

ОБ ЭЛЕКТРОДНЫХ ПРОЦЕССАХ ОСАЖДЕНИЯ И РАСТВОРЕНИЯ МЕТАЛЛОВ
В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ПРИРОДЫ ИОНОВ И КОНЦЕНТРАЦИИ

Н. А. Изгарышев и Е. Я. Майорова

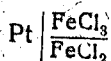
Центральный институт цветных металлов. Металлургический сектор. Москва

Электролиз солей кадмия и цинка

В настоящее время в литературе описано очень много случаев влияния гомогенные и гетерогенные химические реакции различных анионов и катионов, даже в тех случаях, если они не входят ни в состав конечных, ни промежуточных продуктов.

Было также изучено влияние некоторых солей на электродные потенциалы равновесий.

Так напр., А. Н. Саханов¹ изучил водородные потенциалы в соляной кислоте, Я. С. Пржеборовский² в бромистоводородной кислоте, а Н. А. Изгарышев и А. В. Турковская³ измеряли потенциалы окислительно-восстановительных электродов



в присутствии самых разнообразных ионов.

Наконец, Н. А. Изгарышев и Н. М. Груздева⁴ изучили влияние ионов на электросинтез персульфата аммония.

На основании указанного обширного материала можно было ожидать определенного влияния ионов на электродные процессы осаждения и растворения металлов; при этом дело должно идти не только о тех, которые непосредственно участвуют в процессе, но и о „посторонних“ ионах.

Изучение последнего вопроса имеет большое значение, не только для теории физико-химических процессов, но также и для электрометаллургии водных и расплавленных сред.

1) В процессе электролитического получения металлов различные ионы попадают в растворы в виде загрязнений, получающихся из руд при их растворении, и несомненно влияют на качество осадка, на выхода и энергетические показатели.

2) В практике гальваностегии уже давно применяют различные добавки солей, причем обычно их введение ошибочно мотивируется тем, что оно приносит пользу, лишь увеличивая электропроводность растворов.

Впервые исследование причин влияния упоминаемых ионов на процесс электролиза было произведено Н. А. Изгарышевым и Х. М. Равикович, которые изучили методом поляризационных кривых катодный процесс при электроосаждении никеля в присутствии ряда ионов. При этом обнаружилось, что при-

существовании „посторонних“ ионов, не участвующих в процессе, в большей или меньшей степени влияет не только на качество осадка, но и на характер поляризационных кривых, т. е. на самый механизм электродного процесса и на его энергетические показатели; было обнаружено также сильное влияние на выхода по току и дана некоторая рабочая гипотеза, объясняющая явления действием прибавленных ионов на степень гидратации ионов и молекул, а следовательно и на скорость катодного процесса.

После этого Э. Мюллер и Г. Борхман⁶ тоже изучали влияние некоторых анионов на электродные процессы при электролизе солей кадмия и цинка, однако всех упомянутых работ еще далеко недостаточно для более глубокого охвата и учета явлений, для создания более обоснованной теории как действия посторонних ионов, так и электродных процессов в целом, так как в этой области мы находимся еще далеко от полного понимания механизма явления.

Весьма актуальной задачей нашей современной электрометаллургии является изучение с указанной точки зрения электродных процессов при электролизе солей кадмия и цинка.

Методика и аппаратура

Для изучения катодного и анодного процессов был применен метод поляризационных кривых, который дал очень много ценных результатов для теории электролиза и до сих пор сохранил свое значение, несмотря на наличие более нового метода — осциллографического, редко применяемого, вследствие его большей сложности.

При наших опытах, с помощью каломельного элемента измерялось то напряжение, которое установилось на катоде или на аноде при определенных силах тока, постепенно увеличивающихся от нуля, причем на диаграммах, выражающих соотношение между силой тока и электродным напряжением, величины первой откладываются на ординатах, а второй на абсциссах.

Ванна для электролиза, изображенная на рис. 1, состоит из стеклянного прямоугольного сосуда размером $10 \times 10 \times 12$ см, плотно закрывающегося резиновой пробкой, которая имеет в середине отверстие для мешалки с гидравлическим запором для электродов, для капилляра сифонной трубки, обеспечивающей включение в измерительную цепь исследуемого электрода. Кроме того, через ту же пробку входят трубки для ввода и вывода водорода, так как измерения производились в атмосфере последнего для того, чтобы избежать на электродах химических окислительных процессов, могущих осложнить картину электрохимических явлений.

Исследуемый электрод вставлялся в эбонитовую рамку с вырезом эллиптической формы, так что на открытой части электрода, подверженной действию силовых линий, было обеспечено равномерное распределение силовых линий (см. рис. 2, представляющий рамку, и рис. 3, представляющий электрод).

Исследуемый электрод был изготовлен из меди, поверхность которой перед опытами покрывалась соответственно толстым слоем электролитического кадмия или цинка, причем для электроосаждения применялся раствор 1 н. сульфата кадмия, 0,1 н. серной кислоты, 0,1% клея при плотности тока $d = 100 \text{ А/м}^2$; перед опытами по электролизу цинковых солей электрод покрывался толстым слоем цинка из 1,5 н. растворов сернокислого цинка в присутствии 1 н. серной кислоты и 0,1% клея.

Аноды отливались из весьма чистых металлов: кадмий получен был электролизом в нашей лаборатории и имел состав: Cd — 99,997%; Pb — 0,061%.

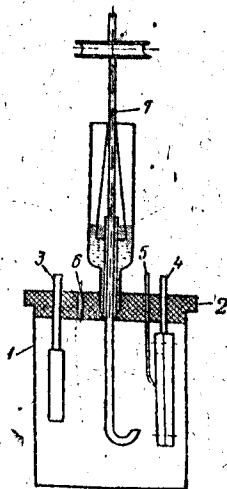


Рис. 1. Ванна для электролиза разм. $100 \times 100 \times 120$ мм.
1. Ванна. 2. Резиновая крышка. 3. Анод. 4. Катод. 5. Капилляр. 6. Отверстие для впуска водорода. 7. Стеклянная мешалка.

Fe — 0,002%. Цинк на аноде был химически чистый, лишь со следами примесей. Растворы готовились из химически чистых растворов (кроме клея и желатина), причем содержание кадмия и цинка в растворе проверялось с помощью электроанализа.

Все опыты по электролизу производились при постоянных условиях: 1) быстрого перемешивания для устранения диффузионной поляризации, 2) постоянной температуры 25°, поддерживаемой в термостате; 3) в атмосфере водорода.

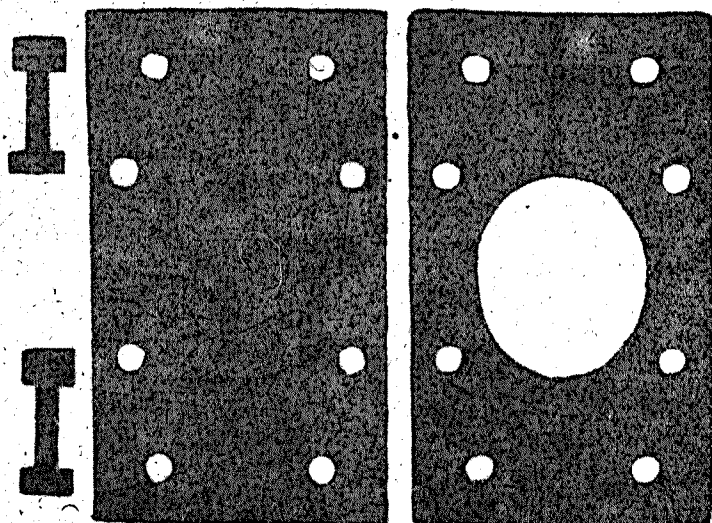


Рис. 2.

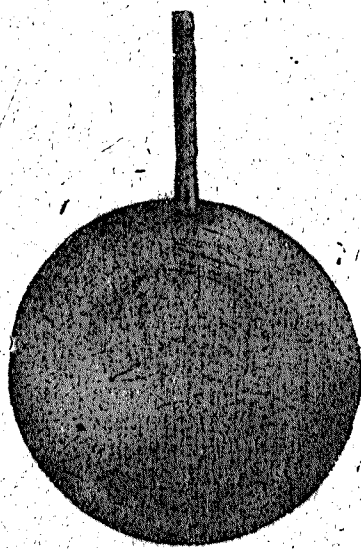


Рис. 3.

Перемешивание электролита осуществлялось стеклянной мешалкой, приводимой в действие электромотором. Водород получался электролизом 5 н. раствора едкого натра, в аппарате, позволявшем иметь весьма чистый водород, причем остающаяся в нем примесь кислорода устранялась с помощью платинированного асбеста в фарфоровой трубке (длина 60 см, ширина 2,5 см) при обогревании электротоком в 1,5 А.

Измерения производились компенсационным способом, как это представлено на рис. 4, на котором изображены как ответвление для производства электролиза, так и для измерений.

Электролиз в ванне начинался лишь после полного вытеснения воздуха, что имело место через 30 минут после пуска тока водорода.

При экспериментах до электролиза сперва измерялся потенциал равновесия, затем вводился ток с минимальной плотностью, которая записывалась так же, как и соответствующий ей электродный потенциал через десять минут после включения тока, когда эти величины принимали практически постоянное значение. После этого сила тока повышалась до определенной величины, затем вновь тем же чередом производились измерения до некоторой предельной величины, т. е. такой, дальнейшее повышение которой являлось бы излишним. После этого изучались величины электродвижущих сил при понижении силы и плотности тока.

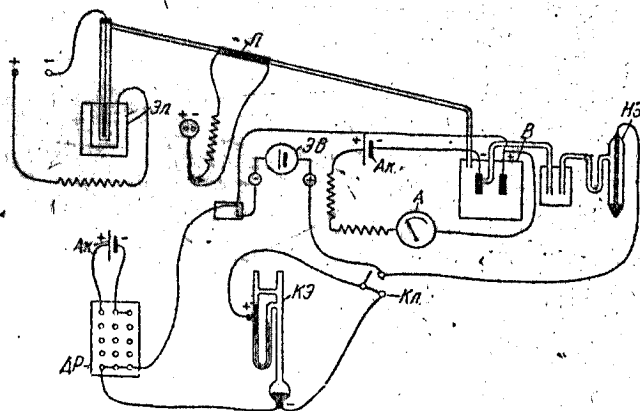


Рис. 4. A_k — аккумулятор. Эл. — электролизер. А — миллиамперметр. Э. В. — элемент Вестона. Н. Э. — нормальный элемент. К. Э. — капиллярный электрометр. Д. Р. — декадный реостат. П. — печь. К. — ключ. В. — ванна.

Более близкое ознакомление с примером результатов указанных измерений дает табл. 1, полученная при электролизе 1 н. хлористого кадмия в присутствии 0,1 н. соляной кислоты, причем в графе 1 м А приведены силы тока, D — плотности тока на изучаемом электроде (катоде), выраженные в $A \cdot 10^{-3}/cm^2$. Э. д. с. — электродвижущая сила на данном электроде и Δz — величина, равная разности между электродвижущей силой e' при данной D или I и потенциалом равновесия e_0 .

В дальнейшем будут приводимы лишь графические изображения поляризационных кривых, а соответствующие таблицы не будут помещены в целях экономии места.

На графиках поляризационных кривых величины электродвижущих сил для катодных процессов отложены направо от ординат, а для анодных процессов — налево от последних.

Кадмий

При изучении электролиза кадмиевых солей, с помощью кадмиевых электродов мы обратили особое внимание на следующие стороны дела:

а) Влияние на поляризационные кривые различных солей кадмия, а также влияние анионов, прибавленных в виде „посторонних солей“.

б) Влияние различных катионов, не дающих металлических осадков, и тех, которые могут быть осаждены вместе с кадмием, часто попадая в раствор в качестве загрязнений.

в) Зависимость поляризации от концентрации электролизруемой соли и температуры.

г) Влияние природы ионов на внешний вид осадков и на выход по току.

ТАБЛИЦА 1

Электролит: 1 н. CdCl_2 ; 0,1 н. HCl ; $t^\circ = 25^\circ$

I мА	$\Delta \epsilon$ д. с.	$\Delta \epsilon$	$\frac{D}{A} 10^{-31} / \text{см}^2$
0	0,7087		
1	0,7108	0,0021	0,18
2	0,7118	0,0031	0,33
3	0,7128	0,0041	0,50
4	0,7128	0,0041	0,65
6	0,7128	0,0041	1,0
10	0,7128	0,0041	1,6
20	0,7128	0,0041	3,3
40	0,7128	0,0041	6,6
60	0,7128	0,0041	10,0
40	0,7128	0,0041	6,5
20	0,7128	0,0041	3,3
10	0,7128	0,0041	1,6
6	0,7128	0,0041	1,0
4	0,7128	0,0041	0,65
3	0,7118	0,0031	0,50
2	0,7118	0,0031	0,33
1	0,7108	0,0021	0,18
0	0,7087		

д) Влияние желатины.

е) Анодная поляризация.

Катодный процесс

При электроосаждении таких металлов, как кадмий и цинк, катод может приобретать щелочную реакцию, вследствие выделения больших или меньших количеств водорода параллельно с основным процессом осаждения металлов. Так как это обстоятельство ведет к образованию гидратов окиси металлов, попадающих в осадок и влияющих на характер поляризационных кривых и качество осадка, то необходимы меры к поддержанию достаточно постоянной рН.

Это последнее достаточно успешно можно выполнить добавлением 2—3% борной кислоты, служащей буфером и не влияющей индивидуально на ход электродных процессов. Мюллер и Швабе в упомянутой работе прибавляли к соли кислоту с тем же анионом, который имелся в соли, причем получался 0,1 н. раствор этой кислоты.

Мы предпочли пользоваться первым способом, так как при наличии в растворах сильных кислот приобретает большое значение выделение водорода наряду с выделением металла, что сильно влияет на форму поляризационных кривых. Поэтому при изучении влияния примесей трудно учесть, на какой из двух процессов они влияют: на образование металла или водорода. В присутствии же буфера—борной кислоты, с одной стороны, выделение водорода практически равно нулю или ничтожно и, с другой стороны, не обнаруживаются гидраты окислов.

а. Электролиз солей кадмия

При изучении электролиза солей кадмия [в присутствии $\text{B}(\text{OH}_3)$] получились результаты, графически представленные на рис. 5, который показывает, что катодная

поляризация при осаждении кадмия из его различных солей выражается весьма различными кривыми, причем поляризационные явления наиболее резко выражены для $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ и значительно сглаживаются для других солей в следующем убывающем порядке: $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 > (\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cd} > \text{CdCl}_2 \approx \text{CdBr}_2 \approx \text{CdJ}_2$.

Для сравнения были приведены также данные электролиза тех же солей, в присутствии соответствующих кислот (0,1 н.-раствор).

Картина явлений, представленная на рис. 6 и 7, дает в общем тот же порядок величины катодной поляризации, за исключением того, что кривые имеют несколько иной вид, и влияние на поляризацию ионов Cl' , Br' , J' не одинаково.

Зависимость выхода по току и характера осадка от электролита приведена на табл. 1-а.

В качестве вспомогательных величин были получены числа, характеризующие потенциал равновесия кадмия в растворах и pH. Затем при помощи уравнения, применяемого для вычисления активности ионов А, были найдены эти величины для кадмия в растворах различных солей кадмия.

Полученные данные приведены в табл. 2, в следующем порядке.

Электролиты расположены сверху вниз в порядке возрастания катодной поляризации в этих средах (II столбец); в остальных столбцах помещены величины потенциалов равновесия кадмия (I), pH перед электролизом и после электролиза (III),

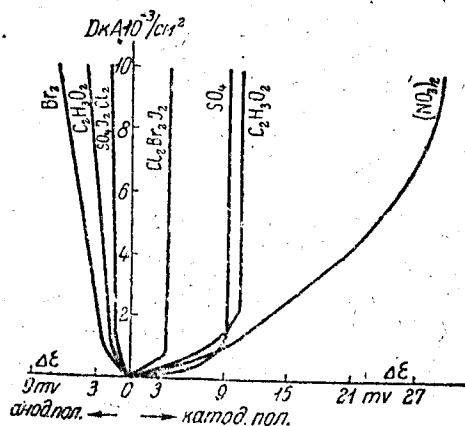


Рис. 5.

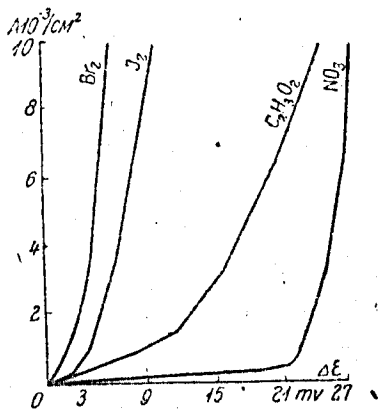


Рис. 6.

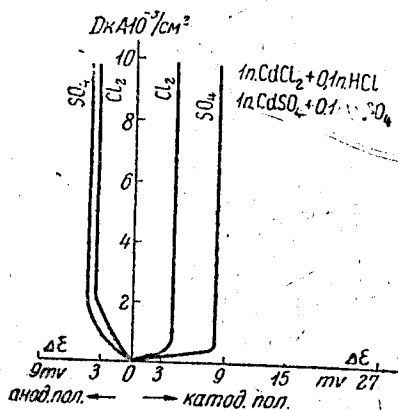


Рис. 7.

удельная электропроводность (IV) и в столбце V величины активности А и γ^* . Последняя величина была найдена по известному уравнению

$$\epsilon' = \epsilon_0 + \frac{RT}{nF} \ln A,$$

где ϵ' — потенциал кадмия в данном растворе, $\epsilon_0 = -0,40$ — нормальный потенциал кадмия в отсутствии посторонних примесей, а R , T и F в обычном их значении; принимая, что $C_{\text{cd}} = C\gamma$, где C — эквивалентная концентрация, а γ — кажущаяся степень диссоциации, были получены значения этой константы (табл. 3 и др.).

* В данном случае А соответствует C_{cd} (по классической теории).

ТАБЛИЦА 1-а

 $Dk = 100 \text{ A/м}^2$, $T^\circ = 25^\circ$: продолжительность электролиза 2 часа

Электролит	Условия электролиза			Вес осажд. кадмия	Выход тока в %	Вид и форма осадков
	Напряжение	Сила тока А	А/ч			
1 н. CdSO_4 0,1 н. H_2SO_4	0,4	0,24	0,48	0,985	97,9	Светлосерый, крупнокристаллический осыпающийся
1 н. CdCl_2 0,1 н. HCl	0,5	0,24	0,48	0,975	96,5	Светлосерый, мелкокристаллический неосыпающийся
1 н. CdBr_2 0,1 н. HBr	0,65	0,24	0,48	1,004	99,8	Светлосерый, крупнокристаллический, осыпающийся
1 н. CdJ_2 0,1 н. HJ	0,9	0,24	0,48	1,0002	99,4	Серебристо-белый, мелкокристаллический с нитеобразными наростами по ребру катода
1 н. $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 0,1 н. HNO_3	0,7	0,24	0,48	0,9904	98,5	Черный некристаллический
1 н. $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cd}$ 0,1 н. CH_3COOH	1,5	0,24	0,48	1,002	99,67	Серебристо-белый, мелкокрист. с ветвеобразными наростами по ребру катода

ТАБЛИЦА 2

I	II		III		IV		V
ε Потенциал равновесия	Состав электролита		pH		Удельная электро- проводность		A
			До опыта	После опыта	До опыта	После опыта	
—0,472	1 н. CdJ ₂	+ 3% B(OH) ₃	6,13	6,13	0,0168	0,0175	0,002
—0,466	1 н. CdBr ₂	+ 3% B(OH) ₃	6,13	6,13	0,027	—	0,005
—0,448	1 н. CdCl ₂	+ 3% B(OH) ₃	6	5,9	0,031	—	0,034
—0,436	1 н. CdSO ₄	+ 3% B(OH) ₃	3,9	3,9	0,0286	0,0295	0,067
—0,460	1 н. Cd(CH ₃ COO) ₂	+ 3% B(OH) ₃	6,13	6,13	0,014	—	0,008
—0,336	1 н. Cd(NO ₃) ₂	+ 3% B(OH) ₃	5,34	5,34			16

При сопоставлении этих величин выяснилось, что возрастание поляризации не стоит в связи с убыванием или ростом величин, приведенных в других столбцах.

хотя важно отметить, что pH несколько больше у тех солей, которые дают увеличение поляризации; во время электролиза pH меняется мало.

Изучение влияния ряда катионов щелочных и щелочноземельных металлов, показало, что они имеют очень большое влияние на поляризацию, как это видно из рис. 8, причем все соли действуют в сторону уменьшения поляризации.

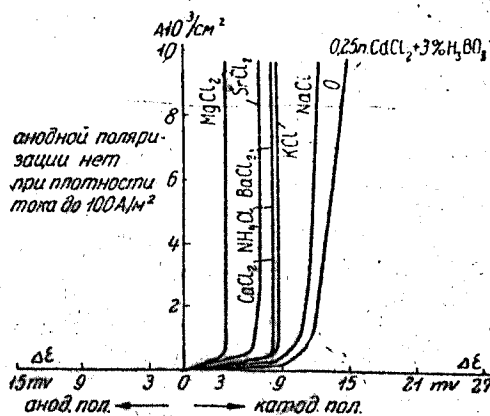


Рис. 8.

ТАБЛИЦА 3

Потенциал равновесия	Состав электролита	III		IV		V	
		pH		Удельная электропроводность		A	Y
		До опыта	После опыта	До опыта	После опыта		
-0,455	0,25 н. CdCl ₂ + 3% B(OH) ₃	6,0	5,9				
-0,487	0,25 " CdCl ₂ + 3% B(OH) ₃ + NaCl	5,44	5,61	0,0847	0,0883	0,0010	0,004
-0,498	0,25 " CdCl ₂ + 3% B(OH) ₃ + KCl	4,92	5,61	0,1040	0,1040	0,0004	0,001
-0,498	0,25 " CdCl ₂ + 3% B(OH) ₃ + NH ₄ Cl	4,92	5,96	0,1077	0,1152	0,0004	0,001
-0,484	0,25 " CdCl ₂ + 3% B(OH) ₃ + BaCl ₂	5,96	5,79	0,0798	0,0798	0,0012	0,004
-0,501	0,25 " CdCl ₂ + 3% B(OH) ₃ + CaCl ₂	6,13	6,13	0,117	0,108	0,0003	0,001
-0,490	0,25 " CdCl ₂ + 3% B(OH) ₃ + SrCl ₂	5,09	5,19	0,0741	0,0782	0,0007	0,003
-0,490	0,25 " CdCl ₂ + 3% B(OH) ₃ + MgCl ₂	5,61	5,61	0,0660	0,0693	0,0007	0,003

В табл. 3 расположены в порядке увеличения их влияния на поляризацию все изученные соли; там же помещены такие же данные, как в табл. 2, характеризующие электрохимические свойства изученных растворов. В последнем случае также не удавалось найти связи между рядами II и прочих столбцов.

6. Влияние некоторых примесей, сопровождающих кадмий в рудах

Из примесей, встречающихся в естественных условиях месторождений цинка обращает на себя особенно внимание мышьяк, который, будучи введен в раствор даже в самых малых количествах, уже оказывает сильное действие на поляризационные кривые в сторону увеличения поляризации.

На рис. 9 приведены кривые, полученные для 1 н. CdSO_4 в присутствии всего лишь 0,01 и 0,001 н. растворов As_2O_3 .

Сильное влияние мышьяка сказывается также и на физических свойствах катодного осадка — темносерого и не обладающего по внешности кристаллической структурой.

Медь и сурьма в небольших количествах не влияют практически на формы поляризационных кривых, так как выделяются первыми в начале процесса нацело.

В присутствии железа картина поляризационных явлений остается та же, несколько осложняясь на аноде процессом окисления двухвалентного железа.

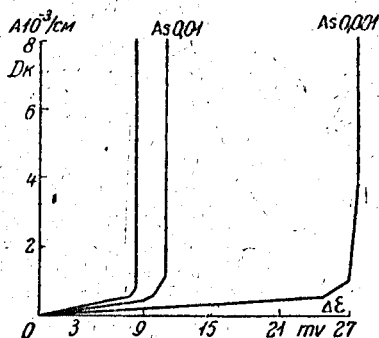


Рис. 9.

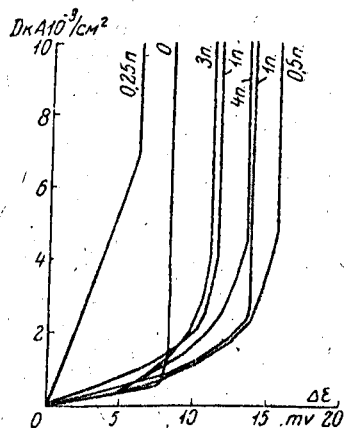


Рис. 10.

Явления поляризации при электролизе 1 н. растворов сернокислого кадмия в присутствии сернокислого цинка различных концентраций от 0,25 до 4 н. показывают весьма сложную картину взаимоотношений, представленную на рис. 10. Более детальное изучение задачи совместного выделения кадмия и цинка является предметом особого исследования ныне выполняемого.

в. Влияние концентрации и температуры

В качестве типичных солей, были изучены CdSO_4 и CdCl_2 . Существует распространенное мнение, что поляризация должна уменьшаться по мере увеличения концентрации электролизуемой соли, по крайней мере в том случае, если это связано с увеличением абсолютной концентрации катионов (вернее активности A).*

Результаты наших экспериментов привели к выводу, что положение дел для солей кадмия представляется значительно более сложным, как это вытекает из рисунков 11, 12 и 13, причем на рис. 11 и 12 представлены поляризационные кривые для CdSO_4 и CdCl_2 , а на рис. 13 — зависимость поляризации при некоторой определенной плотности тока α от концентрации соли.

Мы видим, что, начиная с 0,25 н. растворов, по мере повышения концентрации до 0,5, 1 н. и 2 н., поляризация последовательно уменьшается, но при 3 и 4 н. растворах вновь сильно возрастает, достигая в случае 4 н. CdSO_4 наибольшей степени поляризации.

При введении в раствор электролитов с одноименными анионами Na_2SO_4 и NaCl получается следующая картина.

Из опытов, представленных на рис. 14 и 15, поляризация в общем увеличивается с возрастанием концентрации одноименных анионов, т. е. возникают изм-

* По нашим опытам это имеет место при электролизе сернокислой меди.

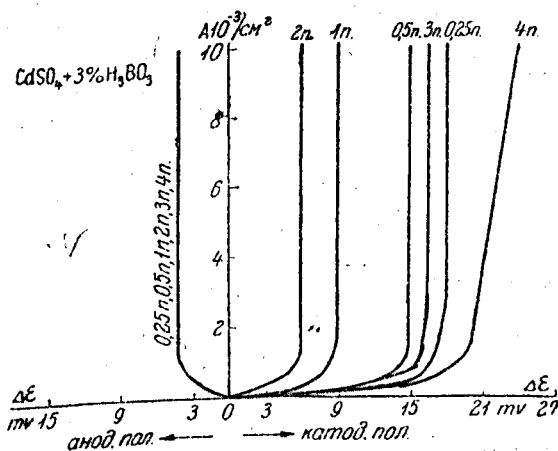


Рис. 11.

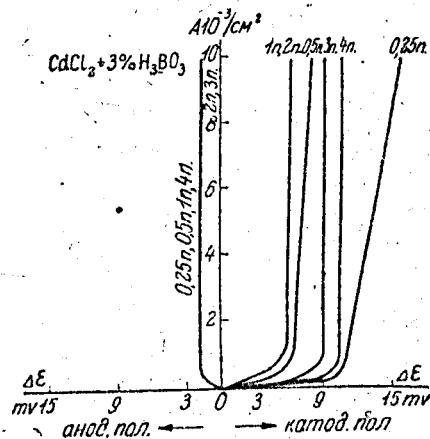


Рис. 12.

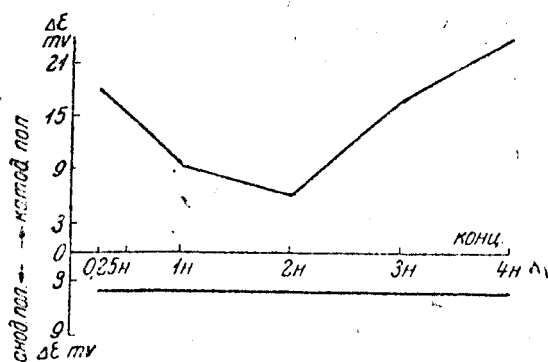
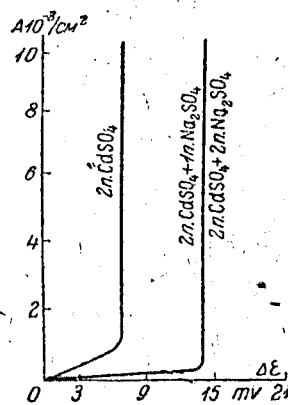
Рис. 13. Влияние концентрации на катодную и анодную поляризацию при плотности тока 100 А/м². Эл-т $\text{CdSO}_4 + 3\% \text{H}_3\text{BO}_3$, $t^\circ = 25^\circ$.

Рис. 14.

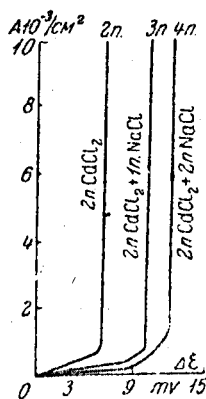


Рис. 15.

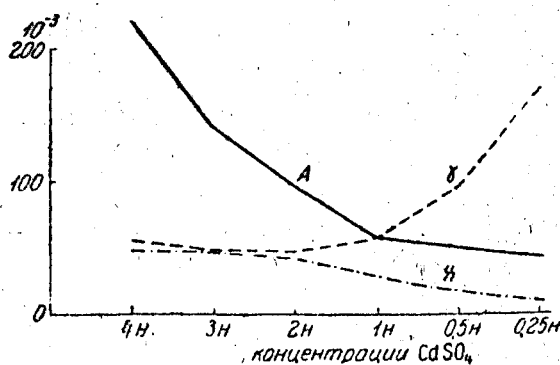


Рис. 15-а.

нения в том направлении, которое нужно ожидать с точки зрения классических основ электрохимии, в связи с понижением „концентрации“ свободных ионов.

Далее в целях объяснения наблюдаемых явлений поляризации в растворах CdSO_4 и CdCl_2 было произведено сопоставление этих явлений с рядом других величин, собранных в табл. 4 и 5 и на рис. 15-а.

ТАБЛИЦА 4

I Потенциал равновесия	II Состав электролита	III		IV		V	
		pH		Удельн. электро- проводность κ		A	γ
		До опыта	После опыта	До опыта	После опыта		
-0,410	0,25 н. $\text{CdSO}_4 + 3\% \text{B}(\text{OH})_3$	3,7	3,6	0,0099	0,0089	0,036	0,144
-0,438	0,5 „ $\text{CdSO}_4 + 3\% \text{B}(\text{OH})_3$	3,9	3,6	0,0172	0,0173	0,063	0,126
-0,436	1,0 „ $\text{CdSO}_4 + 3\% \text{B}(\text{OH})_3$	3,9	3,9	0,0286	0,0295	0,100	0,100
-0,430	2,0 „ $\text{CdSO}_4 + 3\% \text{B}(\text{OH})_3$	3,88	4,5	0,0411	0,0424	0,204	0,102
-0,425	3,0 „ $\text{CdSO}_4 + 3\% \text{B}(\text{OH})_3$	4,4	4,2	0,0478	0,0483	0,281	0,093
-0,419	4,0 „ $\text{CdSO}_4 + 3\% \text{B}(\text{OH})_3$	4,2	3,88	0,0495	0,0520		0,055

ТАБЛИЦА 5

I Потенциал равновесия	II Состав электролита	III До опыта	IV После опыта	V A	γ
-0,452	0,25 н. $\text{CdCl}_2 + 3\% \text{B}(\text{OH})_3$	6,1	5,7	0,016	0,064
-0,461	0,5 н. $\text{CdCl}_2 + 3\% \text{B}(\text{OH})_3$	6,1	5,2	0,017	0,034
-0,448	1 н. $\text{CdCl}_2 + 3\% \text{B}(\text{OH})_3$	6	5,9	0,022	0,022
-0,440	2 н. $\text{CdCl}_2 + 3\% \text{B}(\text{OH})_3$	4,5	4,9	0,042	0,021
-0,436	3 н. $\text{CdCl}_2 + 3\% \text{B}(\text{OH})_3$	4,4	4,7	0,057	0,019
-0,428	4 н. $\text{CdCl}_2 + 3\% \text{B}(\text{OH})_3$	4,4	4,7	0,107	0,026

В столбце II помещены данные о концентрациях солей в растворах, в ст. I — величины потенциалов равновесия кадмия, в III — величины pH, в IV — величины уд. электропроводности и в V — величины активности A, вычисленные из величин потенциалов равновесия, и кажущаяся степень диссоциации γ ($C\gamma = A$). На рис. 15-а представлено изменение с концентрацией величин κ , A, γ . Как видно из рис. 11, величина поляризации, постепенно убывая от конц. — 0,25 н. до 2 н., показывает минимум в 2 н. растворах, а затем возрастает при повышении концентрации до 4 н. (рис. 13). А между тем, все другие величины таблицы 4 показывают непрерывное увеличение или уменьшение числовых значений, что не даст возможности установить связи между поляризацией и свойствами растворов, напр., концентрацией свободных ионов по классической теории или с активностью иона Cd^{2+} — A, согласно более новой терминологии. По обычным воззрениям следовало бы ожидать уменьшения поляризации с ростом активности ионов A, однако наши ряды величин этого не показывают. Исключением является коэффициент γ , дающий также точку перегиба — минимум — как раз в 2 н. растворах.

Однако одно последнее совпадение само по себе еще не дает возможности вывести заключение о природе явления. Можно было бы заранее думать, что причиной увеличения поляризации будет понижение величин pH в наиболее крепких растворах, так как при этих условиях могло бы усиливаться выделение водорода и этот процесс мог бы стать главным, определяющим связь между силой тока и

напряжением. Однако на опыте такое положение вовсе не имеет места, так как рН не понижается для 3 н. и 4 н. растворов.

К аналогичным выводам приводит рассмотрение табл. 5, в которой собраны подсобные данные для растворов хлористого кадмия.

Кроме того, были поставлены особые эксперименты для выяснения того, зависят ли рассматриваемые явления от отдельных ионов или от каких-либо особенностей самих электролитов в целом (их молекул) в растворах. Так были изучены растворы хлористого кадмия при различных концентрациях в присутствии сернокислого натрия при тех же концентрациях.

Эти последние результаты, представленные на рис. 16 и в табл. 6 с принятыми нами обозначениями, указывают на иное положение дел в этих растворах по сравнению с растворами CdSO_4 . Поляризация по табл. 6 и рис. 16 только понижается с повышением концентрации растворов, не давая минимума, величины же A и γ дают минимумы; таким образом, сравниваемые между собой две системы тел ($\text{CdCl}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4$) и CdSO_4 проявляют совершенно различные электрохимические свойства.

В общем наши эксперименты заставляют признать, что в зависимости от концентраций изменяется не только количество ионов, но и качество — природа ионов, которые, сохраняя при всех условиях способность проводить ток, выявляют совершенно различные свойства при процессе разряда на катоде.

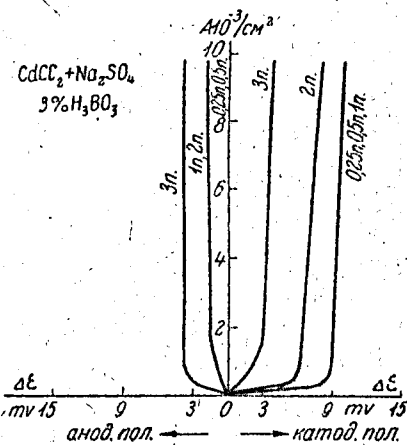


Рис. 16.

ТАБЛИЦА 6

Влияние добавки соли Na_2SO_4 в раствор CdCl_2 различн. концентраций + 3% $\text{B}(\text{OH})_3$

Потенциал равновесия ϵ_0	Состав электролита	рН		A	γ
		до опыта	после опыта		
— 0,462	0,25 н. CdCl_2 + 0,25 Na_2SO_4	6,13	6,13	0,007	0,028
— 0,452	0,5 н. CdCl_2 + 0,50 Na_2SO_4	6,13	6,6	0,007	0,014
— 0,485	1 н. CdCl_2 + 1,0 Na_2SO_4	4,7	6,6	0,001	0,001
— 0,454	2 н. CdCl_2 + 2,0 Na_2SO_4			0,013	0,006
— 0,450	3 н. CdCl_2 + 3,0 Na_2SO_4			0,019	0,006

Величины электропроводности κ , A , рН и γ , т. е. данные, характеризующие некоторые состояния статического характера не, стоят в связи с поляризацией; которая поэтому должна быть признана скорее явлением динамического типа, зависящим от скорости процесса.

Поставленные нами опыты по изучению влияния температуры на характер поляризационных кривых, представленные на рис. 17 и 18 для CdSO_4 и CdCl_2 , также подтверждают предположение о различных качествах ионов в зависимости от концентрации. Повышение температуры с 25° до 50°, правда, как правило, снижает поляризацию для CdSO_4 , но в различной степени при различных количествах

ных соотношениях. Особенно своеобразно положение дел при 2 н. и 1 н. концентрациях: в первом случае обе кривые для 25° и 50° — сравнительно весьма близки друг к другу, во втором же случае поляризация при 50° оказалась большей, чем при 25°, что противоречит обычным представлениям о том, что повышение температуры уменьшает поляризацию, вследствие соответствующего ускорения течения

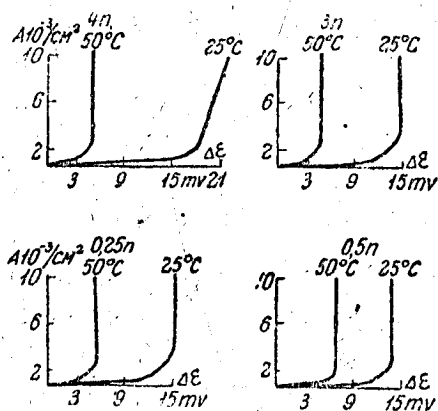


Рис. 17.

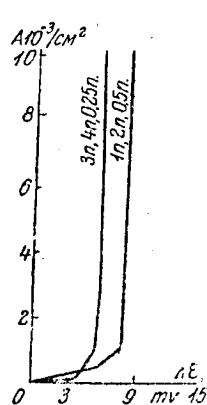


Рис. 18.

электродного процесса образования новых „свободных“ ионов на место разряженных, а также вследствие увеличения скорости диффузии.

Из наших опытов следует, что различная степень влияния температуры и даже направление ее влияния обуславливаются различием в качестве, в строении реальных ионов (а может быть молекул), поскольку эти свойства определяют механизм и скорость электродного процесса.

Вопрос, заключается теперь в том, какого характера эти изменения природы иона?

Опыты по изучению влияния концентрации при 25° на выхода и внешний вид осадка, как и следовало ожидать, привели к выводу, что концентрация и связанная с ним природа ионов заметно влияет и на выходы и на последние стадии электродных процессов, т. е. на катодную кристаллизацию металлов. Соответствующие данные представлены на табл. 7 и 8.

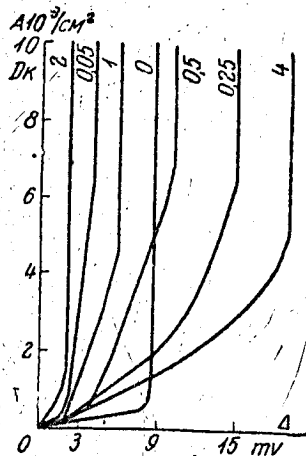


Рис. 19.

г. Влияние желатины

Влияние коллоидов на поляризационные кривые при электролизе солей цинка было детально изучено И. А. Изгарышевым ⁷ и сотрудниками, но для солей кадмия аналогичных исследований еще не было.

Наши опыты были поставлены обычным порядком с применением 1 н. раствора сернокислого кадмия, содержащего от 0,05 до 2 г желатины на 1 л. Эффект, как можно было ожидать, оказался очень значительным, причем максимум поляризации, повидимому, имеет место при 0,25 г желатины на литр, т. е. явления, наблюдаемые при изучении электролиза в присутствии солей кадмия и желатины, в общем аналогичны тем, которые были обнаружены для солей цинка с тем же коллоидом. Результаты представлены на рис. 19.

ТАБЛИЦА 7

Состав эл-та			Напря- жения в вольтах	Темп. °C	Продол- жит. эл-за в А/час	Выход тока в %	Вид и форма осадка
Cd норм.	SO ₄ г/л	B(OH) ₃					
4	224	30 г/л	0,7	25	1	100	Серебристо-белый; крупно-кристаллический с наростами.
			0,6	50	1	97,7	Серебристо-белый; мелко-кристаллический с наростами по ребрам катода.
3	168	То же	0,6	25	1	100	Серебристо-белый; крупно-кристаллический с наростами по ребрам катода.
			0,3	50	1	99	Серебристо-белый; мелко-кристаллический с наростами.
2	112	"	0,3	25	1	100	Серебристо-белый, кристаллический с небольшими наростами.
			0,5	50	1	97	Серебристо-белый; мелко-кристаллический с наростами.
1	56	"	0,6	25	1	91	Серебристо-белый, кристаллический с небольшими наростами по ребрам катода.
			0,5	50	1	99,6	Серый кристаллич. с черными точками и наростами по ребрам катода.
0,5	28	"	0,7	25	1	93,5	Серебристо-белый, мелко-кристаллич., с небольш. наростами по ребрам катода.
			0,8	50	1	100	Темногубчатый.
0,25	14	"	0,8	25	1	99	Серо-белый мелко-кристалл., по ребрам наросты.
			0,6	50	1	90	Черно-губчатый, осыпающийся.

д. Анодная поляризация

При сравнении всех приведенных на диаграммах кривых анодной и катодной поляризации бросается в глаза резкая разница типов этих кривых, причем первая поляризация выражена значительно слабее, и в некоторых случаях порядок расположений кривых анодной и катодной поляризации не одинаков; многие кривые на диаграммах анодной поляризации очень часто совсем сливаются с осью ординат. Эти явления показывают на то, что анодный процесс вовсе не является обращением катодного процесса, и механизм его совершенно иной.

ТАБЛИЦА 8

Состав эл-та			Напряж. в вольтах	Темп.	Выход тока в %	А/час	Вид и форма осадка
норм.	CdCl ₂ г/л	B(OH) ₃					
4	224	30	0,65	25	97	1	Серый, с большим количеством осыпающихся наростов.
3	168	30	0,7	25	95	1	Светлосерый, с меньшим количеством наростов.
2	112	30	0,8	25	95	1	Светлосерый, кристаллический, с небольшим количеством наростов.
1	56	30	0,8	25	93	1	То же.
0,5	28	30	0,9	25	94	1	Светлосерый, кристаллический, с большим количеством наростов, осыпающийся.
0,25	14	30	0,9	25	94	1	Светлосерый, кристаллический, с большим количеством мягких осыпающихся наростов.

Электродные процессы при электролизе сернокислого цинка

В целях сравнения были проведены опыты по электролизу различных солей цинка, при одинаковой концентрации, а также одной соли — сернокислого цинка при различных концентрациях тем же способом, какой был принят для солей кадмия; результаты первых экспериментов представлены на рис. 20, а вторых на рис. 21.

В табл. 9 и 10 помещены величины электропроводности ρH , A и γ -цинковых растворов. Сопоставление кривых на диаграмме 20 показывает на то, что поляризация возрастает в зависимости от аниона несколько не в том порядке, какой мы видели в случае солей кадмия. Этот факт подчеркивает, что электродные процессы зависят не только от природы аниона, но и от свойства каждой соли в целом.

Степень поляризации уменьшается следующим образом в ряду солей:

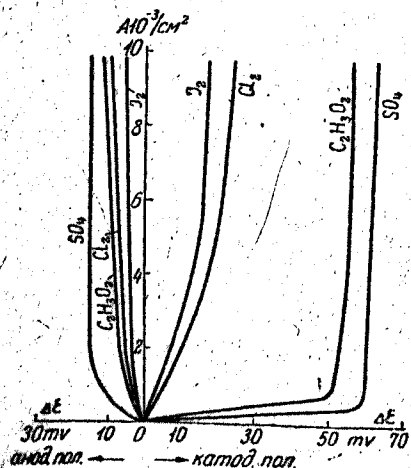
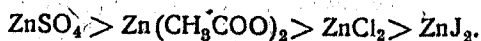


Рис. 20.

Увеличение концентрации сернокислого цинка (рис. 21) в отличие от результатов электролиза солей кадмия дает непрерывное увеличение поляризации по мере роста концентрации соли, что указывает на постепенное изменение состояния соли

в растворе. В случае применимости классических воззрений мы должны были бы ожидать, что с ростом абсолютной „концентрации“ ионов цинка или точнее актив-

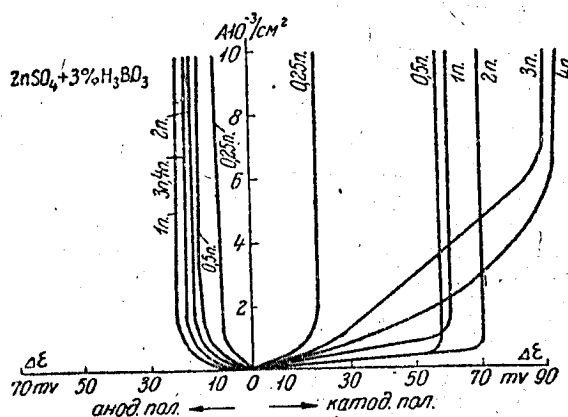


Рис. 21.

ности A поляризация должна уменьшаться; на самом деле такой закономерности мы не найдем, если примем во внимание числа таблиц 9 и 10.

ТАБЛИЦА 9

Потенциал равновесия	Состав электролита	pH		Удельн. электропро- водность	A
		до опыта	после опыта		
0,757	1 н. $\text{ZnJ}_2 + 3\% \text{B(OH)}_3$. . .	4,66	4,74	0,100	1,03
0,761	1 н. $\text{ZnCl}_2 + 3\% \text{B(OH)}_3$. . .	4,84	4,84	0,078	0,933
0,780	1 н. $\text{Zn(CH}_3\text{COO)}_2 + 3\% \text{B(OH)}_3$. . .	5,88	5,79	0,021	0,204
0,774	1 н. $\text{ZnSO}_4 + 3\% \text{B(OH)}_3$. . .	4,74	5,34	0,045	0,327

ТАБЛИЦА 10

Потен- циал равно- весия	Состав электролита	pH		Удельн. электро- проводность		A	γ
		до опыта	после опыта	до опыта	после опыта		
— 0,795	0,25 н. $\text{ZnSO}_4 + 3\% \text{B(OH)}_3$	4,4	5,24	0,0110	0,0106	0,061	0,24
— 0,790	0,5 н. $\text{ZnSO}_4 + 3\% \text{B(OH)}_3$	4,5	5,09	0,0184	0,0182	0,093	0,108
— 0,789	1 н. $\text{ZnSO}_4 + 3\% \text{B(OH)}_3$	4,23	4,9	0,0322	0,0322	0,100	0,100
— 0,784	2 н. $\text{ZnSO}_4 + 3\% \text{B(OH)}_3$	4,5	5,2	0,0489	0,0483	0,148	0,074
— 0,774	3 н. $\text{ZnSO}_4 + 3\% \text{B(OH)}_3$	4,7	4,9	0,0540	0,0534	0,327	0,109
— 0,767	4 н. $\text{ZnSO}_4 + 3\% \text{B(OH)}_3$	4,7	3,8	0,0554	0,0547	0,575	0,143

Теоретические выводы

Для объяснения электродных процессов осаждения и растворения металлов были предложены следующие теории.

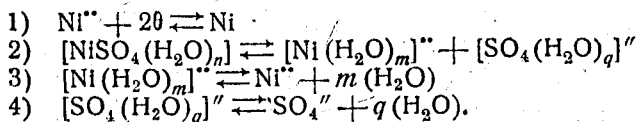
I. Ф. Ферстер⁸ — на основе опытов, проведенных методом поляризационных кривых, и М. Ле-Блан,⁹ исходя из исследований процессов с помощью осциллографа пришли к выводу, что явления поляризации нужно разделить на два типа: поляризация диффузионная и химическая. Первая возникает вследствие недостаточной скорости диффузии существующих в растворе и-образующихся на аноде катионов к катоду на смену разряжаемых.

Диффузионная поляризация практически вполне может быть устранена достаточно энергичным перемешиванием.

На катоде химическая поляризация объясняется медленностью течения электродного процесса или точнее малой скоростью образования ионов из молекул взамен разряженных на катоде; на аноде медленностью образования не диссоциированных молекул из катионов, возникших на аноде.

Обусловленное этою причиною уменьшение ионной концентрации на катоде, вызывает соответственное возрастание электродных потенциалов, а следовательно и поляризации на катоде; наоборот, увеличение концентрации вызывает падение разности потенциалов на аноде, что также является причиной поляризации. Замедленность процесса наблюдается в случае электролиза комплексных солей со сложными ионами, включающими металл, а также простых солей Ni, Fe и Co, вероятно потому, что они входят в более сложные гидратные комплексы.

Катодный процесс, например, для случая электролиза сернокислого никеля может быть представлен следующим рядом последовательных процессов, из которых первый, представляющий разряд „свободных“ катионов Ni^{++} , влечет за собой другие превращения, ведущие к образованию новых свободных катионов на место разряженных.



Далее Н. А. Изгарышевым было показано, что в неводных и смешанных растворах (водно-спиртовых, водно-ацетонных, водно-глицериновых) поляризация на катоде зависит от скорости образования и разряда свободных ионов из сольватированных электролитов.¹⁰ Наконец, исследования Изгарышева¹¹ и сотрудников по изучению электролиза в растворах, содержащих коллоиды, привели к выводу, что причиной особенно резко выраженной поляризации, в их присутствии, является образование ионноколлоидных комплексов, которые особенно замедляют электродные процессы.

II. Некоторые авторы¹² полагают, что причиной поляризации является замедление самого разряда и образования катионов на аноде, т. е. анодный процесс принимается аналогичным катодному процессу $M^{n+} + n e^- \rightleftharpoons M$, но обратно направленным.

III. Разбирая механизм анодного процесса, Закур¹³ пришел к выводу, что анодный и катодный процессы необратимы и что первый не состоит в первичном образовании катиона попутно с освобождением электрона. Первичным анодным процессом Закур считает разряд анионов на аноде, вслед за которым следует растворение металла разряженным анионом. Скорость этого процесса определяет характер поляризации при анодных процессах.

IV. Кольшюттер выдвинул совершенно иную теорию поляризации для случая электролиза солей никеля, основываясь как на поляризационных кривых, так и на измерении натяжения в электролитических осадках, которое бывало столь значительным, что в случае применения достаточно тонких пластинок в качестве

катодов, последние сильно изгибались под действием деформирующих сил. Как явления поляризации, так и деформации Кольшюттер¹⁴ объяснял следующим образом.

При осаждении никеля одновременно выделяется водород, образуя с ним соединения типа гидридов, причем поверхность катода, кроме того, насыщается водородом, так что кристаллизация металла при выделении на катоде происходит в среде адсорбированного водорода. По мере своего осаждения на катоде гидриды разлагаются с выделением водорода и свободного металла, что и вызывает сокращение металлической пленки или „контракцию“. Чрезвычайно резко выраженная поляризация для никеля будто бы зависит только от вышеуказанного механизма получения осадков, причем, следовательно, величина поляризации определяется электродвижущими силами, которые свойственны металлическим кристаллам и гидридам. Таким образом фактором, определяющим степень поляризации, является процесс, протекающий не в электролите, но в электродах.

Далее Кольшюттер пытался распространить свою теорию на другие металлы, упуская из виду, что для них выделение водорода является часто мало заметным и мало значащим процессом.

Перейдем к теоретическому объяснению тех явлений поляризации, которые были нами изучены.

Применение теории, приведенной под цифрой II, представляется невозможным, так как эта теория принимает, что весь катодный процесс заключается только в разряде „свободных“ ионов, анодный же процесс сводится к образованию новых катионов. Если бы это было так, то не могли бы иметь места те своеобразные изменения поляризации с концентрацией электролита, какие у нас наблюдались (рис. 11 и 12). Конечно, согласно этой теории, поляризация на катоде должна была бы уменьшаться с повышением концентрации электролитов, т. е. общей концентрации свободных разряжаемых ионов, причем это уменьшение должно бы идти плавно аналогично кривой концентрации ионов, а не такими скачками, как в наших случаях при больших концентрациях электролита. Кроме того, необходимо отметить, что теория II ныне мало приемлема, потому что современная теория растворов не признает вообще существования негидратированных или некомплексных „свободных“ ионов.

Теория Кольшюттера совершенно неприменима к нашему случаю, так как в наших буферированных растворах выделение водорода играет совершенно незначительную роль, о чем можно судить по чрезвычайно малому изменению pH во время электролиза, причем иногда это изменение вообще не имеет места. Кроме того, эта теория предполагает, что все причины возникновения поляризации сосредоточены в электродах, а между тем все наши данные указывают, что поляриза-

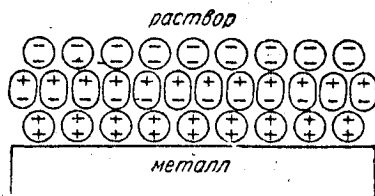


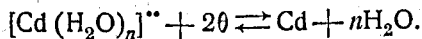
Рис. 22.

ционные явления находятся в тесной, хотя и не всегда понятной связи с веществами, присутствующими в растворах и их концентрациями.

Поэтому нам остается взять в качестве базы для всех дальнейших рассуждений теорию I, устранив разве из приведенных схем электродных процессов знаки свободных ионов, т. е. уравнение 1), в следующем предположении.

Согласно воззрениям Н. А. Изгарышева, кадмиевый электрод, образуя двойной слой, бывает покрыт гидратами катионов, как изображено на рис. 22, показы-

вающем ориентацию* диполей воды к кадмиевым катионам, скопившимся у поверхности металла-электролит, причем механизм разряда может быть представлен схемой.



Введение в уравнения свободных ионов Cd^{++} совершенно излишне, так как электродвижущая сила кадмиевых электродов создается при взаимодействии упругости растворения кадмия и сил исходящих конечно от ионов $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_n]^{++}$, противодействующих переходу металла в раствор; такое уточнение наших взглядов на электродный процесс нисколько не задевает формально математической стороны известного уравнения Нернста

$$e' = e_0 + \frac{RT}{nF} \ln C.$$

Таким образом мы должны себе представить, что по мере электролиза, при притоке электронов к кадмиеву катоду, поверхностные катионы нейтрализуются и превращаются в нейтральные атомы металла и на место их поступают из ближайших слоев раствора новые катионы, раздвигая при своем движении также воду, оставшуюся от гидрата $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})]^{++}$, окружающую электрод. Затем на электродах происходит адсорбция гидратирования катионов, затем разряжение и т. д., причем, скорость этих процессов в целом определяет степень поляризации на катоде.

Однако, если бы все изменения поляризации зависели единственно от природы и степени сложности гидратов, то никак не могло бы иметь место резкое повышение поляризации (в случае кадмия) при электролизе наиболее концентрированных растворов. Наоборот, мы бы должны ожидать для них уменьшение поляризации, потому что степень гидратации каждого иона, как известно, должна уменьшаться с ростом концентрации.

Для объяснения этих осложнений картины явлений нужно учесть склонность солей кадмия к комплексообразованию, на что указывает ряд косвенных наблюдений и особенно результаты определения чисел переноса сернокислого и хлористого кадмия при их различных концентрациях.

Так, согласно Кольраушу и Хольборну,¹⁵ числа переноса n анионов хлора в растворах хлористого кадмия, по данным Редлиха¹⁶ для сернокислого кадмия дают следующую картину изменений n при 18°.

ТАБЛИЦА 11

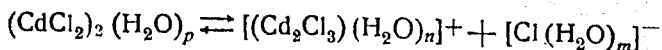
m 0,01	0,02	0,1	0,2	0,5	1	1,5	2	3	5	7
n_{Cl^-} 0,57	0,58	0,59	0,62	0,65	0,69	0,72	0,745	0,767	0,865	0,995
v 48,07	35,05	24,02	15,92	11,96	7,99	3,99	2,00	1,00		
$n_{\text{SO}_4^{--}}$ 0,621	0,628	0,632	0,638	0,646	0,659	0,677	0,706	0,746		

В табл. 11 m означает число молей на л, а v — число литров на один моль CdSO_4 . Величины чисел переноса растут по мере увеличения концентрации, показывая тем самым, что хлор и SO_4^{--} принимают все большее и большее участие в переносе тока, вследствие возрастающей комплексности кадмия или количества комплексных ионов его в крепких растворах.

Эти „химические“ комплексы являются также причиной наблюдаемых нами явлений. Судить об их структуре пока весьма затруднительно, однако можем себе

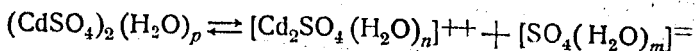
* Применительно к двухвалентным катионам⁺⁺; знаком $\oplus\oplus$ отмечен диполь воды. см. Ж. Р. Х. О. 58, 1175 (1926); Z. Elektroch., 32, 281 (1926) и 34, 128 (1928).

представить условно, что если свободным остается анион, хотя бы в виде гидрата, оставшаяся часть должна существовать в виде катионов и молекул типа приведенных в следующих уравнениях:

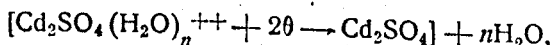


I.

или

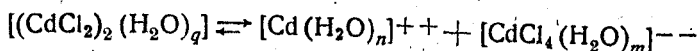


Эти комплексные катионы должны разряжаться на катоде медленнее, чем обычные гидратированные ионы по схеме

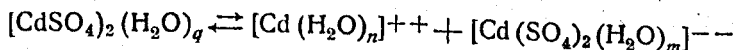


причем Cd_2SO_4 переходит в $\text{Cd} + \text{CdSO}_4$.

В случае, однако если учитываются лишь изменения величин чисел переноса n , то возможна другая схема II, построения комплексов, причем можно себе представить следующий механизм разряда:



II.



Последняя схема представляется менее вероятной, чем I, если принять во внимание изученные нами явления при электролизе, показывающие, что катионы должны быть сложнее, чем анионы, а между тем, по этой последней схеме катионы являются наиболее простыми, а анионы наиболее сложными.

Повышение температуры до 50° сглаживает различия в поляризационных кривых растворов различных концентраций, уничтожая явления поляризации, причем влияние t° значительнее именно в случае сильной поляризации (т. е. для 3 и 4 н. растворов), что должно объясняться распадом этих сложных катионов при повышенной температуре.

Аналогичные объяснения приложимы также к явлениям, наблюдаемым при электролизе сернистого цинка, тем более, что и в случае последнего числа переноса n_{SO_4} повышаются с ростом концентрации соли; так, согласно Гитторфу мы имеем следующие величины n_{SO_4} при некотором числе a г воды на 1 г соли

a	n_{SO_4}
2,5244	0,778
4,0518	0,760
267,16	0,636

Однако нужно заметить, что переход от влияния гидратации при разбавленных растворах к влиянию комплексообразования при концентрированных растворах не дает минимумов поляризации в случае солей цинка, обуславливая лишь постоянный рост поляризации.

При нашем исследовании анодных процессов, ранее изученных сравнительно мало, которое мы распространили на большие числа случаев и различных концентраций, выяснилось, что анодная поляризация выражается несравненно менее резко и определенно, иногда не давая даже логарифмических кривых.

Это обстоятельство указывает на то, что анодный процесс на растворимых электродах несимметричен процессу катодному. Первичным, определяющим общую скорость, процессом не является анодное растворение металла, но разряд анионов, вслед за которым идет уже растворение металла при действии продуктов разряда анионов.

Так как согласно приведенным нами соображениям анионы не входят в сложные комплексы, но только гидратированы и притом в меньшей степени, чем катионы,

то анодный процесс разряда анионов, совершающийся без задержек и притом деполаризуемый соединением их с металлом, не влечет за собой резких явлений поляризации.

Для объяснения зависимости поляризации от природы анионов солей мы должны признать, что эта зависимость является очень сложной для катодного процесса. При этих условиях может иметь влияние сама природа анионов, по различному влияющих своими полями на скорость электродных процессов.

Нельзя не учесть степень гидратации катионов у различных солей, так как последняя для катионов несомненно зависит от гидратации анионов, вовлекающих большее или меньшее количество воды в состав своих водных оболочек и тем самым по-разному отвлекающих воду из катионных оболочек.

Возможность таких случаев установлена работами Джонса, а также Н. А. Изгарышевым и С. С. Беркман.¹⁸

Наконец, значительное влияние нужно приписать различной структуре комплексов в применяемом электролите.

Наличие всех этих причин, имеющих большее или меньшее влияние на скорость электродного процесса, создает наблюдаемые нами суммарные поляризационные явления, стоящие как бы вне явлений связи с учтенными нами свойствами растворов, κ , A и γ . Кстати сказать, мы пытались установить связь между поляризацией и рядом других свойств растворов, оптическими явлениями, плотностями и т. д., но безрезультатно.

Причудливое влияние катионов объясняется как действием их электрических полей, так и образованием в растворах двойных солей.

Необходимо отметить, что не представляется возможным ставить форму наших поляризационных кривых в зависимость от характера поверхности катодов во время опытов с получением этих кривых, так как она остается практически неизменной при тех плотностях тока, которые определяют форму кривых.

Исследования над влиянием желатини при различных концентрациях повторили картину, уже наблюдавшуюся при электролизе серноокислого цинка, в присутствии коллоидов. Потому в данном случае имеет достаточное основание применение теории, предложенной Изгарышевым и сотрудниками. Согласно этой теории коллоиды образуют с катионами цинка адсорбционные комплексы, разряд которых протекает с различной скоростью в зависимости от степени дисперсности коллоида, его концентрации и связанной с этим степени сложности самого комплекса.

Главные результаты

- 1) Методом поляризационных кривых были подробно изучены катодные и анодные процессы при электролизе с кадмиевыми электродами различных солей кадмия и цинка.
- 2) Была изучена зависимость явлений поляризации для некоторых солей от температуры и концентрации.
- 3) Установлено наличие минимума поляризации при применении кадмиевых солей различной концентрации.
- 4) Были сопоставлены поляризационные явления со свойствами растворов: электропроводностью, отношением $\frac{\lambda v}{\lambda_{\infty}} = \alpha$, активностью A , γ и рН.
- 5) Был обсужден вопрос о применимости уже существующих теорий.
- 6) Была выявлена необходимость признать, что поляризационные явления стоят в зависимости от следующих главных причин: а) гидратации анионов; б) образования комплексных молекул и ионов; в) влияния электрических полей окружающих ионов на скорость электродных процессов; г) образования двойных солей.*

* Наличие комплексообразования у CdCl_2 и CdSO_4 в присутствии солей щелочных и щелочноземельных металлов показано методами определения активности и вязкости Брюлем — Gazzetta chim. Italiana, 64, 734 (1934) и Банкетти, там же, стр. 229.

7) Была установлена несимметричность анодных и катодных процессов.

8) Наилучшими условиями осаждения кадмия в растворах сернокислого и хлористого кадмия, обеспечивающими наиболее прочные и красивые осадки, является: температура около 25° и 1 н. концентрация, однако варьирование последней допустимо от 0,5 до 2 н.

9) Изученные посторонние примеси имеют резкое влияние на свойства осадка и характер электродных процессов. Особенное влияние на то и другое имеет мышьяк.

Работа выполнена при участии лаборантов Т. В. Заглодиной и Е. И. Петровой.

ЛИТЕРАТУРА

1. Исследование в области электрохимии, 1916. — 2. Z. phys. Ch. 107, 276 (1923). — 3. Z. phys. Ch. 140, 227 (1929). — 4. Ж. Р. Х. О. 62, 249 (1930). — 5. Z. phys. Ch. 140, 223 (1929). — 6. Z. Elektroch. 39, 34 (1933). — См. также Z. Elektroch. 39, 791 (1933). — 7. Z. Elektroch. 39, 791 (1933). — 8. Förster, Abhandlungen d. Bunsen-Gesellschaft 2 (1909). — 9. M. Le-Blanc, Abhandlungen d. Bunsen-Gesellschaft № 3 (1910). — 10. Изгарышев, О пассивности металлов. Ж. Р. Х. О. (1915). — 11. Kolloidchemische Beihefte XIV, 1—2 Heft (1921). — 12. Например J. G. Thomson, Z. Elektroch. 22, 233 (1916). — 13. O. Sackur, Z. Elektroch. 10, 841 (1910). Schoch and Randolpe, J. phys. Chemistry 14, 719. — 14. Transactions of Amer. Elektrochem. Soc. XLV, 229 (1924). — 15. Pogg. Ann. 106, 547 (1859); 39, 629 (1902); 43, 239 (1904). — 16. Z. phys. Ch. 37, 707 (1901). — 17. Pogg. Ann. 106, 337 (1859). — 18. Z. Elektroch. 37, 40 (1923).

Поступило в Редакцию
8 декабря 1935 г.