

## КАТОДНАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ ПРИ ОСАЖДЕНИИ МЕДИ ИЗ РАСТВОРОВ ЕЕ ПРОСТЫХ СОЛЕЙ

О. Есин и А. Левин

Лаборатория теоретической электрохимии Уральского индустриального института

### 1. Введение

Роль электродной поляризации в современной электрохимической технологии весьма многообразна. В частности, при электролитическом осаждении меди из растворов ее простых солей (раффинирование и экстракция меди) электродная поляризация имеет большое значение при выборе рабочих условий электролиза и сильно влияет на чистоту и структуру медного осадка. Так например, при небольшой скорости циркуляции электролита высокая катодная поляризация ведет к совместному разряду ионов мышьяка, сурьмы, висмута и других вредных примесей, которые даже при относительно очень малом содержании их в металле в очень сильной степени понижают электропроводность и другие ценные свойства рафинированной меди.

Почти до последнего времени полагали, что при электролитическом осаждении меди из растворов ее простых солей имеет место лишь концентрационная поляризация. Однако целый ряд работ, относящихся главным образом к последнему времени, показал, что наблюдаемая здесь поляризация значительно превосходит концентрационную. Одним из первых указал на это Леблан,<sup>1</sup> установив, что ионы  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  и  $\text{Ag}^+$  при разряде их на катоде из растворов простых солей обладают поляризацией большей, нежели концентрационная. Это явление он объяснил замедленностью процесса дегидратации ионов. Далее Гёбелем<sup>2</sup> было установлено, что разряд ионов  $\text{Cu}^{2+}$  из растворов  $\text{CuSO}_4$ , содержащих концентрационную. К почти аналогичным результатам пришли Рейхенштейн и Цирен,<sup>3</sup> а также Керн и Роуэн.<sup>4</sup>

В 1924 г. Гордоном<sup>5</sup> было найдено, что катодная поляризация при электролизе растворов  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  подчиняется до момента выделения водорода следующему эмпирическому уравнению:

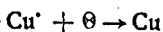
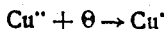
$$\pi = \pi_0 + 0,188 \lg \frac{z_0}{z},$$

где  $z_0$  — концентрация  $\text{CuSO}_4$  во всей массе электролита,  $z$  — концентрация  $\text{CuSO}_4$  у катодной поверхности и  $\pi_0$  — так называемая „начальная поляризация“, величина которой зависит, по Гордону, от концентрации  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в электролите, от состояния катодной поверхности и от времени, в течение которого она служила последний раз анодом.

Полученный Гордоном коэффициент перед логарифмом значительно превосходит требуемый теорией концентрационной поляризации (0,188 вместо 0,03), что указывает на наличие иной, повидимому химической, поляризации. Что же касается величины  $\pi_0$ , то реальное существование ее, как поляризации при плотности тока равной нулю (т. е. при  $z = z_0$ ), сомнительно. Так например, аналогичное допущение о существовании так называемого „минимального сверхнапряжения“ при разряде ионов водорода было о достаточной убедительностью отвергнуто экспериментом.<sup>6</sup>

В 1930 г. Ф. Ферстер и Гёблер,<sup>7</sup> исследуя потенциал осаждения меди из растворов ее простых солей в присутствии свободной кислоты ( $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ ,  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ), также констатировали, что наблюдаемая при этом поляризация значительно больше, нежели концентрационная. Анализируя это явление, они прежде всего отвергают

допущение, что осаждение меди происходит только через стадию разряда до ионов одно-валентной меди, т. е.



и что инерция первого из этих процессов обуславливает наблюдаемую высокую катодную поляризацию. Ферстер и Гэблер полагают, что наиболее вероятной причиной высокой поляризации являются затруднения, связанные с кристаллизацией разрядившихся ионов меди.

В 1931 г. Эрдей-Груц и Фольмер,<sup>8</sup> рассматривая поляризацию при разряде ионов  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$  и  $\text{Ag}^+$  из растворов простых солей этих металлов, пришли к выводу, что как величина поляризации, так и изменение ее в зависимости от природы осаждаемого иона не могут быть объяснены наличием у этих ионов только концентрационной поляризации. Возникающую здесь дополнительную поляризацию (химическую) они называют „сверхнапряжением металлов“. Эрдей-Груц и Фольмер считают далее, что причиной сверхнапряжения металлов (в общем случае) не может являться замедленность процесса дегидратации катионов и допускают следующие возможные объяснения этого явления:

1. Разряд металлических ионов является наиболее замедленным процессом, образование же из разрядившихся ионов кристаллической решетки происходит достаточно быстро. В этом случае, как показано ими ранее,<sup>9</sup> зависимость сверхнапряжения  $\eta$  от плотности тока ( $D$ ) может быть выражена уравнением:

$$\eta = a + b \lg D.$$

1. Наоборот, разряд металлических ионов обладает достаточной скоростью, а электролитический рост кристаллов является наиболее замедленной стадией. При этом надо различать следующие возможности: или а) скорость двухмерного образования зародыша кристалла является наиболее замедленным процессом, тогда сверхнапряжение может быть выражено<sup>10</sup> следующим уравнением:

$$\frac{1}{\eta} = a + b \lg D,$$

или б) скорость трехмерного образования зародыша определяет величину сверхнапряжения, тогда<sup>11</sup>

$$\frac{1}{\eta^2} = a + b \lg D.$$

Полученные ими при малых плотностях тока величины сверхнапряжения металлов не дали удовлетворительной сходимости ни с одним из приведенных трех уравнений. Специально поставленные опыты по микрокинематографической съемке электролитического роста кристаллов показали, что кристаллизация протекает главным образом на активных участках поверхности катода (углы и ребра кристаллов), в силу чего Эрдей-Груц и Фольмер полагают, что причиной сверхнапряжения металлов должно являться дополнительное омическое сопротивление электролита вокруг активных центров и истинная зависимость  $\eta$  от  $D$  должна быть прямолинейной (закон Ома).<sup>12</sup> Отклонения от последней, наблюдаемые в действительности, обязаны, по их мнению, изменению поверхности электрода в процессе кристаллизации.

В докладе на физико-химической конференции (Москва) Фольмер,<sup>13</sup> развивая эти положения, делит металлы на две группы: 1) металлы с малой поляризацией и 2) металлы с большой поляризацией. К первой группе он относит а) Hg и б) Cu, Zn, Cd, Ag, ко второй — металлы железной группы. Если у ртути (1а) имеет место только концентрационная поляризация, то у металлов группы (1б) к ней добавляется еще поляризация, обусловленная своеобразным (слоевым) ростом кристаллов, в то время как у металлов группы (2), имеющих наибольшую поляризацию и дающих обычно микрокристаллические осадки, сверхнапряжение вызвано замедленностью процесса разряда.

Наконец в 1934 г. А. Самарцева<sup>14</sup> в своей работе „Оптический метод исследования концентрационной поляризации“ впервые с помощью поляризационного интерферометра конструкции Лебедева непосредственно наблюдал концентрацию электролита ( $\text{CuSO}_4$ ) вблизи электролитической поверхности. Им было также показано, что концентрационная поляризация в системе  $\text{Cu}(\text{CuSO}_4, \text{H}_2\text{O})$  Cu составляет лишь часть всей наблюдаемой поляризации. Таким образом нужно считать установленным, что при осаждении меди из растворов ее простых солей (в частности из  $\text{CuSO}_4$ ) кроме концентрационной поляризации наблюдается еще какой-то вид поляризации („сверхнапряжение“), который часто значительно превосходит по своей величине первую. Процесс разряда иона меди на катоде может быть разбит на несколько стадий. Первой стадией его можно считать процесс дегидратации медного катиона:



Второй стадией будет являться разряд дегидратированного иона меди:



который согласно некоторым предположениям обязан протекать в два приема:



И наконец третьей стадией является кристаллизация атомов меди:



Очевидно, если при катодном осаждении меди имеет место химическая поляризация, то она должна быть вызвана замедленностью какой-либо из этих стадий. Так как скорости отдельных стадий разряда ионов меди экспериментально не изучены, то заранее указать, какая из них является причиной „сверхнапряжения“ меди, нельзя. Однако в соответствии с вышецитированными работами Ферстера и Фольмера стадии (1) и (2), а тем более (2ab) вряд ли являются причиной поляризации меди. Наиболее вероятной причиной этого явления будет повидимому процесс (3).

В нижеследующем мы приводим ряд опытов, относящихся к изучению „сверхнапряжения“ меди при осаждении ее из растворов простых солей и проведенных нами в связи с исследованием катодного процесса при электроэкстракции меди.

## II. Условия проведения опытов

Опыты имели целью экспериментально установить зависимость катодного потенциала меди от плотности тока (при изменении последней от сравнительно малых величин до предельных значений и выше, при которых уже начинается бурное выделение водорода) в электролитах, содержащих различные концентрации медного купороса и серной кислоты.

В качестве электролизера служила прямоугольная стеклянная кювета размерами  $2,5 \times 9 \times 11$  см и емкостью 250 см<sup>3</sup>, количество электролита в которой поддерживалось всегда постоянным (150 см<sup>3</sup>). По узким концам кюветы располагались два электрода из чистой меди, один из которых был анодом, другой катодом. Оба электрода во избежание неравномерного распределения тока закреплялись в крышке кюветы по возможности параллельно и работали лишь одной стороной. Вторая нерабочая часть поверхности, а также и края электрода покрывались менделеевской замазкой. Рабочая поверхность электродов в ориентировочных опытах была одинаковой и составляла  $1 \times 1$  см<sup>2</sup>. В основной серии опытов поверхность анода была значительно увеличена (10 см<sup>2</sup>), для предотвращения пассивирования анода с связанным с ним выделением O<sub>2</sub> (последнее наблюдалось в ряде ориентировочных опытов при больших концентрациях CuSO<sub>4</sub> и плотностях тока). Рабочая поверхность электродов, в особенности катода, тщательно очищалась и полировалась перед опытом.

В ориентировочных опытах перемешивание электролита не производилось. В основной серии опытов оно осуществлялось путем непрерывного пропускания в средину кюветы в верхний слой электролита газообразного CO<sub>2</sub>, слой которого заполнял пространство над электролитом и предохранял тем самым последний от соприкосновения с воздухом.

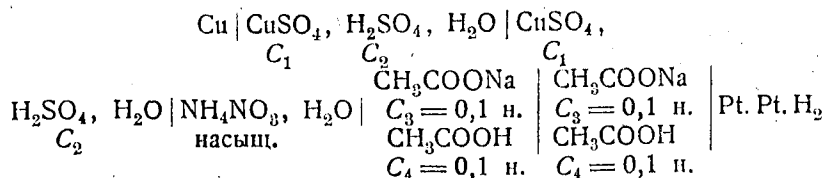
Чтобы избежать осложнений, связанных с образованием тока и окислением воздухом ионов Cu<sup>+</sup>, в электролит до измерений пропускался длительное время электрический ток (с малой плотностью тока), а также ток CO<sub>2</sub>. Последний не прерывался в течение всего опыта. Этим путем имелось в виду создать нужную для равновесия:

$$\frac{C_{\text{Cu}^{++}} f_2}{C_{\text{Cu}^+} f_1^2} = K$$

концентрацию ионов Cu<sup>+</sup> и устранить уничтожение ее кислородом воздуха. Для определения потенциала осаждения меди при различных плотностях тока катод кюветы соединялся при помощи гебера (с тонко оттянутым капилляром, плотно прижатым к катоду) с водородным электродом (электродом сравнения), наполненным стандартным раствором ацетона (50,0 частей 1,0 н. раствора NaOH, 100 частей

1,0 н.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и 350 частей дистиллированной воды). Последний был предпочтен каломельному, так как обеспечивал, благодаря своему отрицательному потенциалу ( $-0,2758 \text{ V}$  при  $25^\circ$ ) большую э. д. с. при измерениях.

В качестве промежуточного раствора для уменьшения величины диффузионного потенциала был применен насыщенный  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . Таким образом все катодное ответвление, идущее на компенсатор, представляло собою следующую цепь:



Измерение э. д. с. этой цепи проводилось обычным прямым компенсационным методом, с капиллярным электрометром, как нульинструментом. Вся система (кювета и цепь катодного ответвления) помещалась в достаточно емкий водяной термостат, в котором с помощью терморегулятора поддерживалась (всегда) температура  $25^\circ \pm 0,5^\circ$ .

Особое внимание было обращено на чистоту исходных реактивов. Последние брались всегда химически чистыми. Медный купорос кроме того был предварительно перекристаллизован несколько раз.

Воспроизводимость полученных цифр была затруднена некоторыми явлениями, происходящими как при очень малых (нескольких начальных) плотностях тока (об этом см. далее), так и очень больших, лежащих у предельной плотности тока и выше ее. В последнем случае медный осадок становился весьма рыхлым и объемистым, что резко меняло фактическую плотность тока. Измерения в этой области производились по возможности тотчас же после включения тока до того, как увеличивающийся объем осадка сильно менял потенциал (в электроположительную сторону). Рыхлые осадки удалялись с электрода перед следующим измерением. Этим путем достигалась лучшая воспроизводимость при очень больших плотностях тока.

### III. Результаты измерений

Измерения потенциалов осаждения меди были проведены с растворами, содержащими различные концентрации  $\text{CuSO}_4$  (0,3 н.; 0,4 н.; 0,5 н.; 0,6 н.; 0,7 н. и 1,0 н.), при различных концентрациях  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (0,1 н. и 0,2 н.) и при различных плотностях тока [от  $1 \text{ mA/cm}^2$  до плотностей тока, значительно превышающих (в 2—4 раза) предельную плотность тока для ионов  $\text{Cu}^{++}$ ]. В настоящем сообщении мы ограничимся рассмотрением лишь той области потенциалов осаждения меди, в которой еще отсутствует совместный разряд ионов водорода.

Обратимся сперва к так называемой „начальной поляризации“.

#### 1. „Начальная поляризация“

Если бы при осаждении меди имела место лишь концентрационная поляризация, то потенциал осаждения ее меди был бы связан с катодной плотностью тока ( $D$ ) следующим уравнением: <sup>15</sup>

$$E = E_{\text{обр}} + \frac{RT}{2F \cdot 0,4343} \lg \left( 1 - \frac{[1 - x n_{\text{Cu}^{++}}] \delta}{2F \Delta C_0} D \right), \quad (1)$$

где  $E_{\text{обр}}$  — равновесный потенциал меди;  $\Delta$  — коэффициент диффузии,  $\delta$  — толщина диффузионного слоя,  $x$  — часть тока, которую переносят ионы  $\text{CuSO}_4$  в электролите, содержащем  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ;  $n_{\text{Cu}^{++}}$  — число переноса ионов  $\text{Cu}^{++}$ .

Обозначая величину

$$\frac{[1 - x n_{\text{Cu}^{++}}] \delta}{2F \cdot \Delta C_0} K, \quad (2a)$$

получим согласно уравнения (1), что величина концентрационной поляризации ( $E_k$ ) равняется:

$$E_k = \frac{RT}{2F \cdot 0,4343} \lg(1 - kD). \quad (2)$$

Гордоном<sup>16</sup> было установлено, что общая поляризация при осаждении меди ( $E_n$ ) подчиняется аналогичному уравнению, которое при наших обозначениях напишется:

$$E_n = E - E_{обр} = P_0 + b \lg(1 - kD). \quad (3)$$

Для проверки уравнения (3) на полученном нами экспериментальном материале были подсчитаны по опытным данным величины  $E_n$  и  $\lg(1 - kD)$ , при этом величина  $K$  определялась согласно соотношению:

$$K = \frac{1}{D_{пр}},$$

где  $D_{пр}$  — экспериментально полученная предельная плотность тока (путем графического построения зависимости  $E$  от  $D$ ). Найденные таким образом значения  $E_n$  и  $\lg(1 - kD)$  наносились на оси координат. Из большого числа таких (рис. 16) мы приводим для иллюстрации два нижеследующих (рис. 1 и 2), из которых видно, что так называемая „начальная поляризация“  $P_0$  в действительности не существует, так как величина  $E_n$  при уменьшении  $D$  до нуля также становится нулем. Однако, если отказаться от ряда первых точек фигур (т. е. от  $E_n$ ,

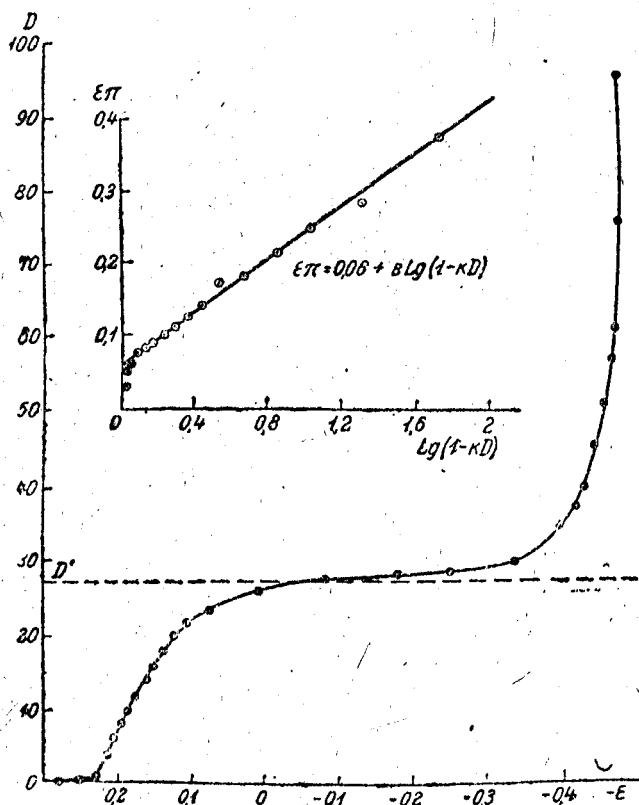


Рис. 1.

тельности не существует, так как величина  $E_n$  при уменьшении  $D$  до нуля также становится нулем. Однако, если отказаться от ряда первых точек фигур (т. е. от  $E_n$ ,

ТАБЛИЦА 1

$t^\circ = 25^\circ$

| Состав электролита |               | $D_{пр}$ mA/cm <sup>2</sup> | $K$  | $P_0$<br>в вольтах | $b$  |
|--------------------|---------------|-----------------------------|------|--------------------|------|
| $C_{CuSO_4}$       | $C_{H_2SO_4}$ |                             |      |                    |      |
| 0,2 н.             | 0,1 н.        | 27,0                        | 33,0 | -0,05              | 0,22 |
| 0,4 "              | 0,1 "         | 40,0                        | 25,0 | -0,02              | 0,23 |
| 0,5 "              | 0,1 "         | 75,0                        | 13,1 | -0,035             | 0,22 |
| 0,6 "              | 0,1 "         | 80,0                        | 12,5 | -0,100             | 0,20 |
| 0,6 "              | 0,2 "         | 52,0                        | 19,2 | -0,08              | 0,22 |
| 1,0 "              | 0,1 "         | 110,0                       | 9,1  | -0,075             | 0,14 |

обусловленных малыми  $D$ ), то уравнение (3) — Гордона довольно хорошо охватывает всю остальную область изменения  $E_{\text{п}}$  с  $D$  (от 3,2 мА до 12,0 мА вплоть до предельных плотностей тока). При этом значение  $\Pi_0$  является уже не „начальной поляризацией“, а лишь поправочным слагаемым в эмпирическом уравнении Гордона, указывающим до какой величины (нижний предел) поляризации справедливо это уравнение.

В нижеследующих сводных таблицах приведены величины  $\Pi_0$  и  $b$ , подсчитанные по результатам наших опытов, как ориентировочных (табл. 1), так и основных (табл. 2).

Как видно из табл. 1 и 2, величина  $\Pi_0$  колеблется и притом незакономерно в довольно широких пределах и имеет по абсолютной величине сравнительно большое значение. Величина же  $b$  остается более постоянной, значительно превышает величину  $\frac{RT}{2F \cdot 0,4343} \cong 0,03$ , требуемую теорией концентрационной поляризации и достаточно близка к величине, найденной Гордоном в его опытах (0,188).

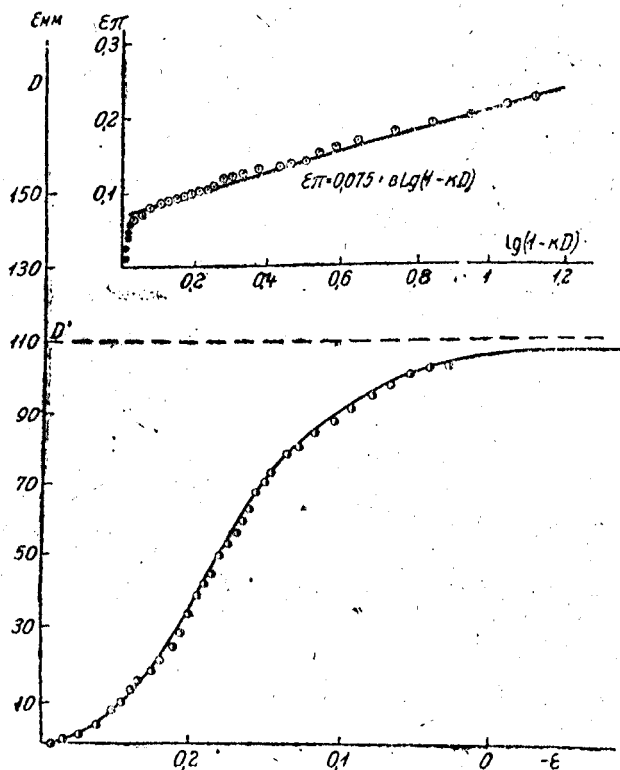


Рис. 2.

## 2. Своеобразная поляризация при малых плотностях тока

В наших опытах при измерении потенциалов осаждения меди в области небольших плотностей тока от 1 до 10 мА/см² было обнаружено наличие своеобразной поляризации. После включения тока, отвечающего плотности тока в 1 мА/см², потенциал осаждения меди сравнительно резко возрастал в сторону электроотрицательных значений. Такой ход изменения потенциалов продолжался до некоторых сравнительно небольших плотностей тока порядка 10 мА/см². Затем потенциал при

ТАБЛИЦА 2

 $t^\circ = 25^\circ$ 

| Состав электролита  |                             | $E_{\text{обр.}}$<br>в вольтах | $D_{\text{пр}}$ мА/см² | $K$  | $\Pi_0$<br>в вольтах | $b$  |
|---------------------|-----------------------------|--------------------------------|------------------------|------|----------------------|------|
| $C_{\text{CuSO}_4}$ | $C_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ |                                |                        |      |                      |      |
| 0,3 н.              | 0,1 н.                      | + 0,2774                       | 18,0                   | 55,0 | — 0,07               | 0,16 |
| 0,4 "               | 0,1 "                       | + 0,2804                       | 28,0                   | 35,7 | — 0,045              | 0,19 |
| 0,5 "               | 0,1 "                       | + 0,2864                       | 48,0                   | 20,8 | — 0,065              | 0,16 |
| 0,6 "               | 0,1 "                       | + 0,2904                       | 68,0                   | 14,7 | — 0,075              | 0,15 |
| 0,7 "               | 0,1 "                       | + 0,2914                       | 95,0                   | 10,5 | — 0,040              | 0,20 |
| 1,0 "               | 0,1 "                       | + 0,2964                       | 110,0                  | 9,1  | — 0,075              | 0,14 |
| 0,7 "               | 0,2 "                       | 0,2833                         | 86,0                   | 11,6 | — 0,080              | 0,16 |

той же плотности тока или при несколько большей резко уменьшался (в сторону электроположительных значений) и при повторных измерениях с меньшими плотностями тока (в обратном направлении) не возвращался к прежним значениям, а оставался вполне устойчивым и более электроположительным. (Во всех предыдущих и последующих расчетах поэтому принимались во внимание только те значения полученных в этих областях плотностей тока потенциалов, которые были получены при повторных измерениях в обратном направлении и оказались устойчивыми и воспроизводимыми.)

Для иллюстрации вышесказанного в табл. 3—7 и рис. 3 и 4 приведены цифры и кривые для некоторых наших опытов.

Аналогичное явление было констатировано А. Самарцевым и К. Евтропьевым<sup>17</sup> при осаждении серебра из растворов  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  на серебряном

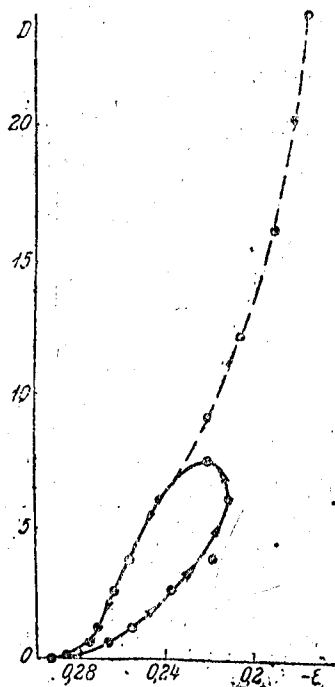


Рис. 3.

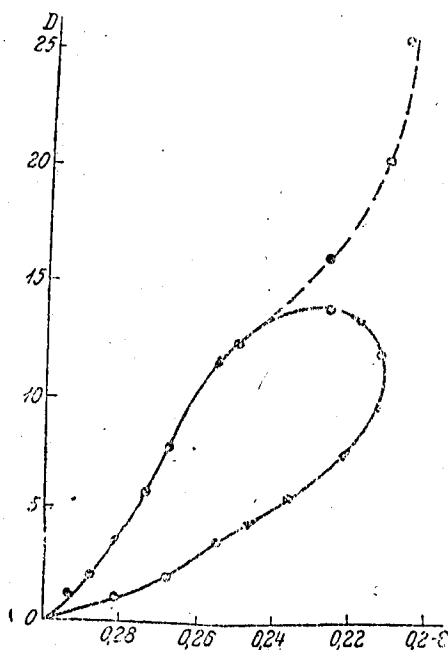


Рис. 4.

катоде и поставлено в известную связь с явлениями сверхнапряжения при осаждении металлов на индифферентном электроде. Последнее было установлено рядом авторов<sup>18</sup> при осаждении различных металлов (Cu, Cd, Pb, Bi, Ag и Hg) на различных индифферентных электродах (Pt, Ta, Au, C).

Однако во всех этих случаях нарушение нормального хода кривых потенциал—плотность тока можно объяснить затруднениями, связанными с началом образования новой фазы, в данном же случае (осаждение Cu на Cu или Ag на Ag) новой фазы не появляется. Изучение этого явления нами продолжено.

### 3. „Химическая“ поляризация при осаждении меди

Вычитая из экспериментально найденной величины общей поляризации ( $E_{\text{и}}$ ) при осаждении меди величину концентрационной поляризации ( $E_{\text{к}}$ ), подсчитанную по уравнению (2), находим величину „химической“ поляризации ( $E_{\text{х}}$ ). При этом для того, чтобы убедиться, что предельная плотность тока вызвана концентрационной поляризацией, и не какой-либо другой (например, химической, см. далее) порядок величины  $K$  был подсчитан по уравнению (2а) и сравнен с экспериментально найденным согласно соотношению (4).

ТАБЛИЦА 3

раствор 0,3 н.  $\text{CuSO}_4$   
0,1 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$   
 $E_{\text{обр}} = 0,277$ ;  $t^\circ = 25^\circ$

| $D \text{ mA/cm}^2$ | Прямой<br>ход<br>$E_{\text{Cu/Cu}^{2+}}$ | Обрат-<br>ный ход<br>$E_{\text{Cu/Cu}^{2+}}$ |
|---------------------|------------------------------------------|----------------------------------------------|
| 0,6                 | 0,232                                    | 0,251                                        |
| 1,2                 | 0,214                                    | 0,233                                        |
| 3,2                 | 0,202                                    | 0,216                                        |
| 4,8                 | 0,206                                    | —                                            |

ТАБЛИЦА 4

раствор 0,6 н.  $\text{CuSO}_4$   
0,1 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$   
 $E_{\text{обр}} = 0,2904$ ;  $t^\circ = 25^\circ$

| $D \text{ mA/cm}^2$ | Прямой<br>ход<br>$E_{\text{Cu/Cu}^{2+}}$ | Обрат-<br>ный ход<br>$E_{\text{Cu/Cu}^{2+}}$ |
|---------------------|------------------------------------------|----------------------------------------------|
| 3,00                | 0,263                                    | 0,271                                        |
| 4,00                | 0,247                                    | 0,252                                        |
| 7,00                | 0,245                                    | 0,248                                        |
| 10,0                | 0,233                                    | 0,286                                        |
| 13,0                | 0,235                                    | —                                            |

ТАБЛИЦА 5

раствор 0,7 н.  $\text{CuSO}_4$   
0,1 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$   
 $E_{\text{обр}} = 0,2914$ ;  $t^\circ = 25^\circ$

| $D \text{ mA/cm}^2$ | Прямой<br>ход<br>$E_{\text{Cu/Cu}^{2+}}$ | Обрат-<br>ный ход<br>$E_{\text{Cu/Cu}^{2+}}$ |
|---------------------|------------------------------------------|----------------------------------------------|
| 1,0                 | 0,248                                    | 0,252                                        |
| 1,5                 | 0,242                                    | 0,248                                        |
| 2,3                 | 0,232                                    | 0,244                                        |
| 4,6                 | 0,206                                    | 0,232                                        |
| 6,6                 | 0,188                                    | 0,218                                        |
| 11,0                | 0,216                                    | —                                            |

ТАБЛИЦА 6

раствор 0,7 н.  $\text{CuSO}_4$   
0,2 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$   
 $E_{\text{обр}} = 0,2833$ ;  $t^\circ = 15^\circ$

| $D \text{ mA/cm}^2$ | Прямой<br>ход<br>$E_{\text{Cu/Cu}^{2+}}$ | Обрат-<br>ный ход<br>$E_{\text{Cu/Cu}^{2+}}$ |
|---------------------|------------------------------------------|----------------------------------------------|
| 0,5                 | 0,269                                    | 0,273                                        |
| 1,2                 | 0,256                                    | 0,271                                        |
| 2,6                 | 0,238                                    | 0,262                                        |
| 3,5                 | 0,218                                    | 0,257                                        |
| 6,0                 | 0,214                                    | 0,237                                        |
| 9,0                 | 0,222                                    | —                                            |

ТАБЛИЦА 7

раствор 0,7 н.  $\text{CuSO}_4$   
0,4 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$   
 $E_{\text{обр}} = 0,3024$ ;  $t^\circ = 25^\circ$

| $D \text{ mA/cm}^2$ | Прямой<br>ход<br>$E_{\text{Cu/Cu}^{2+}}$ | Обрат-<br>ный ход<br>$E_{\text{Cu/Cu}^{2+}}$ |
|---------------------|------------------------------------------|----------------------------------------------|
| 1,2                 | 0,285                                    | 0,294                                        |
| 2,0                 | 0,279                                    | 0,288                                        |
| 3,4                 | 0,263                                    | 0,283                                        |
| 5,8                 | 0,251                                    | 0,275                                        |
| 7,7                 | 0,235                                    | 0,259                                        |
| 12,4                | 0,239                                    | —                                            |

При подсчете  $K$  по уравнению (2а) величина  $x$  полагалась приблизительно равной отношению удельных электропроводностей <sup>19</sup>  $\text{CuSO}_4$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , соответствующих концентрации, т. е.

$$(x)_{25^\circ} = \frac{x_{\text{CuSO}_4}}{x_{\text{CuSO}_4} + x_{\text{H}_2\text{SO}_4}},$$

а число переноса

$$(n_{\text{Cu}^{++}})_{25} = \frac{t_{\text{Cu}^{++}}}{t_{\text{Cu}^{++}} + t_{\text{SO}_4^{--}}} \cong 0,37.$$

Величина  $\Delta$  была взята для чистого  $\text{CuSO}_4$  по данным Товерта <sup>20</sup> и А. Самарцева <sup>21</sup> равной  $\Delta_{\text{ср}} = 0,3 \text{ см}^2/\text{сутки}$  и пересчитана на  $\frac{\text{см}^2}{\text{сек}}$  при падении концентрации в 2-эquiv/см<sup>2</sup>.

ТАБЛИЦА 8

$$T = 25^\circ; \Delta = 0,3 \text{ см}^2/\text{сутки}; \delta = 0,007 \text{ см}^*$$

| Состав электролита  |                             | Ориентир.<br>опыты<br>$K_{\text{экспер}}$ | Основ-<br>ные<br>опыты<br>$K_{\text{экспер}}$ | $K_{\text{вычисл}}$ |
|---------------------|-----------------------------|-------------------------------------------|-----------------------------------------------|---------------------|
| $C_{\text{CuSO}_4}$ | $C_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ |                                           |                                               |                     |
| 0,4 н.              | 0,1 н.                      | 25,0                                      | 35,0                                          | 22,5                |
| 0,5 "               | 0,1 "                       | 13,1                                      | 20,8                                          | 17,7                |
| 0,6 "               | 0,1 "                       | 12,5                                      | 14,7                                          | 14,5                |
| 0,7 "               | 0,1 "                       | —                                         | 10,5                                          | 12,3                |
| 1,0 "               | 0,1 "                       | —                                         | 9,1                                           | 8,4                 |
| 0,7 "               | 0,2 "                       | —                                         | 11,6                                          | 12,2                |

Толщина диффузионного слоя  $\delta$  определялась для различных электролитов рядом исследователей. Так, Гейман <sup>22</sup> для электролиза 1 и КJ установил, что значение  $\delta$ , в зависимости от скорости перемешивания электролита, колебалось от 0,0043 до 0,0027 см. Брунер <sup>23</sup> для разведенных растворов  $\text{HCl} + \text{MgCl}_2$ , а также для насыщенных растворов бензойной кислоты при 20° и 150 об/мин, дает для  $\delta$  величины порядка 0,002—0,005 см. Вейгерт <sup>24</sup> находит величины того же порядка для растворов  $\text{KMnO}_4$ . Для  $\text{CuSO}_4$  по определению Самарцева <sup>21</sup> с циркуляционным устройством его аппарата  $\delta$  — изменялась в пределах от 0,006 до 0,018 см и зависела в первую очередь от скорости протекания электролиза. Влияние же плотности тока на  $\delta$  оказалось весьма незначительным. Мы приняли в наших подсчетах  $\delta = 0,007 \text{ см}$ .

Наконец  $C_0$  подставлялось в  $\frac{2\text{-эquiv.}}{l}$ , а  $F$  — в кулонах. Полученные таким образом величины  $K$  сопоставлены в табл. 8 с величинами  $K$ , найденными экспериментально.

Как видно из приведенного сопоставления, порядок величин  $K$ , найденный из уравнения (2а), удовлетворительно согласуется с опытным.

С помощью полученных экспериментально значений "химической" поляризации ( $E_x$ ) были графически проверены все четыре возможных зависимости  $E_x$  от плотности тока, предложенные Эрдей-Груц и Фольмером, <sup>25</sup> а именно:

$$E_x = k_1 D \quad (5)$$

$$E_x = a + k_1 \lg D \quad (6)$$

$$E_x = \frac{1}{a + k_1 \lg D} \text{ и} \quad (7)$$

$$E_x = \frac{1}{a + k_1 \lg D} \quad (8)$$

Эта проверка показала, что во всех проведенных нами опытах уравнение (7), выведенное Эрдей-Груц и Фольмером в предположении, что причиной „химической“ поляризации при осаждении металлов из растворов простых солей является замедленность двухмерного образования зародышей кристаллов, наиболее

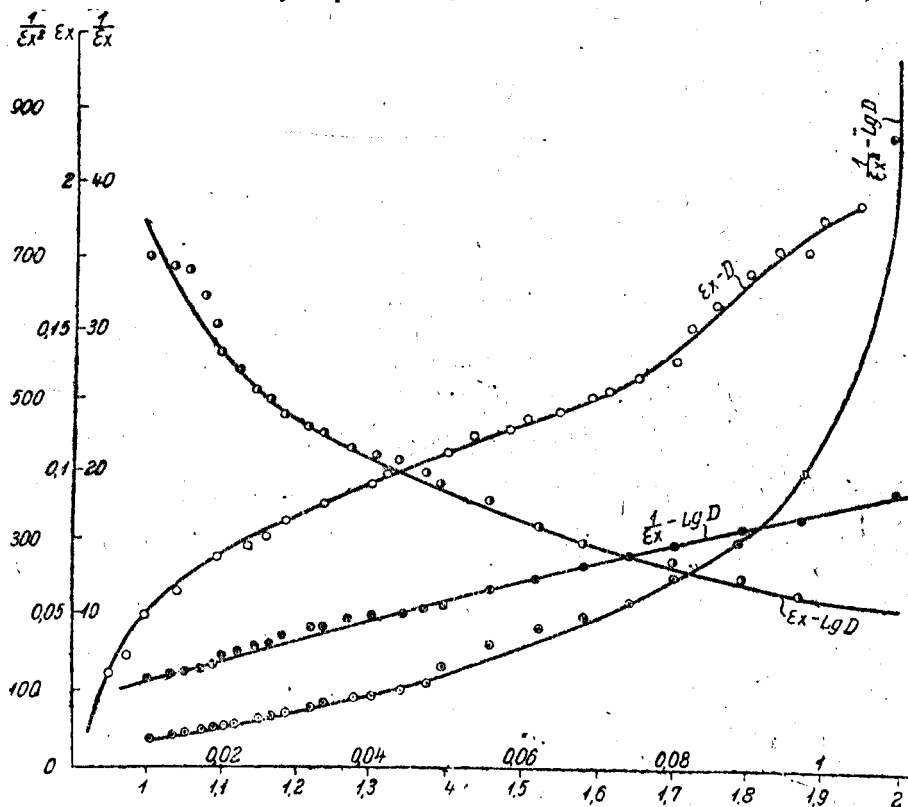


Рис. 5.

удовлетворительно согласуется с экспериментальными данными. Для иллюстрации мы приводим один из многих рисунков этой графической проверки (см. рис. 5).

ТАБЛИЦА 9  
подсчет  $E_{\text{Cu/Cu}^{2+}}$  для 0,4 н.  $\text{CuSO}_4$  и 0,1 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$   
 $E_{\text{обр}} = 0,2804$ ;  $a = -20$ ;  $k_1 = 16$ ;  $t^\circ = 25^\circ$

| $D \text{ A/cm}^2$ | $\lg D$   | $E_k$   | $E_{\text{опыт}}_{\text{Cu/Cu}^{2+}}$ | $E_{\text{вычисл}}_{\text{Cu/Cu}^{2+}}$ |
|--------------------|-----------|---------|---------------------------------------|-----------------------------------------|
| 0,0006             | — 3,22185 | 0,00028 | 0,255                                 | 0,248                                   |
| 0,0043             | — 2,36653 | 0,00216 | 0,224                                 | 0,222                                   |
| 0,0053             | — 2,24413 | 0,00294 | 0,213                                 | 0,213                                   |
| 0,0057             | — 2,11351 | 0,00416 | 0,200                                 | 0,204                                   |
| 0,0077             | — 2,01323 | 0,00550 | 0,192                                 | 0,192                                   |
| 0,0097             | — 1,92445 | 0,00715 | 0,174                                 | 0,178                                   |
| 0,0119             | — 1,85387 | 0,00894 | 0,161                                 | 0,165                                   |
| 0,0140             | — 1,79048 | 0,01118 | 0,152                                 | 0,154                                   |
| 0,0162             | — 1,74232 | 0,01348 | 0,142                                 | 0,141                                   |
| 0,0181             | — 1,69250 | 0,01670 | 0,126                                 | 0,123                                   |
| 0,0203             | — 1,65561 | 0,02196 | 0,108                                 | 0,104                                   |
| 0,0221             | — 1,62342 | 0,02452 | 0,075                                 | 0,088                                   |

В табл. 9—14 приведены величины потенциала осаждения меди, полученные нами экспериментально и вычисленные по уравнению:

$$E = E_{\text{обр}} + 0,03 \lg(1 - kD) + \frac{1}{k_1 \lg D - a} \quad (9)$$

Как показывают приведенные табл. 9—14, потенциал осаждения меди, найденный на опыте, удовлетворительно согласуется с вычисленным по уравнению (9) во всем интервале изменения плотности тока (от 1 мА/см<sup>2</sup> до предельной плотности тока).

ТАБЛИЦА 10

подсчет  $E_{\text{Cu/Cu}^{2+}}$  для 0,5 н.  $\text{CuSO}_4$  и 0,1 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$

$E_{\text{обр}} = 0,2864$ ;  $a = -8,0$ ;  $k_1 \gg 10,6$ ;  $t^\circ = 25^\circ$

| $D \text{ A/cm}^2$ | $\lg D$ | $E_{\text{к}}$ | $E_{\text{опытн}}^{\text{Cu/Cu}^{2+}}$ | $E_{\text{вычисл}}^{\text{Cu/Cu}^{2+}}$ |
|--------------------|---------|----------------|----------------------------------------|-----------------------------------------|
| 0,0035             | — 2,456 | 0,00097        | 0,225                                  | 0,226                                   |
| 0,0061             | — 2,215 | 0,00173        | 0,220                                  | 0,221                                   |
| 0,0086             | — 2,065 | 0,00225        | 0,212                                  | 0,212                                   |
| 0,0111             | — 1,955 | 0,00339        | 0,204                                  | 0,209                                   |
| 0,0136             | — 1,866 | 0,00432        | 0,194                                  | 0,197                                   |
| 0,0210             | — 1,678 | 0,00743        | 0,172                                  | 0,176                                   |
| 0,0243             | — 1,614 | 0,00911        | 0,170                                  | 0,167                                   |
| 0,0298             | — 1,526 | 0,01251        | 0,162                                  | 0,154                                   |
| 0,0360             | — 1,444 | 0,01787        | 0,122                                  | 0,130                                   |
| 0,0400             | — 1,398 | 0,02308        | 0,112                                  | 0,116                                   |

ТАБЛИЦА 11

подсчет  $E_{\text{Cu/Cu}^{2+}}$  для 0,6 н.  $\text{CuSO}_4$  и 0,1 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$

$E_{\text{обр}} = 0,2925$ ;  $a = -3,0$ ;  $k_1 = 10,9$ ;  $t^\circ = 25^\circ$

| $D \text{ A/cm}^2$ | $\lg D$   | $E_{\text{к}}$ | $E_{\text{опытн}}^{\text{Cu/Cu}^{2+}}$ | $E_{\text{вычисл}}^{\text{Cu/Cu}^{2+}}$ |
|--------------------|-----------|----------------|----------------------------------------|-----------------------------------------|
| 0,008              | — 2,09691 | 0,00120        | 0,239                                  | 0,241                                   |
| 0,0108             | — 1,96658 | 0,00165        | 0,235                                  | 0,236                                   |
| 0,0165             | — 1,78252 | 0,00261        | 0,227                                  | 0,229                                   |
| 0,0200             | — 1,69897 | 0,00325        | 0,225                                  | 0,225                                   |
| 0,0228             | — 1,64207 | 0,00377        | 0,223                                  | 0,222                                   |
| 0,0289             | — 1,53910 | 0,00500        | 0,213                                  | 0,215                                   |
| 0,0370             | — 1,43180 | 0,00684        | 0,205                                  | 0,206                                   |
| 0,0460             | — 1,33724 | 0,00924        | 0,196                                  | 0,197                                   |
| 0,0530             | — 1,27572 | 0,01148        | 0,189                                  | 0,189                                   |
| 0,0620             | — 1,20761 | 0,01508        | 0,180                                  | 0,179                                   |
| 0,0700             | — 1,10791 | 0,01942        | 0,168                                  | 0,163                                   |

Из уравнения (9) видно, что помимо предельной плотности тока ( $D_{\text{пр}}^1 = \frac{1}{K}$ ), обусловленной концентрационной поляризацией, существует другая предельная плотность тока, обусловленная выражением  $E_x$  и равная

$$D_{\text{пр}}'' = 10^{\frac{a}{k_1}}$$

Однако величина этой последней по сравнению с  $D_{\text{пр}}^1$  чрезвычайно велика, например для опытов, приведенных в табл. 10 и 11, она составляет около 6 и 2 А/см<sup>2</sup>

в то время как  $D_{\text{пр}}$  равно соответственно 0,048 и 0,08 А/см<sup>2</sup>. Что же касается коэффициентов  $k_1$  и  $a$  уравнения (9), то согласно Эрдей-Груц и Фольмера они равны:

$$a = \frac{aFkT}{\pi r^2 O} \ln k' \quad \text{и} \quad k_1 = \frac{nFkT}{\pi r^2 O},$$

ТАБЛИЦА 12

подсчет  $E_{\text{Cu/Cu}^{2+}}$  для 0,7 н.  $\text{CuSO}_4$  и 0,1 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$

$E_{\text{обр}} = 0,2914; a = -7,07; k_1 = 13,7; t^\circ = 25^\circ$

| $D$ А/см <sup>2</sup> | $\lg D$   | $E_{\kappa}$ | $E_{\text{опытн}}^{\text{Cu/Cu}^{2+}}$ | $E_{\text{вычисл}}^{\text{Cu/Cu}^{2+}}$ |
|-----------------------|-----------|--------------|----------------------------------------|-----------------------------------------|
| 0,0034                | — 2,44856 | 0,00115      | 0,252                                  | 0,252                                   |
| 0,0047                | — 2,32790 | 0,00133      | 0,246                                  | 0,249                                   |
| 0,0078                | — 2,10791 | 0,00145      | 0,242                                  | 0,244                                   |
| 0,0110                | — 1,95861 | 0,00151      | 0,240                                  | 0,239                                   |
| 0,0139                | — 1,85699 | 0,00169      | 0,234                                  | 0,235                                   |
| 0,0170                | — 1,76955 | 0,00180      | 0,230                                  | 0,230                                   |
| 0,0230                | — 1,69250 | 0,00186      | 0,228                                  | 0,228                                   |
| 0,0234                | — 1,63078 | 0,00198      | 0,224                                  | 0,224                                   |
| 0,0297                | — 1,52724 | 0,00220      | 0,217                                  | 0,217                                   |
| 0,0360                | — 1,44370 | 0,00246      | 0,208                                  | 0,210                                   |
| 0,0430                | — 1,36653 | 0,00269      | 0,200                                  | 0,202                                   |
| 0,0500                | — 1,30103 | 0,00293      | 0,192                                  | 0,196                                   |
| 0,0560                | — 1,25181 | 0,00305      | 0,188                                  | 0,189                                   |
| 0,0650                | — 1,18709 | 0,00330      | 0,179                                  | 0,178                                   |

ТАБЛИЦА 13

подсчет  $E_{\text{Cu/Cu}^{2+}}$  для 1,0 н.  $\text{CuSO}_4$  и 0,1 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$

$E_{\text{обр}} = 0,2964; a = -7,4; k_1 = 13,1; t^\circ = 25^\circ$

| $D$ А/см <sup>2</sup> | $\lg D$   | $E_{\kappa}$ | $E_{\text{опытн}}^{\text{Cu/Cu}^{2+}}$ | $E_{\text{вычисл}}^{\text{Cu/Cu}^{2+}}$ |
|-----------------------|-----------|--------------|----------------------------------------|-----------------------------------------|
| 0,0072                | — 2,14267 | 0,000877     | 0,252                                  | 0,252                                   |
| 0,0102                | — 1,99140 | 0,000978     | 0,245                                  | 0,242                                   |
| 0,0134                | — 1,87290 | 0,00167      | 0,238                                  | 0,237                                   |
| 0,0162                | — 1,79048 | 0,00207      | 0,232                                  | 0,232                                   |
| 0,0198                | — 1,70338 | 0,00256      | 0,226                                  | 0,227                                   |
| 0,0228                | — 1,64782 | 0,00313      | 0,222                                  | 0,223                                   |
| 0,0260                | — 1,58503 | 0,00343      | 0,218                                  | 0,218                                   |
| 0,0288                | — 1,54061 | 0,00393      | 0,212                                  | 0,214                                   |
| 0,0340                | — 1,46852 | 0,00479      | 0,202                                  | 0,207                                   |
| 0,0400                | — 1,39794 | 0,00585      | 0,196                                  | 0,198                                   |
| 0,0420                | — 1,37675 | 0,00602      | 0,192                                  | 0,196                                   |
| 0,0450                | — 1,34679 | 0,00681      | 0,189                                  | 0,191                                   |
| 0,0500                | — 1,30103 | 0,00786      | 0,182                                  | 0,185                                   |
| 0,0530                | — 1,23675 | 0,00851      | 0,180                                  | 0,182                                   |
| 0,0580                | — 1,22185 | 0,00971      | 0,174                                  | 0,173                                   |
| 0,0600                | — 1,18709 | 0,01016      | 0,170                                  | 0,170                                   |
| 0,0650                | — 1,16115 | 0,01159      | 0,166                                  | 0,162                                   |
| 0,0690                | — 1,14874 | 0,01279      | 0,158                                  | 0,158                                   |
| 0,0710                | — 1,12494 | 0,01344      | 0,154                                  | 0,151                                   |
| 0,075                 | — 1,12494 | 0,01485      | 0,146                                  | 0,145                                   |
| 0,080                 | — 1,09691 | 0,01685      | 0,138                                  | 0,136                                   |

Так как, далее, величины  $k'$  (коэффициент пропорциональности в выражении  $D = k'e^{-\frac{w_2}{k_1}}$ ) и  $\rho$  (реберное натяжение) только в первом приближении могут рассматриваться как строго постоянные, то коэффициенты  $a$  и  $k_1$  также могут несколько

ТАБЛИЦА 14  
подсчет  $E_{\text{Cu/Cu}^{2+}}$  для 0,6 н.  $\text{CuSO}_4$  и 0,2 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$   
 $E_{\text{обр}} = 0,2952$ ;  $a = -9$   $k_1 = 10$ ;  $t^\circ = 25^\circ$

| $D \text{ A/cm}^2$ | $\lg D$   | $E_k$  | $E_{\text{Cu/Cu}^{2+}}^{\text{опытн}}$ | $E_{\text{Cu/Cu}^{2+}}^{\text{вычисл}}$ |
|--------------------|-----------|--------|----------------------------------------|-----------------------------------------|
| 0,0004             | — 3,39797 | 0,0001 | 0,260                                  | 0,255                                   |
| 0,0051             | — 2,29243 | 0,0013 | 0,221                                  | 0,222                                   |
| 0,0072             | — 2,14267 | 0,0019 | 0,206                                  | 0,212                                   |
| 0,0145             | — 1,83863 | 0,0042 | 0,182                                  | 0,184                                   |
| 0,0170             | — 1,76955 | 0,0051 | 0,176                                  | 0,175                                   |
| 0,0198             | — 1,70333 | 0,0062 | 0,166                                  | 0,165                                   |
| 0,0224             | — 1,64375 | 0,0073 | 0,158                                  | 0,154                                   |
| 0,0350             | — 1,45593 | 0,0144 | 0,102                                  | 0,101                                   |
| 0,0390             | — 1,40894 | 0,0178 | 0,083                                  | 0,081                                   |

колебаться в зависимости от условий эксперимента. При этом нужно ожидать, что коэффициент  $a$  будет менее постоянным, нежели коэффициент  $k_1$ , так как первый содержит и  $k'$  и  $\rho$ , а второй лишь  $\rho$ .

В табл. 15 приведены величины коэффициентов  $a$  и  $k_1$ , полученные нами экспериментально; как показывает табл. 15, константа  $a$  менее постоянна, нежели  $k_1$ .

ТАБЛИЦА 15  
Величины  $a$  и  $k$  для различных растворов при  $25^\circ$

| Состав электролита  |                             | $a$    | $k$  |
|---------------------|-----------------------------|--------|------|
| $C_{\text{CuSO}_4}$ | $C_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ |        |      |
| 0,4 н.              | 0,1 н.                      | — 20,0 | 16   |
| 0,5 "               | 0,1 "                       | — 8,0  | 10,6 |
| 0,6 "               | 0,1 "                       | — 3,0  | 10,9 |
| 0,7 "               | 0,1 "                       | — 7,07 | 13,7 |
| 1,0 "               | 0,1 "                       | — 7,4  | 13,1 |
| 0,6 "               | 0,2 "                       | — 9,0  | 10,0 |

#### Основные выводы

1. Проведены измерения потенциалов осаждения меди из растворов, содержащих различные концентрации  $\text{CuSO}_4$  (0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 1,0 н.) при различных содержаниях  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (0,1 н. и 0,2 н.), при различных плотностях тока (от 1  $\text{mA/cm}^2$  до предельных плотностей тока) и при  $t^\circ = 25^\circ$ .

2. Показано, что эмпирическое уравнение Гордона:

$$E_{\pi} = E_0 + b \lg(1 - kD)$$

удовлетворительно согласуется с экспериментом до величины поляризации, равной  $P_0$ . Установлено, что величина  $P_0$  не может быть рассматриваема как „начальная“ поляризация, а лишь как поправочное слагаемое, указывающее нижний предел приложимости этого уравнения к опыту.

3. Обнаружено существование своеобразной поляризации при осаждении меди в области небольших плотностей тока (от 1 до 10 мА/см<sup>2</sup>), этот факт поставлен в связь с аналогичными наблюдениями А. Самарцева и К. Евтропьева над осаждением Ag на серебряном катоде, а также с наблюдениями ряда авторов над поляризацией при осаждении металлов на индифферентных электродах.

4. Установлено, что величина „химической“ поляризации ( $E_x$ ) при осаждении меди наиболее удовлетворительно согласуется с уравнением

$$E_x = \frac{1}{a + k_1 \lg D},$$

выведенным Эрдей-Груз и Фольмером в предположении, что причиной химической поляризации при осаждении металлов является замедленность двухмерного образования зародышей кристаллов.

5. Подсчеты показали, что величина коэффициента  $k_1$  при различных условиях опытов более постоянна, нежели коэффициент  $a$ , что следует также из допущений, сделанных при выводе уравнения.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Le Blanc, Abh. Buns. Ges., Halle, 1910.—2. R. Goebel, Dissert., Dresden, 1912.—3. D. Reichenstein, und A. Zieren, Zts. El. Ch. 19 (1913), 530.—4. E. Kern und R. Rowen, Trans. Am. Electrochem. Soc., Sept. 1929.—5. A. Gordon, Proc. Roy. Soc., Canada [3], 18 sekt. (1924), 116.—6. См. например E. Baars, Ber. Marburg. Acad. 63, 213 (1928).—7. F. Förster und Gäbler, Z. El. Ch. 36, 197 (1930).—8. Erdey-Gruz und Volmer, Z. Phys. Ch. 157, 165 (1931).—9. Erdey-Gruz und Volmer, Z. Phys. Chem. 150, 203 (1930).—10. Cp. Brandes, Z. Phys. Chem. 126, 196 (1927).—11. Cp. Volmer und Veber, Z. Phys. Chem. 119, 277 (1926).—12. Cp. Brandes, Z. Phys. Chem. 142, 97 (1929).—13. M. Volmer, Sow. Phys. 4, 349 (1933).—14. A. Samareev, Z. Phys. Chem. 168, 45 (1934).—15. См. например F. Foerster, Electrochemie wässriger Lösungen (1922), Leipzig, стр. 287.—16. Gordon, loc. cit.—17. А. Самарцев и К. Евтропьев, Известия Академии Наук СССР (1934), VII серия, № 4, стр. 603.—18. Le Blanc, Abh. d. D. Bunsen Ges. 3 (1909) стр. 76; Erdey-Gruz und Volmer, Z. Phys. Ch. 157, 182 (1931), Erdey-Gruz und Wick, Z. Phys. Ch. 162, 63 (1932).—19.  $x_{CuSO_4}$  и  $x_{H_2SO_4}$  при 25° взяты из таблиц Ландольта см. т. II, стр. 1076, табл. 208, 1923 г.—20. Thover, См. Ландольт, т. I, стр. 247, табл. 68, 1923 г.—21. A. Samarev, loc. cit.—22. Heyman, Z. Phys. Chem. 81, 213 (1912).—23. Brunner, Z. Phys. Ch. 47, 56 (1904).—24. Weigert, Z. Phys. Ch. 60, 520 (1907).—25. Erdey-Gruz und Volmer, loc. cit.

Поступило в Редакцию  
19 января 1935 г.

Отв. редакторы: А. Е. Фаворский и Д. И. Лещенко. Техн. редактор А. В. Смирнова.  
ОПТИ № 98. Индекс Т-Т-60. Тираж 3100 + 50 отд. отт. Сдано в набор 21/VII-35 г. Подписано в печать 27/IX-35 г. Формат бумаги 72 × 105. Уч.-авт. лист. 19,52. Бум. лист. 5<sup>3</sup>/<sub>8</sub>. Печ. зн. в бум. л. 146 000. Заказ № 1186. Ленгортлит № 24882. Выход в свет октябрь 1935 г.

3-я тип. ОПТИ им. Бухарина. Ленинград, ул. Моисеенко, 10.