход).

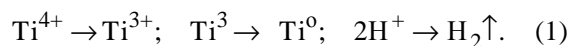
ния ЭВЛ-1М 3.1 в насыщенном растворе КСl. Для устранения экранирования к поверхности исследуемого электрода подвели капилляр Лuggина. Вольт-амперные исследования осуществляли на потенциостате IPC-PRO (максимальный выходной ток 1 А, диапазон регулируемых потенциалов электрода  $\pm 4$  В). Скорость развертки потенциала составляла 5 мВ/с. Рабочими электродами служили пластины металлов Cd, Tl, In, Sn, Bi, Sb, нержавеющая сталь X18H10T с площадью  $1\text{ см}^2$ , а вспомогательным электродом — платиновая сетка площадью  $10\text{ см}^2$ . Температуру в ячейке поддерживали постоянной с помощью водяного термостата U-3 с точностью  $\pm 0.5\text{ }^\circ\text{C}$ .

Установлено, что из растворов соединений четырехвалентного титана металл на катоде не выделяется, а образуются соединения с низкой степенью окисления. Практически весь ток расходуется на выделение водорода и восстановление четырехвалентного титана до трехвалентного. Тригалогениды титана неустойчивы к действию воды и подвергаются гидролизу. Существуют фтористые соединения титана следующего состава:  $TiF$ ,  $TiF_2$ ,  $TiF_3$ ,  $TiF_4$  [14]. Фториды и хлориды титана с галогенидами щелочных металлов образуют двойные соли:  $K_3TiF_6$  — при взаимодействии  $TiF_3$  с  $KF$ ;  $[TiF_n(H_2O)_{6-n}]^{3-n}$  — в растворе плавиковой кислоты;  $[TiCl_4]^-$  и  $[TiCl_6]^{3-}$  — в присутствии хлоридов щелочных металлов. С увеличением валентности титана доля ковалентной связи в его соединениях возрастает. В водных растворах титан существует в виде аквакомплекса  $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$  и ионов  $Ti^{3+}$ ,  $TiOHCl^{2+}$ .

В сульфатных растворах титан образует соединения с валентностью 3 и 4 [14]. Неустойчи-

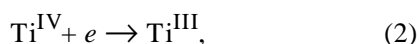
вость сульфата двухвалентного титана в сернокислых растворах объясняется высоким значением нормального окислительно-восстановительного потенциала  $Ti^{2+}/Ti^{3+} = -0.376\text{ В}$ . Ионы двухвалентного титана в сернокислых растворах легко окисляются ионами водорода и не могут накапливаться в значительной концентрации. Сульфат четырехвалентного титана под действием воды гидролизуется с образованием основных солей.

Выход титана по току находили двумя методами: газометрическим по количеству выделявшегося водорода и весовым. При весовом методе количество титана определяли анализом раствора, полученного после снятия осадка с катода. Обнаружено, что в процессе электролиза выход по току падает, независимо от материала катода, примерно с 0.60 до 0.03 % в течение 10–30 мин. Материал катода оказывает влияние только в первоначальный момент электролиза. После того как катод полностью покрывается титаном, выделяется только водород, что объясняется очень низким перенапряжением водорода на титане [21]. Толщина получаемого покрытия чистого металлического титана составляет 2–5 мкм. Определение выходов по току проводили в Н-образной ячейке с разделением катодного и анодного пространств пористой стеклянной диафрагмой. При осаждении титана ток расходовался на реакции:

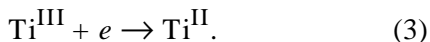


Циклические вольт-амперные кривые, полученные в электролите, содержащем соли  $K_2TiF_6$ , представлены на рис. 1. Они характеризуются дву-

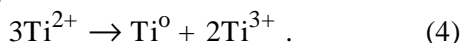
ма пиками электровосстановления титана (I, II): первый — при потенциале  $-0.38$  В отвечает процессу восстановления ионов  $Ti^{IV}$  (в виде  $TiF_6^{2-}$ ):



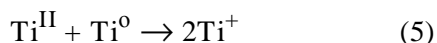
второй — восстановлению  $Ti^{III}$  до ионов  $Ti^{II}$ , соответствует потенциалу  $-0.58$  В и описывается реакцией:



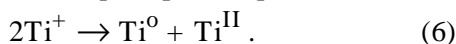
Соединения титана  $Ti^{II}$  крайне неустойчивы в водных растворах, поскольку окисляются или распадаются по реакции диспропорционирования с образованием металлического титана и трихлорида титана:



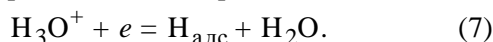
Образование ионов  $Ti^+$  возможно в приэлектродном слое с металлическим титаном по реакции:



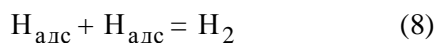
с последующим диспропорционированием  $Ti^+$ :



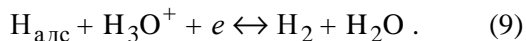
Наблюдаемая восходящая волна в области потенциалов от  $-0.58$  до  $-0.68$  В объясняется перезарядкой ионов титана в приэлектродном слое по реакции  $TiF_6^{2-} + e = TiF_6^{3-}$  прямого хода поляризационной кривой. Выделение водорода из водных электролитов фтортитанатных комплексов на медном электроде протекает в области потенциалов  $-0.78$ — $-1.18$  В. Выделение и ионизация водорода включает основную стадию — превращение иона гидроксония в адсорбированный атом водорода (реакция Фольмера):



Молекулы водорода могут образовываться также из адсорбированных атомов по реакции рекомбинации (реакция Тафеля):



и электрохимической десорбции атома водорода в результате взаимодействия с ионом гидроксония и электроном (реакция Гейровского):



Скорость этих реакций зависит от адсорбции водородного атома, которая определяется материалом электрода. Как видно из рис. 1, между поляризационными кривыми прямого и обратного хода, полученными на электроде в обла-

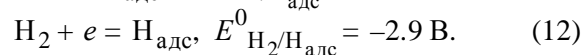
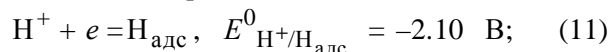
сти потенциалов  $-0.78$ — $-1.18$  В при всех приведенных температурах, наблюдается значительный гистерезис, что свидетельствует о протекании побочных процессов на поверхности электрода и изменении механизма реакции выделения водорода, что приводит к активации поверхности электрода. Потенциалы поляризационных кривых обратного хода положительнее потенциалов прямого хода. Следовательно, катодное выделение водорода на титане и поглощение им водорода повышает его активность в данном электродном процессе, что связано с внедрением водорода в кристаллическую решетку титана и наводороживанием его с образованием интерметаллического соединения  $TiH_x$ . Наблюдаемый гистерезис на участке (2, 3), который характеризует обратный ход поляризационных кривых, располагается над кривыми прямого хода, то есть сдвинут в положительную сторону.

Атомарный водород, образующийся по реакции



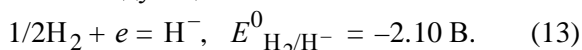
обладает высокой реакционной способностью. Он может преобразовываться в хемосорбированный водород на поверхности электрода  $Ti(H)_{хем}$ . Теплота образования гидрида титана —  $18.0$  ккал/г-атом водорода, что превосходит теплоту образования гидрида натрия. Так, в работе [22], на основании теоретических кинетических уравнений, описывающих кинетику процесса выделения водорода, было показано, что основным параметром, определяющим каталитическую активность металла, является энергия хемосорбции водорода на данном металле. Для переходных металлов энергии хемосорбции водорода ( $E$ ) для  $Ti$  —  $2.90$ ,  $Zr$  —  $3.21$ ,  $Nb$  —  $3.10$  эВ.

Реакции выделения водорода и гидрообразования занимают одно из центральных мест в электрохимии и являются объектами всесторонних исследований [23]. Приведенные стандартные электродные потенциалы полуреакций свидетельствуют о потенциальной вероятности протекания химических и электрохимических реакций на катоде из титана:

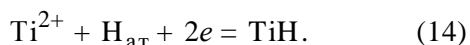


Появление реакционного атомарного водорода на поверхности катода обуславливает вы-

сокую вероятность образования гидридов титана, так как стандартный потенциал полуреакции имеет следующее значение:



Соединения водорода, в которых он присутствует как отрицательно заряженный гидрид-ион, обладают большой восстановительной способностью. Поэтому при электролизе водных растворов водород проникает в титан преимущественно в виде протонов и со временем превращается в гидрид-ион. При катодной поляризации наряду с выделением монослоя титана на поверхности электрода протекают полуреакции (11), (12), приводящие к образованию гидроксида титана:



Исходя из стандартных электродных потенциалов (14),  $E^0_{\text{H}^+/\text{H}_{\text{ад}}} = -2,10 \text{ В}$  и  $E^0_{\text{Ti}^{2+}/\text{Ti}_0} = -1,75 \text{ В}$  (отн.н.э) [7], можно рассчитать константу равновесия ( $K_p$ ) реакции (14) следующим образом:

$$\lg K_p = 2.303RT/nF(E^0_{\text{Ti}^{2+}/\text{Ti}_0} - E^0_{\text{H}^+/\text{H}_{\text{ад}}}), \quad (15)$$

и она составляет  $1.35 \cdot 10^2$ . Равновесие реакции (14) в результате взаимодействия атомарного водорода при катодной поляризации сдвигается в сторону образования  $\text{TiH}_{1.72}$ . Поэтому в процессе электроосаждения титана на медном катоде в водных растворах параллельно с выделением водорода выделяется гидрид титана. Термические константы  $\text{TiH}_{1.72}$  составляют  $\Delta H^0_{f0} = -27.512$ ,  $\Delta H^0_{f298} = -29.2$ ,  $\Delta G^0_{f298} = -21.18$ ,  $D_0 = 228.75 \text{ ккал/моль}$ ;  $H^0_{298} - H_0 = -1195.2 \text{ кал/моль}$ ;  $S^0_{298} = 7.24$ ,  $S^0_{p298} = 7.30 \text{ кал/моль-град}$  [24].

Успешное решение прикладных задач невозможно без детального изучения кинетики и механизма процессов, протекающих на исследуемых электродах. Кинетику реакции электрохимического выделения титана изучали в зависимости от плотности тока и материала катода. Электрохимическое выделение титана на катодах из различных по природе металлов обусловлено деполаризацией материала катода и образованием сложных координационных соединений в приэлектродном слое, включая промежуточные соединения, которые облегчают образование интерметаллических соединений на поверхности электрода. На рис. 2 приведены выходы по току титана в зависимости от времени электролиза на катодах из различных мате-

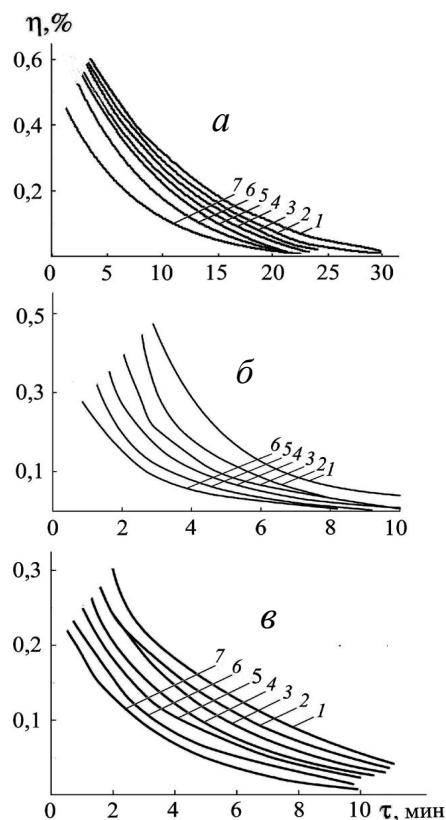


Рис. 2. Изменение выхода по току титана в зависимости от времени электролиза на катоде из различных материалов: 1 — Cd; 2 — Ti; 3 — In; 4 — Sn; 5 — Bi; 6 — Sb; 7 — Fe<sub>нерж</sub> при  $t = 50 \text{ }^\circ\text{C}$  и  $D_k = 150 \text{ мА/см}^2$ ; при концентрации 1 моль/л фторотитаната калия (а), хлоротитаната натрия (б), дисульфатотитановой кислоты (в).

риалов и в разных электролитах.

Проведенные нами исследования показали, что электрохимическое выделение титана зависит главным образом от материала катода. На электроде из титана выделяется лишь водород. Осадки титана были получены только на катодах из других металлов — сурьмы, индия, теллура, висмута, олова, кадмия. Толщина этих осадков не превышала 2—5 мкм, так как вскоре после начала выделения титана и сплошного покрытия им электрода начинается выделение водорода. Как видно из рис. 2, при различных составах электролитов наблюдается одна и та же зависимость: выход металла по току на кадмии несколько больше, чем на таллии, на таллии больше, чем на индии, а на индии больше, чем на олове. Подобное повышение выхода по току наблюдается для таких металлов, как висмут, сурьма, же-

лезо. Однако материал катода влияет на выход по току только в начале электролиза, пока поверхность катода не покрылась слоем металлического титана, после чего во всех случаях выделяется только один водород, что и наблюдается в эксперименте. Так, в электролитах фтортитаната калия по истечении 20–30 мин выход титана по току приближается к нулю. В электролите хлортитаната натрия (рис. 2, б) выход титана на протяжении 8–10 мин приближается к нулю. В электролите дисульфатотитановой кислоты (рис. 2, в) поверхность электродов покрывается титаном за 6–9 мин, что приводит к дальнейшему выделению водорода. Отсутствие выделения титана на катоде из титана и прекращение выделения его после осаждения пленки небольшой толщины на катоде из других металлов обусловлено высоким катодным потенциалом восстановления ионов при очень низком перенапряжении водорода.

Для объяснения полученных результатов выхода по току титана мы использовали экспериментальный материал, накопленный исследователями к настоящему времени. Так, фундаментальная электрохимическая величина плотность тока обмена как функция работы выхода электрона и теплоты адсорбции атомарного водорода рассмотрена в работах [25–28]. Авторами [25] дана физическая интерпретация этих зависимостей в рамках представления о наличии взаимосвязи между электрокаталитической активностью металлов и энергией специфического взаимодействия между атомами металла и атомами адсорбированного водорода, что теоретически обосновано в работе [26]. Корреляция между электрокаталитической активностью и энергией связи М–Н выполняется для всех исследованных металлов. Параболическая зависимость кривой, описывающей эту корреляцию, соответствует теоретическим и практическим выводам [26]. Экспериментальному изучению электрокатализа выделения водорода на различных металлах посвящено большое количество работ [26, 27]. На рис. 3, а представлена экспериментальная корреляция между величинами  $\lg i_0$  — работа выхода электрона  $\Phi$  для всех исследуемых металлов. Согласно авторам [28], наличие такой корреляции является следствием зависимости энергии связи М–Н от работы выхода электрона из металла. Действительно, при протекании ре-

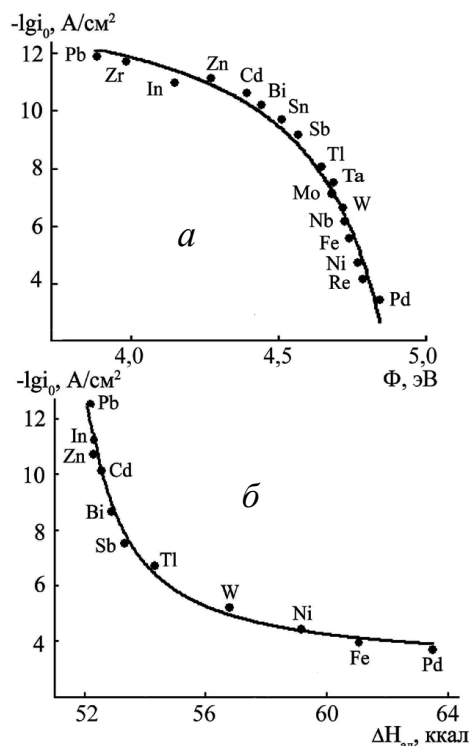


Рис. 3. Зависимость плотности тока обмена  $lg i_0$  реакции выделения водорода: от работы выхода электрона  $\Phi$  (а) и от теплоты адсорбции атомарного водорода  $\Delta H_{ад}$  (б).

акций в отсутствие адсорбционных промежуточных соединений типа М–Н в случае окислительно-восстановительных электрохимических реакций экспериментально наблюдаемая электрокаталитическая активность металлов не зависит от работы выхода электрона. Как видно из рис. 3, а, на параболической нисходящей кривой при малых значениях  $\Phi$  расположены металлы с низкими значениями энергии М–Н связи: Pb, In, Zn, Cd, Bi, Sn. Для таких металлов лимитирующей стадией реакции выделения водорода является стадия его начального разряда. Ветвь  $lg i_0$ ,  $\Phi$ -кривой, соответствующая большим значениям  $\Phi$ , описывает металлы, хорошо адсорбирующие водород: Nb, Fe, Ni, Re, Pt, Pd. Для таких металлов скорость процесса выделения водорода лимитируется скоростью рекомбинации пар атом–атом или радикал–ион–атом. На рис. 3, б приведена зависимость плотности тока обмена от теплоты адсорбции атомарного водорода  $\Delta H_{ад}$  по данным [27, 28]. Эта зависимость описана нисходящей кривой. Возрастание электроактивности с ростом  $\Delta H_{ад}$  объединяет

металлы, для которых реакция выделения водорода протекает по механизму начального разряда. Сюда относятся такие металлы, как Pb, In, Zn, Cd, Al, Cu. Каталитические металлы, для которых характерен десорбционный механизм выделения водорода и уменьшение активности с ростом  $\Delta H_{ад}$ , располагаются в следующем ряду: Pt, Pd, Fe, Ni, W.

Предварительные исследования показали, что выходы по току титана в значительной степени зависят от материала катода. Так, важнейшей кинетической характеристикой, которая однозначно предсказывает протекание того или иного химического процесса в техническом электролизе, является перенапряжение водорода. Высокое перенапряжение выполняет положительную роль, уменьшая количество электричества, расходуемого на побочные реакции восстановления водорода, сопутствующие основной реакции. Поскольку равновесный потенциал полуреакции  $Ti^{2+}/Ti^{3+}$  равен  $-0.37$  В, разряд титана возможен только вследствие высокого перенапряжения восстановления ионов водорода на катодах. На рис. 4, а приведена зависимость выхода по току титана от величины перенапряжения водорода на различных материалах катода. Выход по току титана возрастает от значения перенапряжения водорода от 0.43 на Fe до 0.63 % на Cd. Представляло интерес изучить выход титана в зависимости от потенциала нулевого заряда (ПНЗ). ПНЗ — важнейший показатель, характеризующий строение и свойства заряженных межфазных границ, а также структуру двойного электрического слоя, который отражается на характере данного процесса. На рис. 4, б приведена зависимость выделения титана на катоде от значения ПНЗ для металлов Cd, Tl, In, Sn, Bi, Sb, Fe. Видно, что с уменьшением потенциала нулевого заряда выход по току возрастает для катодов из Fe, Sb, Bi, Sn, In, Tl, Cd с 0.45 на Fe (нержавеющей стали) до 0.61 % на Cd.

**ВЫВОДЫ.** Определены закономерности электрохимического восстановления комплексных соединений титана. На металлах с большим перенапряжением водорода после выделения титана и получения сплошного покрытия толщиной 2–5 мкм осаждение прекращается и начинается выделение водорода. Предложен механизм перезарядки ионов  $Ti^{4+}$  и  $Ti^{3+}$  при протекании электродных процессов. Показана зависимость

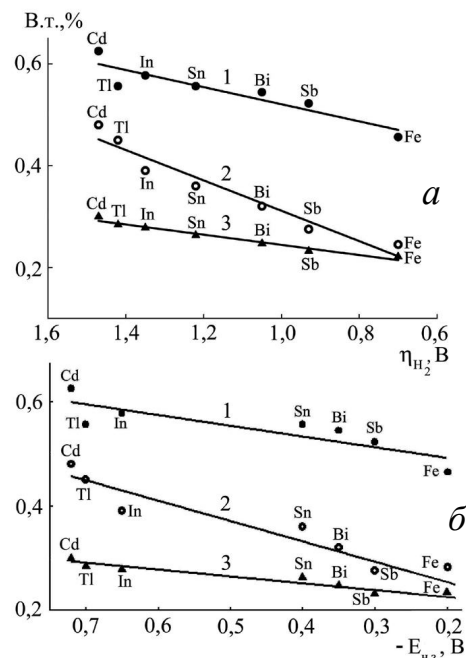


Рис. 4. Зависимость выхода титана по току от значений: перенапряжения водорода на электродах из различных материалов (а); потенциала нулевого заряда (б) при концентрации электролитов 1 моль/л: фторотитаната калия (1), хлоротитаната натрия (2), дисульфатотитановой кислоты (3).

выделения титана на различных по природе катодных материалах Cd, Tl, In, Sn, Bi, Fe от перенапряжения водорода и потенциала нулевого заряда.

**РЕЗЮМЕ.** Визначено закономірності електрохімічного відновлення комплексних сполук титану. На металах з великим перенапруженням водню після виділення титану та отримання суцільного покриття товщиною 2–5 мкм осадження припиняється і починається виділення водню. Запропоновано механізм перезарядки іонів  $Ti^{4+}$  і  $Ti^{3+}$  при протіканні електродних процесів. Показано залежність виділення титану на різних за природою катодних матеріалах Cd, Tl, In, Sn, Bi, Sb, Fe від перенапруги водню і потенціалу нульового заряду.

**Ключові слова:** електровідновлення титану, кінетика, механізм реакції, вольтамперометрія.

**SUMMARY.** The laws governing the electroreduction of titanium complexes have been established. On metals with high hydrogen overpotential, deposition ceases and hydrogen evolution begins after titanium deposition and the formation of a sound coating 2–5 μm in

thickness. A mechanism of  $Ti^{4+}$  and  $Ti^{3+}$  ion charge exchange during electrode processes is proposed. The dependence of titanium deposition on cathodic materials: Cd, Tl, In, Sn, Bi, Sb, Fe, which differ in nature, on hydrogen overpotential and zero-charge potential is shown.

**Keywords:** electroreduction of titanium, kinetics, reaction mechanism, voltammetry.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Седнеева Т.А., Локишин Э.Т., Беляевский А.Т. // Неорган. материалы. -2008. -**44**, № 7. -С. 830—840.
2. Петрий О.А. // Успехи химии. -2015. -**84**, № 2. -С. 159—193.
3. Седнеева Т.А., Локишин Э.Т., Беликов М.Л. // Неорган. материалы. -2011. -**47**, № 11. -С. 1323—1332.
4. Wang S., Hsu Y.F. Lee R.I. // Appl. Sur. Sci. -2004. -**229**. -P. 140—147.
5. Yi T.F., Shu J., Zhu Y.R. // Electrochim. Acta. -2009. -**54**, № 5. -P. 7464—7470.
6. Delahey G., Cog B., Ensugue E. // Catal. Lett. -1996. -**39**, № 1—2. -P. 105—119.
7. Ikononov J., Stoychev D., Marinova Ts. // Appl. Sur. Sci. -2000. -**161**, № 1. -P. 94—910.
8. Reddy M.V., Subba Rao G.V., Chowdari B.V. // Chem. Rev. -2013. -**113**. -P. 5364—5457.
9. Wang G.J., Gao J., Fu L.J. // J. Power Sourc. -2007. -**174**. -P. 1109—1112.
10. Основы металлургии / Под ред. А.И.Беляева, А.К. Грейвера. -М.: Гос. науч.-техн. изд-во лит. по черной и цветной металлургии, 1963. -Т. 3.
11. Логинов Н.А., Смирнов М.В. Тр. Ин-та электрохимии УФАН СССР. -1962. -**3**. -С. 17—25.
12. Логинов Н.А., Смирнов М.В. // Там же. -1963. -**4**. -С. 3—27.
13. Стрелец Х.Л., Сергеев В.В., Форсблом В.И. Тр. ВАМИ № 42. -М.: Металлургиздат, 1958. -С. 87—99.
14. Горощенко Я.Г. Химия титана. -Киев: Наук. думка, 1970.
15. Straumanis M., Shim S.T., Schleicher A.W. // J. Phys. Chem. -1955. -**59**, № 3. -P. 317—320.
16. Tajima S., Fujiwara N., Mori T. // J. Electrochem. Soc. Japan. -1956. -**24**, № 5. -P. 212—219.
17. Колотыркин Я.М., Петров П.С. // Жур. физ. химии. -1957. -**31**, № 3. -С. 659—671.
18. Реми Г. Курс неорганической химии. -М.: Мир. 1974. -Т. 2.
19. Справочник по электрохимии / Под ред. А.М. Сухотина. -Л.: Химия, 1981.
20. Milazzo G., Caroli S. Tables of standard electrode potentials. -New York: John Wiley and Sons, 1978.
21. Хейфец В.Л., Красиков В.С., Ротинян А.Л. // Электрохимия. -1970. -**5**, № 7. -С. 916—924.
22. Коровин Н.В. // Там же. -1991. -**27**, № 12. -С. 1629—1634. .
23. Догондзе Р.Р., Кузнецов А.М. // Итоги науки. Кинетика и катализ. -М.: ВИНТИ, 1978. -**5**. -С. 24—52.
24. Термические константы веществ в 4 т. / Под ред. В.П.Глушко. -М.: Химия, 1970.
25. Kita H. // J. Electrochem. Soc. -1966. -**113**, № 11. -P. 1095—1111.
26. Vijn A.K. // Ibid. -1966. -**118**, № 2. -P. 263—264.
27. Parsons R. // Trans. Farad. Soc. -1958. -**54**, № 4. -P. 1053—1059.
28. Gerischer H. // Bull. Soc. Chim. Beld. -1958. -**67**, № 3. -P. 506—509.

Институт общей и неорганической химии  
им. В.И.Вернадского НАН Украины, Киев

Поступила 04.11.2015