

АКТИВНЫЙ ГЛАДКИЙ ЖЕЛЕЗНЫЙ ЭЛЕКТРОД

Б. Кабанов и Д. Лейкис

В ряде работ школы А. Н. Фрумкина, в особенности в работах Б. В. Эрнстера, в последнее время была разработана методика, которая позволяет детально изучать строение поверхности металла и природу электрохимических процессов, протекающих на металлической поверхности.

Поведение железного электрода в щелочных растворах до сих пор изучено недостаточно, хотя практическая и теоретическая важность всестороннего изучения железа очевидна. С точки зрения теоретической электрохимии интерес изучения железного электрода, в частности, заключается в том, что железо является типичным представителем группы металлов с переменной валентностью, легко пассивирующихся, но все таки в определенных условиях способных быть активными, т. е. способных к фазовым превращениям, протекающим с достаточной скоростью. Электрохимическое поведение таких металлов отличается сложностью.

Железный электрод в щелочных растворах при комнатных температурах можно получать в активном состоянии прессованием железного порошка, восстановленного в атмосфере водорода. Такой «порошковый» электрод используется на практике в щелочных аккумуляторах. Ферстер [1] и другие изучали порошковый железный электрод и высказали предположение о природе электрохимических процессов, протекающих на таком электроде. На этих высказываниях мы остановимся ниже.

Судя по литературным данным, гладкий железный электрод в щелочных растворах в активном состоянии до сих пор получать не удавалось. Красса [2] утверждает, что при комнатной температуре, даже в сравнительно концентрированных растворах щелочи (20%), гладкое железо остается пассивным, несмотря на предварительное катодное активирование, и только формирование, т. е. образование губки на поверхности электрода, делает его активным.

Природа пассивности металлов группы железа до сих пор однозначно не установлена. Из многочисленных теорий пассивности, предложенных в разное время, наиболее распространенной является теория Фарадея, согласно которой пассивность обусловлена образованием на поверхности металла защитной пленки из оксида или оксидоподобного соединения металла.

Кинетика и механизм образования окисных пленок на металле под действием воздуха изучены достаточно полно (подробнее об этом см. статью Р. Х. Бурштейн). Доказана также кристаллическая природа пленок и определена их толщина при различных условиях. Остается, однако, неясным механизм пассивирующего действия этих пленок в случае погружения металла в раствор. Так же остается неясным механизм пассивации свободного от оксидов металла при анодной поляризации.

Ряд исследователей, например Мюллер [3], полагал, что защитное действие окисной пленки обусловлено ее омическим сопротивлением. Кистяковский [4] справедливо указал, что сопротивление оксидов железа относительно столь мало, что не может объяснить пассивность железа.

Значительно более сложным является вопрос о механизме анодной пассивации железа, свободного от оксидов, образующихся на воздухе.

Эршлер [5] показал, что в случае анадного растворения платины пассивность обусловлена замедлением процесса ионизации металла, в присутствии ионов хлора, происходящим из-за хемisorбции кислорода. На поверхности платины тормозящее действие кислорода проявляется уже при адсорбции весьма малых количеств его, далеко не достаточных для образования даже мономолекулярного слоя. Вероятно, пассивность вызывается в этом случае изменением строения двойного электрического слоя при адсорбции кислорода. Можно было ожидать, что и металлы группы железа могут вести себя аналогично.

Мы поставили себе задачей выяснить причины, мешавшие получению гладкого железного электрода в активном состоянии, получить активный железный электрод и исследовать его поведение и механизм его пассивации.

Методика исследования*

Исследование гладкого электрода имеет некоторые преимущества перед исследованием губчатого благодаря большей доступности поверхности. Однако работа с гладким железным электродом сопряжена с известными трудностями, связанными, во-первых, с легкой пассивируемостью железа, и, во-вторых, с деполяризационными явлениями, легко возникающими при тех малых плотностях тока (10^{-6} — 10^{-7} А/см²), при которых приходится работать вследствие высокого перенапряжения и малой емкости ряда процессов, идущих на железном электроде. Для того чтобы можно было пренебречь деполяризацией, большинство работ с гладкими электродами производилось при больших плотностях тока (например, Майли и Эванс [6], подробнее см. нашу следующую статью, посвященную пассивному железу). Однако при работе с большими плотностями тока точность исследования тонких пленок и медленно идущих процессов оказывается недостаточной.

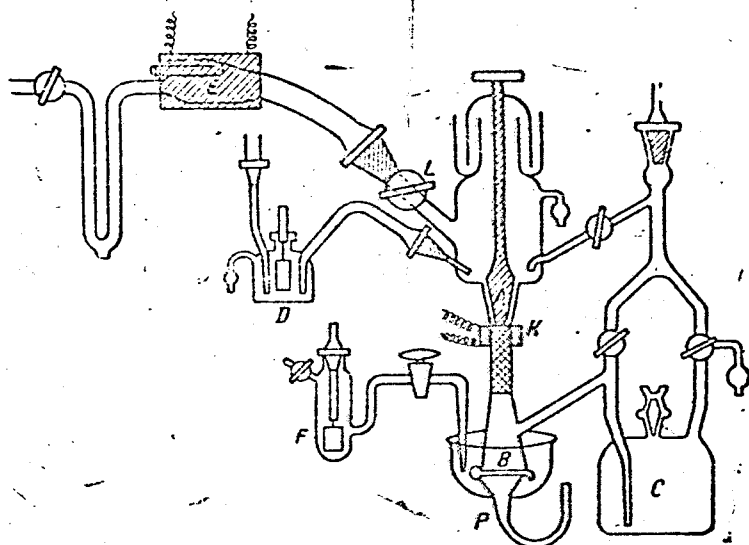


Рис. 1. Сосуд для поляризации

Мы применили прибор, изображенный на схеме (рис. 1). В основу устройства сосуда для поляризации положен принцип, предложенный Эршлером [7]: электрод заполняет почти весь сосуд, так что объем раствора оказывается весьма малым — около 0,02 см³, при поверхности электрода, равной 3,5 см². Таким образом, отношение

* В начальной стадии работы принимали участие студенты О. Дерягина и А. Стеценко.

объема раствора к величине поверхности электрода оказывается примерно таким же, как при обычных измерениях с губчатыми электродами, благодаря чему и на гладком электроде удается избежать явлений деполаризации при малых плотностях тока.

Электрод в виде цилиндрика диаметром около 5 мм и высотой около 20 мм помещается между двумя шлифами *A* и *B* (рис. 1). Эти шлифы, как и все остальные, не смазываются и должны быть хорошо приточены, так чтобы не происходило перетекания раствора из верхнего сосуда через ячейку в нижний сосуд; как показывает простой расчет, перетекание насыщенного водородом раствора со скоростью $0,01 \text{ см}^3/\text{час}$ достаточно, чтобы поддержать анодный ток деполаризации силой 10^{-7} А/см^2 .

Ток подводится к электроду через платиновую проволоку *P*, впаянную в нижний шлиф *B*. Поляризация осуществляется через нижний шлиф при помощи вспомогательного платинового электрода *F*.

Раствор, в котором производятся измерения, может быть предварительно насыщен водородом или азотом в сосуде *C*, после чего передавливается по капиллярной трубке в измерительную часть прибора. При этом верхний шлиф слегка приподнимается, а нижний поворачивается так, чтобы электролит мог течь вверх по цапине, нанесенной на верхней части шлифа *B*.

К прибору присоединена на шлифе кварцевая печь *E*, в которой поверхность электрода может быть восстановлена в токе водорода при $600-900^\circ$. После охлаждения печи кран закрывается, печь поворачивается на шлифе, кран *L* и шлиф *A* открываются, и образец, не приходя в соприкосновение с воздухом, проскальзывает в измерительную часть прибора.

Для удаления образующихся на электроде при поляризации пузырьков газа верхний шлиф приподнимается и электрод приводится в движение при помощи электромагнита *K*. Электродом сравнения служит водородный электрод в таком же растворе *D*.

Растворы едкого натра приготавливались действием воды (дважды перегнанной) на амальгаму натрия, получаемую электролизом чистой щелочи.

Железный электрод подготавливался следующим образом:

Цилиндрик из спектроскопически чистого железа марки фирмы Хильгер (с паспортом) шлифовался порошком толченого стекла (фракция, не оседающая в воде в течение 7 мин.), далее железо в течение 1 мин. кипятилось в 10%-ном едком натре для обезжиривания, в течение 10 сек. травилось в 5%-ной серной кислоте, быстро промывалось водой и сушилось на фильтре. Затем железо прокаливалось при $700-900^\circ$ в токе электролитического водорода, очищенного, как обычно, и высушенного пропусканием через жидкий воздух.

Подготовленное таким образом железо переносилось без соприкосновения с воздухом в поляризационную часть прибора, содержащую насыщенный водородом 2 *N* раствор едкого натра, и тогда же начиналась анодная поляризация при постоянной плотности тока.

Результаты опытов

Полученные поляризационные кривые имеют форму, изображенную на рис. 2.

Потенциал при постоянной плотности тока ($2,4 \cdot 10^{-5} \text{ А/см}^2$) возрастает с двумя длительными задержками при потенциалах $+0,04$ и $+0,28 \text{ В}$

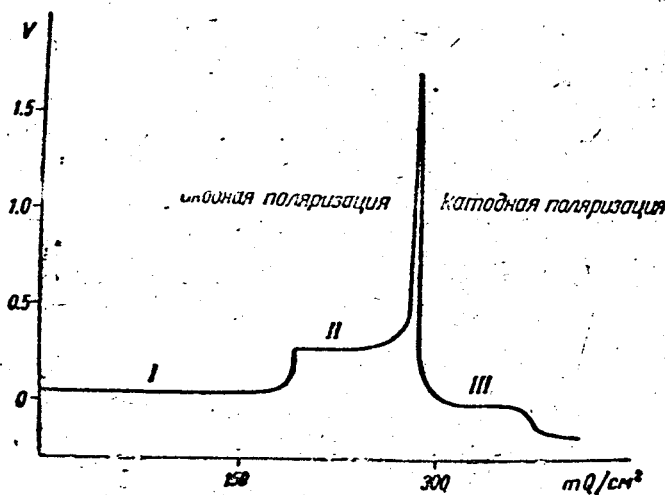


Рис. 2. Поляризационная кривая активного гладкого железного электрода: I и II — анодная поляризация; III — катодная поляризация.

против водородного электрода в том же растворе и перестает возрастать окончательно при потенциале 1,6 V. По общему виду кривые эти не отличаются от кривых разряда железного порошкового электрода в щелочном растворе, полученных Ферстером [8], и кривых поляризации губчатого железного электрода, полученных Фаустом [1]. Первая задержка достигает при 18° длины, соответствующей 150—200 мС (милликулон) на 1 см² видимой поверхности электрода (по данным Р. Бурштейн [9] истинная поверхность массивного железа, прокаленного в водороде, в 2—3,5 раза больше видимой). Для сравнения емкости гладкого и порошкового электрода воспользуемся данными, полученными в нашей лаборатории С. А. Розенцвейг, которая исследовала порошковые электроды, приготовленные из спектроскопически чистого железного порошка. По этим данным при анодном разряде порошкового электрода в 5 N едкой щелочи емкость, соответствующая первой задержке потенциала, равна $1,4 \cdot 10^3$ С на 1 г железного порошка.* По данным Р. Х. Бурштейн [9] истинная величина поверхности порошкового электрода, приготовленного таким же способом, равна $5 \cdot 10^3$ см² на 1 г порошка. Емкость порошкового электрода, рассчитанная на 1 см² истинной поверхности, следовательно, равна 280 мС, т. е. емкость гладкого железного электрода, подготовленного описанным образом, оказалась того же порядка, что и емкость порошкового электрода, рассчитанная на истинную поверхность**.

Следовательно, нам удалось получить в указанных выше условиях гладкий железный электрод в активном состоянии. Таким образом, показано, что по электрохимическим свойствам гладкое железо принципиально не отличается от губчатого.

Для исследования процессов, протекающих на активном железном электроде в щелочном растворе, мы измерили катодные и анодные потенциалы соответствующих процессов при различных плотностях тока.

При повышенных плотностях катодного тока наблюдаются на кривых загибы, связанные, вероятно, с концентрационной поляризацией относительно анонов, содержащих железо.

Первый процесс

Экстраполяция анодной и катодной кривых перенапряжения железа в сторону малых плотностей тока до пересечения дает значение «средних потенциалов», величина которых не должна заметно отличаться от величины равновесных или стационарных потенциалов изучаемых процессов. Таким образом, для первого процесса нами получено значение $-0,045$ V, для второго около $+0,13$ V (против водородного электрода в том же растворе).

Согласно лучшим опубликованным измерениям равновесный потенциал системы Fe/Fe(OH)₂ равен $-0,046$ V [10]. Так как равновесный потенциал железа отрицательнее равновесного водородного потенциала, то эти измерения дают в действительности значение стационарного потенциала, сдвинутого в положительную сторону против равновесного. Однако сдвиг измеряемого на опыте стационарного потенциала относительно равновесного невелик, и для наших поляризационных измерений мы можем считать приводимую в литературе величину равновесного потенциала правильной***.

Совпадение значения нашего среднего потенциала с равновесным системы Fe/Fe(OH)₂ дает подтверждение мнения Ферстера, что первый

* Данные не опубликованы.

** Некоторое различие могло быть связано с различными концентрациями щелочи и истинной плотности тока в опытах с гладким и порошковым электродами.

*** Подробно этот вопрос исследован в работах на порошковых электродах С. Левиной, И. Платоновой и С. Розенцвейг. Работы эти будут в скором времени опубликованы.

анодный процесс является образованием $\text{Fe}(\text{OH})_2$ из металлического железа.

Для выяснения механизма этого процесса обратимся к литературным данным по растворимости $\text{Fe}(\text{OH})_2$.

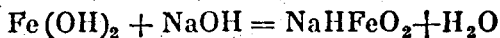
Более старые вычисления растворимости $\text{Fe}(\text{OH})_2$ основывались преимущественно на значениях произведения растворимости, определяемых из электродвижущих сил. Значения эти у разных авторов колебались в исключительно широких пределах, от $7 \cdot 10^{-13}$ (Шрегер [11]) до $4,5 \cdot 10^{-21}$ (Бриттон [12]). Можно показать, что оба эти крайние значения явно ошибочны. Действительно, высокое значение произведения растворимости вычислено Шрегером из сделанного Гейровским полярографического измерения равновесного потенциала. Однако полярографический метод определения равновесных потенциалов является недостаточно точным.

Низкое значение произведения растворимости получено Бриттоном из электродвижущих сил, определенных при электрометрическом титровании серноокислого железа едким натром. Источником ошибки в этом случае явилось то, что в условиях опыта, проводившегося исключительно медленно и при наличии в растворе катализатора — свободных ионов Fe^{2+} , в качестве продукта реакции вместо $\text{Fe}(\text{OH})_2$ должно было получаться $\text{Fe}_3\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [13], что и дало более отрицательное значение равновесного потенциала.

Аналогичный анализ остальных данных по произведению растворимости $\text{Fe}(\text{OH})_2$, лежащих в более узких пределах от $8,7 \cdot 10^{-14}$ до $1,65 \cdot 10^{-15}$, даст основание считать более верным это последнее значение, полученное Рендалом и Франдзен в 1932 г. [10] и приведенное в монографии Латимера [14]. Подробнее мы рассмотрим этот вопрос в другой статье.

Таким образом, если для определения растворимости $\text{Fe}(\text{OH})_2$ исходить из значения произведения растворимости, то получилось бы, что растворимость в щелочных растворах столь мала, что процесс $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2$ не мог бы идти через раствор, а должен был бы совершаться весь в твердой фазе. Однако устойчивость потенциала превращения указывает на наличие взаимодействия двух твердых фаз, а большая глубина превращения металла при предположении однофазного перехода могла бы быть в этом случае объяснена только при допущении чрезвычайно большой поверхностной подвижности $\text{Fe}(\text{OH})_2$. Действительно, прежде чем наступает пассивация, активное гладкое железо успевает окисляться при анодной поляризации весьма глубоко, на глубину порядка $0,03-0,05$ микрона, а продукт окисления переносится на расстояние, еще в несколько раз большее.

Это противоречие легко устранить, если обратить внимание на то, что в растворах щелочей, даже сравнительно небольших концентраций, двухвалентное железо должно находиться также и в анионах. Действительно, еще в 1929 г. Шрегер [11] при помощи полярографического анализа показал, что растворимость $\text{Fe}(\text{OH})_2$ в щелочах относительно весьма велика (в $2 N$ растворе щелочи по крайней мере равна $5 \cdot 10^{-5}$ мг/л) и растет пропорционально первой степени концентрации щелочи. Последнее означает, что в растворе при концентрациях щелочи от $0,5$ до $4 N$ железо присутствует главным образом в виде одновалентных ионов HFeO_2^- :



$$\frac{[\text{HFeO}_2^-]}{[\text{OH}^-]} = 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ м/л}$$

Такой растворимости, несомненно, достаточно, чтобы ион HFeO_2^- в растворе мог являться опрмежуточной стадией процесса $\text{Fe} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_2$.

Напомним, что [15] в случае свинцового электрода в серной кислоте было количественно доказано, что промежуточной стадией электродного процесса является растворение и выделение из раствора сернокислого свинца, растворимость которого равна $3,5 \cdot 10^{-6}$ м/л.

Простой расчет нестационарной диффузии образующегося при анодном процессе HFeO_2' показывает, что в 2 N щелочи при плотности тока, например, $3 \cdot 10^{-5}$ А/см², уже через 1 сек. у поверхности железного электрода наступает приблизительно десятикратное пересыщение раствора относительно HFeO_2' , обеспечивающее выпадение $\text{Fe}(\text{OH})_2$. При плотности тока $3 \cdot 10^{-6}$ А/см² на это требуется уже около 100 сек.

При малой плотности тока в начале анодной поляризации железного электрода замечается небольшой максимум на поляризационной кривой, не превышающий 25 mV. Существование этого максимума, повидному, связано с началом образования новой фазы.

Рассмотрение начального участка кривой анодной поляризации железа показывает, что сдвиг потенциала значительно больше, чем соответствовало бы пересыщению раствора ионами HFeO_2' . Следовательно, потенциал аноднополяризованного железа, по крайней мере при плотностях тока 10^{-7} — 10^{-5} А см², не является равновесным по отношению к ионам HFeO_2' (и находящимся в равновесии с ними ионам Fe^{++}), а определяется кинетикой ионизации железа: $\text{Fe} \rightarrow \text{HFeO}_2'$.

Второй процесс

О стехиометрии второго процесса щелочного железного электрода в литературе высказывались различные соображения. Ферстер [8] полагает, что процесс заключается в окислении $\text{Fe}(\text{OH})_2$ в безводный трехвалентный окисел Fe_2O_3 .

Мы произвели опыты катодного восстановления пленок безводных окислов, как пленки α - Fe_2O_3 , получаемой нагреванием железа на воздухе при 250°, так и γ - Fe_2O_3 , получаемой при комнатной температуре или при 150 [16]. Во всех случаях поляризационные кривые, получаемые при этом (рис. 3), отличались от кривых, получаемых при катодном восстановлении продуктов второго процесса на активном электроде (рис. 2, ветвь III). Эти опыты и некоторые общие соображения дают основание считать, что безводный Fe_2O_3 в водном растворе и при комнатной температуре не может быть первичным продуктом электрохимической реакции на активном электроде. Следовательно, постулируемое Ферстером образование безводного Fe_2O_3 нельзя считать основой второго процесса.

Другим предположением Ферстера относительно анодного хода второго процесса является представление о разрыве защитной пленки $\text{Fe}(\text{OH})_2$ и возникновении короткозамкнутой цепи $\text{Fe} - \text{Fe}_2\text{O}_3$, приводящей к образованию $\text{Fe}(\text{OH})_2$ быстрее, чем при непосредственном окислении железа. Далее, при катодном ходе второго процесса, Ферстер на основании химического анализа порошкового электрода предполагает непосредственное восстановление Fe_2O_3 до металлического железа.

С этими предположениями Ферстера также трудно согласиться. Предположение о возникновении металлического контакта между железом и трехвалентным окислом при разрыве пленки $\text{Fe}(\text{OH})_2$ представляется весьма искусственным. Из наших кривых видно, что при анодной поляризации длина задержки, соответствующая второму процессу (II), состав-

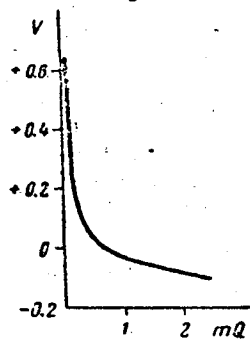


Рис. 3. Катодная поляризационная кривая воздушнопассивного гладкого железного электрода.

ляет на первом цикле немного меньше половины задержки первого процесса (I). Если бы при втором процессе вследствие случайных замыканий между трехвалентным окислом и металлическим железом происходило дополнительное образование $\text{Fe}(\text{OH})_2$, которое может опять окисляться до трехвалентного, то не было бы наблюдаемого соответствия между длиной второй и первой задержек анодной поляризационной кривой; вторая задержка была бы длиннее половины первой. Из равенства длины второй задержки половине первой надо заключить, что второй процесс в основном заключается в окислении $\text{Fe}(\text{OH})_2$ до трехвалентной гидроокиси.

Наблюдаемое на опыте небольшое отклонение от этого равенства может означать, что либо небольшое количество $\text{Fe}(\text{OH})_2$ (около 5%) остается неокисленным, либо уже при первом процессе имеется побочный процесс, при котором в небольшом количестве образуется другой продукт, кроме $\text{Fe}(\text{OH})_2$. Отметим, что требованиям термодинамики не противоречит образование $\text{Fe}_3\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ из металла при потенциалах первой задержки. Восстановление этого продукта при катодной поляризации должно быть сильно затруднено, так как равновесный потенциал этого процесса, вычисляемый термодинамически, равен приблизительно минус 0,1 V, а можно полагать, что процесс этот может идти только с большим перенапряжением.

Побочным процессом при образовании $\text{Fe}(\text{OH})_2$ из железа может являться также и образование поверхностного окисла (двухмерного бесфазового образования), с которым, вероятно, связан процесс анодной пассивации железа.

Катодный процесс — восстановление трехвалентного железа — также по нашим данным протекает не по той схеме, которую предполагал Ферстер. Непосредственное катодное восстановление до металла трехвалентного окисла как безводного, так и гидратированного не может происходить при тех потенциалах, при которых может идти второй процесс (III). Еще более убедительным является тот факт, что длина катодной задержки (III) поляризационной кривой для второго процесса на активном железе немного меньше, чем длина анодной задержки (II, рис. 2), а если бы при катодной поляризации процесс шел глубже, чем при анодной, катодная кривая должна была бы быть длиннее анодной.

Образующаяся при анодной поляризации гидроокись двухвалентного железа может плохо восстанавливаться при катодной поляризации. Значение этого вопроса заключается в его связи с изученным С. А. Розенцвейг явлением потери емкости железного электрода щелочного аккумулятора.

Пассивное железо

Для выяснения механизма пассивации железа и природы пассивного железного электрода мы провели также опыты с железом, подвергнутым действию воздуха. О результатах некоторых из опытов упомянем здесь.

После описанного выше тщательного восстановления поверхности железа в водороде при высокой температуре железо выносило на воздух при комнатной температуре на несколько секунд или несколько минут. После этого железо помещалось в прибор и производилось измерение потенциала. Потенциал без тока оказывался более положительным, чем потенциал первого или второго процессов. Поляризационные кривые не обнаруживают никаких катодных или анодных задержек потенциала, соответствующих процессам на активном электроде. Уже при пропуске

или 0,12 мС электричества в анодную сторону * потенциал электрода изменяется от 0,0 до 0,5 В (рис. 4), тогда как для такого же изменения потенциала активного электрода требуется 250—300 мС, т. е. количество электричества в 2000 раз большее.

Судя по литературным данным [18], при кратковременном действии воздуха на чистое железо на его поверхности образуется тонкий слой окислов (около 20—40 Å). Следовательно, тонкого слоя окислов достаточно, чтобы сделать железный электрод полностью пассивируемым.

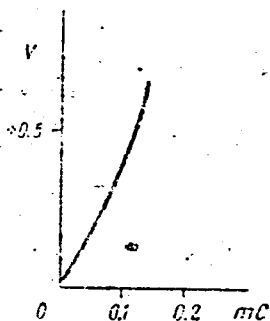


Рис. 4. Анодная поляризационная кривая воздушнопассивного гладкого железного электрода.

Несомненно, что тонкий слой окислов или адсорбированного кислорода не может оказать заметного сопротивления прохождению электрического тока. Следовательно, пассивность в этом случае нельзя объяснить аналогично тому, как объясняется, например, пассивность свинца в серной кислоте [15] — омическим сопротивлением слоя серно-кислого свинца на первой ступени пассивности или образованием толстого слоя металлоподобной фазы окисла (PbO_2), играющей роль как бы нового металла, покрывающего сплошным слоем исходный металл (свинец), на второй ступени пассивности.

Малое количество кислорода, достаточное для пассивации железа, дает основание думать, что пассивность железа по своему механизму ближе

к пассивности пластины [5], чем свинца.

В определенных условиях на воздушноокисленном железном электроде идет процесс без перехода между фазами.

Электрохимические свойства воздушноокисленного железа подробно рассмотрены нами в статье, которая будет опубликована в недалеком будущем.

Выражаем глубокую благодарность А. Н. Фрумкину за ценные советы, способствовавшие выполнению этой работы.

Институт физической химии
АН СССР
г. Москва

Поступила
9.VIII.1945

ЛИТЕРАТУРА

1. Förster, Z. Elektrochem. 16, 461, 1910; Faust, Z. Elektrochem. 13, 161, 1907.
2. Krassa, Z. Elektrochem. 15, 490, 1909.
3. W. J. Müller, Die Bedeckungstheorie der Passivität der Metalle, 1933; Koll. Z. 86, 150, 1939.
4. В. Кистяковский и И. Электрохимические реакции и электродные потенциалы, 1910 (дисс).
5. Б. Эршлер, Ж. физ. хим. 18, 131, 1944; ДАН 3, 258, 262, 1942.
6. Mileya, Evans, J. Chem. Soc (L) 1295, 1937.
7. Б. Эршлер, Acta Phys. 7, 327, 1937; Ж. физ. хим. 14, 708, 1940.
8. Förster, Elektrochemie wäss. Lösungen, 1923.
9. Бурштейн, Н. Шумилова, К. Гольберт, Ж. физ. хим., 20, 789, 1946.

* Перед измерением емкости электрод подготавливался следующим образом: после пребывания на воздухе электрод поляризовался анодно до 0,5 В, затем катодно до 0,0 В.

10. Rendal a. Frandsen, J. Am. Chem. Soc. 54, 40, 47, 1932.
11. Schragar, Chem. News 138, 354, 1929.
12. Britton, J. Chem. Soc. (L) 127, 2110, 1925.
13. Schikorr, Z. allg. Chem. 212, 33, 1933.
14. Latimer, Oxidat. Potentials, 1938.
15. Кабанов, ДАН 31, 582, 1940.
16. Timori, Nature 140, 278, 1937; Miley u. Evans, J. Chem. Soc. (L) 4295, 1937.
17. Posnjak a. Merwin, Am. J. Science (4) 47, 311, 1910; B ö h m и др.
18. Winterbottom, дискуссия Trans. Elektrochem. Soc. 76, 303, 1939; Nature 140, 364, 1937; Tronstad, Z. phys. Chem. 142, 241, 1929; Gulbransen E., Trans. Elektrochem. Soc. 81, 327, 1942.