

К ВОПРОСУ О МЕХАНИЗМЕ ДЕЙСТВИЯ ОКИСНОГО УГОЛЬНО-МАРГАНЦОВОГО ЭЛЕКТРОДА

И. Д. Луковцев

В связи с установленным в предыдущей работе [1] фактом влияния предварительной эвакуации кислорода на потенциал и кинетику разряда окисного угольно-марганцевого электрода представляло интерес изучить зависимость потенциала этого электрода от pH электролита и состава газовой фазы.

В настоящей работе даны результаты измерений потенциалов электродов при замене в газовой фазе кислорода на водород в электролитах с различным pH.

Экспериментальная часть

Потенциалы окисных угольно-марганцевых электродов измерялись компенсационным методом по отношению к водородному электроду в том же растворе. Конструкция прибора позволяла, по желанию, продувать через ячейку с испытуемым электродом кислород или водород. Последние получались электролизом раствора КОН. Для удаления следов водорода в кислороде и следов кислорода в водороде газы пропускались через палладированный силикагель, нагретый до 300°C.

1. ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ГАЗОВОЙ ФАЗЫ

В начале было исследовано влияние состава газовой фазы на электрохимическое поведение компонентов окисного угольно-марганцевого электрода.

В качестве объектов исследования были взяты чистурская руда, в виде порошка с измельчением — 49 + 69 отверстий на лн. см и тайгинский графит того же помола, напрессованные в виде брикетов под давлением 100 кг/см² на платиновую сетку или на пленку из смеси графита с опанолом, употребляемую фирмой „Пертрикс“ для изготовления галетных батарей, а также монолитный кусок марганцевой руды Дурновского месторождения, обточенный на наждаке. Отпрессованные брикетки для предохранения от рассыпания при помещении в электролит покрывались тонкой пленкой из коллодия. Диаметр брикетов 7 мм, толщина от 0,5 до 0,8 мм.

Электролитом служил 4 N раствор NH₄Cl с pH=5,5. Результаты измерений сведены в табл. 1, где в столбце 3 даны установившиеся потенциалы (в милливольтках) в атмосфере кислорода, в столбце 4 — потенциалы после замены кислорода водородом, через 6 часов от начала продувания водорода и прекращения продувания кислорода через ячейку с испытуемым электродом, и в столбце 5 — установившиеся потенциалы после дальнейшей замены водорода кислородом.

В тех случаях, когда испытуемый материал не был напрессован на платиновую сетку, место контакта с токоотводящей Pt-проволокой не было погружено в электролит.

Из анализа данных табл. 1 вытекает ряд следствий.

Потенциалы всех исследованных электродов, которые не были на-

Таблица 1

Материал электрода	№ опыта	Потенциалы в милливольтгах, в		
		кислороде	водороде	кислороде
1	2	3	4	5
Руда чиагурская на платиновой сетке	1	1 046	692	983
	2	1 053	891	—
Руда чиагурская на графитовой пленке	—	1 050	1 052	1 052
Смесь чиагурской руды с графитом (4 : 1) на сетке	1	1 045	953	—
	2	1 047	951	—
Смесь чиагурской руды с графитом (4 : 1) на пленке	1	1 043	1 045	—
	2	1 046	1 043	—
Руда дурновская (монокристаллический кусок)	—	1 053	1 049	—
Графит тайгинский на платиновой сетке	1	916	875	892
	2	894	827	—
Графит тайгинский на пленке	1	895	900	—
	2	896	895	—

прессованы на платиновую сетку, не зависят от состава газовой фазы. Следовательно, двуокись марганца и графит не содержат на своей поверхности потенциал-определяющих атомов кислорода, способных легко десорбироваться в атмосфере водорода или взаимодействовать с атомами водорода так, как это имеет место на платиновом электроде.

Изменение в потенциалах электродов, наблюдаемое при замене в газовой фазе кислорода на водород и обратно, связано с наличием платины, находящейся в контакте с MnO_2 или графитом.

Влияние платины на потенциал электрода из двуокиси марганца и графита аналогично хорошо известному влиянию платины на потенциал и адсорбционные свойства беззольного активированного угля в растворах электролитов. Как было показано Фрумкинским и сотр. [2], платина в этом случае действует на уголь электрохимически, т. е. система Pt—уголь—электролит функционирует как локальный элемент, причем платина, заряжаясь в атмосфере водорода отрицательно, сообщает свой потенциал поверхности угля. Подобного рода представления могут быть распространены и на MnO_2 , причем в данном случае не имеет значения природа потенциала MnO_2 ; важно лишь то, что этот потенциал приблизительно на 0,170 В ниже потенциала обратимого кислородного электрода и приблизительно на 0,140—0,160 В выше потенциала графита. При погружении смеси двуокиси марганца с графитом в раствор электролита, как впервые указал Кордеба [3], образуется бесчисленное множество короткозамкнутых микроэлементов. При этом графит поляризуется анодно и его потенциал повышается. Как только потенциал графита приближается к потенциалу MnO_2 , действие микроэлементов практически прекращается, и электрод приобретает потенциал, мало отличающийся от потенциала двуокиси марганца. Дальнейшая работа микроэлементов может происходить как за счет диффузии кислорода с поверхности графита, так и за счет окисления находящихся в агglomerате примесей, способных окисляться (закись железа, крахмал и т. д.).

При обычных соотношениях между количествами двуокиси марганца и графита в элементе Лекланше (4 : 1) эта работа микроэлементов,

вследствие малой электрической емкости графита, по сравнению с емкостью двуокиси марганца, практически не изменяет потенциала MnO_2 , и измеряемый потенциал системы MnO_2 —графит фактически равен потенциалу двуокиси марганца.

Так как при неактивных марганцовых материалах потенциал, установившийся в результате работы микроэлементов, ниже потенциала обратимого кислородного электрода, то он мало меняется во времени. Присутствие платины в контакте с графитом, или MnO_2 , в атмосфере кислорода мало меняет нарисованную здесь картину. Так же, как и графит, платина не дает обратимого кислородного потенциала, и потенциал, устанавливающийся на платине в атмосфере кислорода, приблизительно на 0,200 V ниже потенциала обратимого кислородного электрода.

В случае активных* двуокисей марганца, дающих более высокий потенциал, влияние платины на потенциал может проявиться также и в кислороде. Часто наблюдаемое уменьшение потенциалов искусственных двуокисей во времени может быть объяснено влиянием платины, которая при потенциалах выше потенциала обратимого кислородного электрода должна давать с двуокисью марганца гальваническую пару, в результате чего двуокись будет раскисляться, а на платине будет выделяться кислород. Это раскисление двуокиси марганца будет происходить до тех пор, пока ее потенциал ψ_{Mn} не сравняется с величиной потенциала платины, соответствующей этим условиям.

При замене в газовой фазе кислорода на водород, как показывает табл. 1, в отсутствии платины потенциал двуокиси марганца и графита не меняется, вместе с этим не изменяется и потенциал аггломерата. Что же касается тех опытов, где присутствует платина, то последняя, заряжаясь в атмосфере водорода отрицательно, возобновляет работу микроэлементов, что приводит к постепенному снижению потенциала у чистурской руды и графита, а также и у их смеси. Как видно из табл. 1 (столбец 4), это снижение происходит с различной скоростью, причем в одном из образцов чистурской руды, напрессованной на Pt-сетке, потенциал через 24 часа упал до потенциала обратимого водородного электрода. Различная скорость падения потенциала в водороде и прекращение этого падения, по видимому, обусловлены отравлением поверхности платины. Данные табл. 1 (столбец 5) показывают, что изменение потенциала в водороде не обладает полной обратимостью. Это, вероятно, связано с некоторым раскислением частиц MnO_2 , находящихся в непосредственном контакте с платиной.

Независимость потенциалов электродов как из двуокиси марганца, так и из графита, от замены в газовой фазе кислорода на водород, при отсутствии платины, указывает на то, что двуокись марганца и графит не содержат на своей поверхности таких потенциал-определяющих атомов кислорода, которые способны десорбироваться в атмосфере водорода в присутствии электролита при комнатной температуре, т. е. это свидетельствует о прочности связи адсорбированного кислорода с поверхностью MnO_2 и графита. Кроме того, атомы кислорода, находящиеся на поверхности MnO_2 и графита, не взаимодействуют при комнатной температуре с атомами водорода так, как это имеет место на Pt-электроде.

Последнее вытекает также из опытов Глуховской и Брунса [4], которые нашли для реакции $2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$, происходящей на поверхности MnO_2 , сравнительно большую величину энергии активации (14,3 kcal/mol).

* Активность в настоящей работе характеризуется величиной потенциала в растворе электролита.

2. ВЛИЯНИЕ pH ЭЛЕКТРОЛИТА *

Зависимость потенциала от pH электролита изучалась на трех образцах двуокиси марганца: чхатурская руда, ИДМ и ГАП в 4N растворе $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Изменение pH электролита производилось путем добавления к раствору (соли) NH_4OH или H_2SO_4 . По соображениям, изложенным выше, электроды были изготовлены в виде брикетов из марганцовых материалов, напрессованных не на платиновой сетке, а на пленке из смеси графита с опанолом. Место контакта графитированной пленки с платиновым токоотводом не было погружено в электролит. Измерение потенциала производилось по отношению к водородному электроду в том же растворе, причем величина потенциала водородного электрода измерялась по отношению к насыщенному каломельному электроду. Из эдс цепи: водородный электрод — насыщенный каломельный электрод вычислялся pH электролита. Порядок работы был таков. Испытуемый электрод помещался в ячейку с электролитом, через который непрерывно пропусклся кислород. Измерения потенциала производились через час, в течение 5-6 часов, а затем через 16 часов, после чего через электролит вместо кислорода продувался водород в течение 5-6 часов.

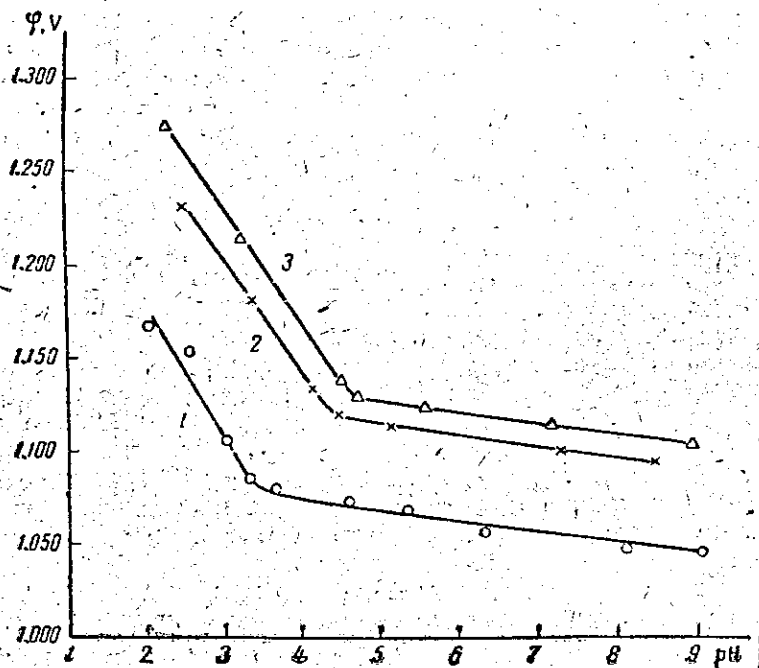


Рис. 1. Зависимость потенциалов окисно-марганцевых электродов от pH электролита:
1 — из чхатурской руды; 2 — из ИДМ; 3 — из ГАП

Как правило, потенциалы в кислороде устанавливались через 2 часа после погружения электрода в электролит и в дальнейшем мало менялись во времени. При этом было замечено, что потенциалы электродов из чхатурской руды в нейтральной и щелочной среде совершенно стабильны, в кислой среде (pH ниже 3) наблюдается слабый рост во времени, до 5-6 mV в сутки. При замене в газовой фазе кислорода на водород в кислой среде потенциал не изменяется, в щелочной же среде происходит малое уменьшение потенциала во времени. Для более активных двуокисей марганца (ИДМ и ГАП) в кислороде в щелочной и нейтральной

* Экспериментальная часть выполнена при участии лаборанта Л. Н. Максимовой.

ной среде наблюдается слабое падение потенциала со временем и рост потенциала в кислой среде, более заметный, чем в случае чиатурской руды. Замена в газовой фазе кислорода на водород, в этом случае, не изменяет потенциала в щелочной и нейтральной среде, в кислой же среде наблюдается слабое падение потенциала.

На рис. 1 дана зависимость потенциалов окисно-марганцовых электродов, изготовленных из чиатурской руды, ИДМ и ГАП, от рН электролита, измеренных в кислороде через 2 часа после погружения в электролит, по отношению к водородному электроду в том же растворе ($t = 20^\circ \text{C}$). Точки на кривых соответствуют одному опыту со свежеприготовленным электродом.

Из рис. 1 следует, что в щелочной и нейтральной среде имеет место линейная зависимость потенциала электрода от рН электролита для всех трех исследованных образцов MnO_2 , мало отличающаяся от зависимости потенциала обратимого водородного (кислородного) электрода от рН. Это следует из того, что кривые $\varphi - \text{pH}$ мало отклоняются от горизонтали. Причем это отклонение для чиатурской руды и ИДМ равно 0,006 V, а для ГАП 0,007 V на единицу рН. В кислой среде зависимость потенциала при рН также линейна, но кривые резко отклоняются от горизонтали и это отклонение достигает у чиатурской руды 0,069 V, у ИДМ 0,060 V, у ГАП 0,061 V на единицу рН.

Если учесть, что потенциал обратимого водородного электрода при этом изменяется на 0,059 V при изменении рН на единицу, получим для зависимости потенциала окисно-марганцового электрода от рН выражение:

$$\varphi = \text{const} - b \cdot \text{pH},$$

с константой b , зависящей от природы двуокиси марганца и резко меняющей свою величину при переходе от щелочной среды к кислой. Значения b при $t = 20^\circ \text{C}$ приведены в табл. 2.

Таблица 2

Двуокись марганца	Константа b	
	щелочная среда	кислая среда
Чиатурская руда	0,065	0,128
ИДМ	0,065	0,119
ГАП	0,066	0,120

Точка перехода кривых $\varphi - \text{pH}$ от одного наклона к другому зависит от природы двуокиси марганца и лежит в случае чиатурской руды при $\text{pH} = 3,4$, в случае ИДМ при $\text{pH} = 4,4$, а в случае ГАП при $\text{pH} = 4,75$.

Обсуждение результатов

В предыдущей работе [1] было показано, что влияние предварительной эвакуации кислорода на потенциал и кинетику разряда окисного угольно-марганцового электрода может быть объяснено, исходя из стационарности потенциала этого электрода. Было также указано, что уравнение Фрумкина [5] для стационарного потенциала справедливо и для электрода из двуокиси марганца.

Решение уравнений (3), (11) и (12), выведенных в нашей предыдущей работе [1] для нахождения величины стационарного потенциала, требует

знания вида функциональной зависимости скоростей реакции от потенциала и других параметров. В свою очередь, последняя может быть выведена из механизма течения той или иной электрохимической реакции. В этом случае необходимо определить не только природу начальных и конечных продуктов реакции, но и остановиться на каком-либо предположении о механизме реакции и принять, какая из стадий определяет скорость всего процесса.

Наличие у двуокиси марганца металлической проводимости дает основание предполагать, что зерно MnO_2 может реагировать непосредственно с электролитом без посылки в раствор каких-либо ионов марганца. Механизм этого процесса можно представить следующим образом. На электроде из MnO_2 , как и на всяком другом электроде с металлической проводимостью, имеется двойной электрический слой, который можно представить себе состоящим из свободных положительных зарядов поверхности двуокиси марганца и гидроксиллов, находящихся в растворе. Образование такого двойного слоя может произойти, во-первых, за счет того, что при погружении двуокиси марганца в электролит к атомам кислорода, связанным в решетке MnO_2 и находящимся на поверхности, подходят ионы водорода из раствора. Это приводит к ослаблению связи кислорода с атомами Mn, и кислород оказывается в своеобразном „переходном состоянии“, находящимся между связью $> Mn=O$ и $-OH$. Подача или удаление электронов (вследствие металлической проводимости) будет приводить или к образованию гидроксиллов и уходу их в электролит, или к упрочнению связи $> Mn=O$ и уходу иона водорода в электролит. Во-вторых, двойной слой может образоваться как следствие ориентации OH^- -групп гидратированной MnO_2 .

В ряде работ по водородному перенапряжению [6] было показано, что в процессах, происходящих на границе электрод/раствор, существенное значение имеет ионная реакция, на которую влияет электрическое поле двойного слоя. Было показано, что в большинстве случаев определяющей стадией всего процесса является переход протона из раствора на электрод и обратно. Подобные представления могут быть распространены и на кислородный электрод и на электрод из двуокиси марганца. Здесь также определяющей стадией может быть процесс перехода протона, так как образование иона гидроксила и переход его с электрода в раствор эквивалентно переходу протона из раствора на электрод. В соответствии с этим скорости реакций будут равны:

Щелочные растворы	Кислые растворы
$F_1 = k_1 e^{-\frac{2\alpha\phi F}{RT}}$,	$F_1 = k_1 [H^+]^2 e^{-\frac{2\alpha\phi F}{RT}}$,
$F_2 = k_2 [OH']^2 e^{\frac{2\beta'\phi F}{RT}}$,	$F_2 = k_2 [Mn^{2+}] e^{\frac{2\beta\phi F}{RT}}$,
$F_3 = k_3 [O] e^{-\frac{2\alpha'\phi F}{RT}}$,	$F_3 = k_3 [O] [H^+]^2 e^{-\frac{2\alpha'\phi F}{RT}}$,
$F_4 = k_4 [OH']^2 e^{\frac{2\beta'\phi F}{RT}}$,	$F_4 = k_4 e^{\frac{2\beta'\phi F}{RT}}$,

где $[O]$ — активность адсорбированного кислорода; $[H^+]$, $[OH']$ и $[Mn^{2+}]$ — активности ионов H^+ , OH' и Mn^{2+} в растворе; k_1, k_2, k_3, k_4 — константы; $\alpha, \beta, \alpha', \beta'$ имеют тот же смысл, что и в теории замедленного разряда ионов водорода, причем $\alpha + \beta = 1$ и $\alpha' + \beta' = 1$.

Активности H_2O и твердых фаз включены в константы. Подставляя значения для скоростей в уравнения (11) и (12) [1] и решая относительно ϕ , получим следующее уравнение для стационарного потенциала двуокиси марганца *:

* Необходимо отметить, что зависимости скоростей реакций от параметров, их определяющих, как они даются уравнением (15) являются приближенными,

$$\varphi = \text{const} + n \frac{RT}{F} \ln [H^+] + \gamma \frac{RT}{F} \ln [O] - \Delta \frac{RT}{F} \ln [Mn^{2+}]. \quad (16)$$

Значения n , γ , Δ для отдельных частных случаев даны в табл. 3.

Таблица 3.

Среда	Соотношение потенциалов	n	γ	Δ
Щелочная и нейтральная	$\varphi_{Mn} < \varphi < \varphi_O$	1	1	0
		$\alpha' + \beta$	$2(\alpha' + \beta)$	
Кислая	$\varphi_{Mn} < \varphi < \varphi_O$	1	1	1
		$\alpha' + \beta$	$2(\alpha' + \beta)$	
Щелочная и нейтральная	$\varphi_{Mn} > \varphi > \varphi_O$	1	0	0
		$\alpha + \beta'$		
Кислая	$\varphi_{Mn} > \varphi > \varphi_O$	2	0	0
		$\alpha + \beta'$		

Рассмотрим, вместе с имеющимися в нашем распоряжении экспериментальными результатами, следствия, которые получаются из табл. 3.

1. Экспериментальной проверкой зависимости потенциала окисно-марганцовых электродов от рН электролита занимался ряд исследователей. Полученные результаты для рН, больших 4, суммированы в табл. 4, где даны величины коэффициента перед рН (b) и исследуемый марганцовый материал.

Таблица 4

Автор и литература	Коэффициент b	Материал
Тоуэр [7]	0,059	—
Холлер и Ритчи [3]	0,067	Кавказская руда
	0,064	Бразильская руда
Даниэльс [9]	0,075	ИДМ на Pt
Томсон [10]	0,070	Кавказская руда
	0,100	ИДМ
А. Келлер [11]	0,058	Руда
К. Дом [12]	0,063	Чиатурская руда
	0,067	ГАП
Мартин и Гельфрехт [13]	0,100	ИДМ на Pt
Кехун [14]	0,061	Африканская руда

главным образом вследствие того, что здесь не учитываются изменения активностей твердых фаз. С большим или меньшим приближением подобный вид зависимости скоростей реакции от потенциала и состава электролита может быть выведен и из других механизмов течения реакции (1) и (2) (см. [1]) в предположении, что определяющими (самыми медленными) стадиями являются процессы, на которые влияет электрическое поле двойного слоя. Следовательно, исходя из представления о стационарности потенциала может быть получено уравнение (16) с величинами n , Δ и γ , имеющими иной физический смысл. Однако уравнение (16) не может быть выведено, считая потенциал электрода из двуокиси марганца равновесным.

Из сравнения табл. 2 и 4 видно, что наши экспериментальные данные согласуются с ранее полученными в той части, что дают большую величину коэффициента перед рН, чем 0,059. Как известно, для равновесных потенциалов (φ_0 , φ_{Mn} в щелочных растворах и др.) коэффициент перед рН есть величина постоянная, равная $\frac{RT}{F} \ln 10 = 0,059$ В при $t = 20^\circ$ С. В случае действительно равновесных потенциалов эта величина настолько точно воспроизводится на опыте, что ею пользуются при прецизионных измерениях рН.

Несоответствие экспериментально полученных величин коэффициента b для окисных угольно-марганцевых электродов с теоретически вычисленной величиной (0,059 В) некоторые авторы объясняют лишь неточностями эксперимента. Однако, как это следует из табл. 3, если исходить из представления о стационарности измеряемых потенциалов, то окажется, что несоответствие имеет закономерное объяснение, так как величина $\frac{1}{\alpha' + \beta}$ (или $\frac{1}{\alpha + \beta'}$) только случайно может быть равна единице. В данном случае, согласно полученным большинством авторов экспериментальным данным, $\frac{1}{\alpha' + \beta} > 1$ или $\alpha' + \beta < 1$.

2. Для неактивных двуокисей марганца ($\varphi_{Mn} < \varphi < \varphi_0$), в некотором интервале рН и в кислой среде, зависимость стационарного потенциала от рН будет той же, что и в щелочной среде. А это означает, что изменение наклона кривой φ —рН при переходе от щелочной среды к кислой у активных образцов двуокиси марганца ($\varphi_{Mn} > \varphi > \varphi_0$) будет иметь место при больших значениях рН, чем у неактивных. Этот вывод достаточно хорошо подтверждается нашими экспериментальными данными.

3. Влияние на потенциал удаления адсорбированного кислорода наиболее заметно у неактивных двуокисей и в кислой и в щелочной среде. Что же касается активных образцов MnO_2 , то присутствие адсорбированного кислорода отражается только на величине коэффициента перед рН. Этот вывод подтверждается данными предыдущей работы [1] и в некоторой степени данными настоящей работы, касающимися влияния замены в газовой фазе кислорода на водород. Наблюдаемые в кислой среде аномалии, повидимому, связаны с изменением активности твердой фазы.

4. Наличие ионов Mn^{2+} в растворе будет оказывать влияние на потенциал электрода только при неактивных двуокисях в кислой среде. Во всех других случаях ионы Mn^{2+} , находящиеся в растворе, не должны влиять на потенциал электрода. Однако, так как в слабо кислой и щелочной среде специфическая адсорбция ионов Mn^{2+} может изменить состав (активность) твердой фазы, то и потенциал электрода будет уменьшаться. Данное влияние не охватывается уравнением (16) вследствие тех предположений, которые сделаны при его выводе*.

Считаю приятным долгом выразить благодарность Г. Г. Морозову, Н. С. Криволицкой и С. А. Темерину за дружеское обсуждение вопросов, затронутых в настоящей работе.

Выводы

1. Установлено, что замена в газовой фазе кислорода на водород в отсутствие платины не изменяет потенциалов окисного угольно-марганцевого электрода и его компонентов (MnO_2 , графит) в 4 N растворе

* См. сноску на стр. 474—475.

NH_4Cl , $\text{pH} = 5,5$. В присутствии же платины в контакте с MnO_2 или графитом при замене в газовой фазе кислорода на водород наблюдается уменьшение потенциалов окисного угольно-марганцового электрода и его компонентов.

2. Измерены потенциалы окисных угольно-марганцовых электродов из различных образцов MnO_2 в 4 *N* растворе $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ в зависимости от pH электролита.

3. Дано объяснение полученным экспериментальным результатам на основе представления о стационарности потенциала окисного угольно-марганцового электрода.

Ордена Красной Звезды
Институт связи сухопутных войск
Мытищи

Поступила
10.IX.1946

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Криволюцкая, С. Темерин, П. Луковцев, Ж. физ. хим. 21, 313, 1947.
2. С. Левина, А. Фрумкин, А. Лунев, Ж. физ. хим. 7, 664, 1936; Е. Кучинский, Р. Бурштейн, А. Фрумкин, Ж. физ. хим. 14, 441, 1940.
3. R. Cordebas, Rev. Gén. de l'électr. 35, 21, 1934.
4. А. Глуховская и Б. Брунс, Ж. физ. хим. 19, 262, 1945.
5. А. Фрумкин. Труды 2-й Всес. конф. по коррозии, т. 1, изд. АН СССР, 1940, Я. Колотыркин и А. Фрумкин, Ж. физ. хим. 15, 346, 1941; ДАН 33, 446 1941; 451, 1941.
6. Erdey-Gruz und M. Volmer, Z. phys. Chem. (A) 150, 209, 1930; С. Левина и В. Заринский, Ж. физ. хим. 9, 621, 1937; 10, 586, 1937; А. Фрумкин, Ж. физ. хим. 10, 568, 1937; П. Луковцев, С. Левина и А. Фрумкин, Ж. физ. хим. 13, 916, 1939; П. Долин, Б. Эршлер и А. Фрумкин, Ж. физ. хим. 14, 916, 1940; А. Фрумкин и Н. Аладжалева, Ж. физ. хим. 18, 493, 1944.
7. O. F. Tower, Z. Phys. Chem. 18, 17, 1895; 32, 566, 1900.
8. H. Holler and Ritschi, Trans. Am. Electroch. Soc. 37, 607, 1920.
9. F. Daniels, Trans. Am. Electroch. Soc. 53, 45, 1928.
10. B. Thomson, J. Industrial and Engin. Chemistry 20, 1176, 1928.
11. A. Keller, Zeitschr. für Elektrochemie 37, 342, 1931.
12. К. Дом (не опубликовано).
13. Martin and Helfrecht, Trans. Am. Electrochem. Soc. 53, 90, 1928.
14. N. Cahoon, Trans. Am. Electrochem. Soc. 58, 117, 1935.