

КАТОДНАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ ПРИ ОСАЖДЕНИИ ЦИНКА ИЗ РАСТВОРОВ ПРОСТЫХ СОЛЕЙ

О. Есин и А. Левин

Уральский индустриальный институт, Свердловск

Введение

Природа электродной поляризации при осаждении металлов далеко еще не ясна и повидимому весьма специфична для каждого отдельного случая. В частности, литературные данные и высказывания отдельных авторов о характере поляризации при осаждении цинка не вполне однозначны.

Так например, ряд исследователей¹ констатирует заметную поляризацию при осаждении цинка из растворов его простых солей.

При этом Фрелих и Кларк полагают, что цинк имеет большую поляризацию, чем медь; напротив, Ньюбери находит, что они почти одинаковы (для $D_k = 100 \text{ мА/см}^2$).

Поскольку работа,² проведенная в нашей лаборатории, показала наличие у меди (при осаждении из растворов простых солей) значительной химической поляризации, вызванной замедленным образованием двухмерных зародышей кристаллов и подчиняющейся уравнению:

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

следует как будто бы ожидать, что и при осаждении цинка имеет место заметная химическая поляризация.

Наличие химической поляризации для цинка допускают например Леблан, Эрдей — Груц, Фольмер и Тон.³ Однако по мнению Леблана она обязана замедленному процессу дегидратации иона цинка, в то время, как Эрдей — Груц и Фольмер находят, что она вызвана слоевым ростом кристаллов. Тон полагает, что цинк, как металл, выделяющийся в хорошо образованных кристаллах, может осаждаться без заметной энергии активации на активных центрах кристаллической решетки катода.

На ряду с этим С. Глестон⁴ приходит к выводу, что при осаждении цинка из растворов комплексных цианидов имеет место только концентрационная поляризация. При этом необходимо иметь в виду, что в комплексных солях, вследствие прочной связи цинкового иона в комплексном анионе, необходимая для его разряда энергия активации должна быть значительной,⁵ и следовательно здесь существование химической поляризации, вообще говоря, вероятнее, чем для растворов простых солей.

Наконец в работе⁶ по изучению совместного разряда ионов цинка и водорода из растворов простых солей было показано, что удовлетворительное согласие общего уравнения для совместного разряда с экспериментальным материалом, полученным Рентгеном и Хёгелем, достигается при допущении, что осаждение цинка сопровождается лишь концентрационной поляризацией.

Настоящая работа имела целью получить дополнительный материал о характере катодной поляризации цинка при осаждении его из сернокислых растворов.

Условия проведения опытов

Для суждения о характере катодной поляризации при осаждении цинка были засняты кривые потенциал — плотность тока для растворов, содержащих различные концентрации сульфата цинка (0,5 н., 0,8 н. и 1,0 н.) и серной кислоты (0,1 н.,

0,2 н. и 0,3 н.). Так как однако осаждение цинка обычно всегда осложнено совместным разрядом ионов водорода, то для получения кривых, характеризующих поведение собственно цинка производилось определение выходов по току последнего.

В виду того, что на выход по току цинка оказывает заметное влияние частичное растворение его серной кислотой электролита, были поставлены опыты с целью оценить величину коррозионного эффекта, имевшего место в наших условиях.

При конструировании электролизера было уделено особое внимание исключению корковых и резиновых пробок и соединительных частей, обеспечению инертной атмосферы внутри аппарата⁸ (азот) и достаточной циркуляции электролита.

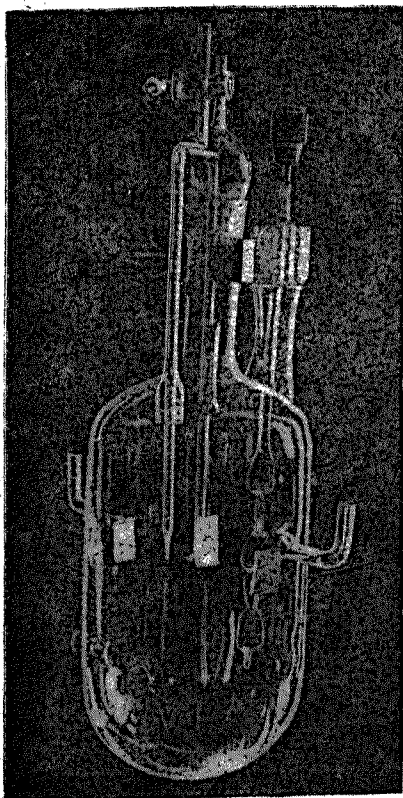


Рис. 1.

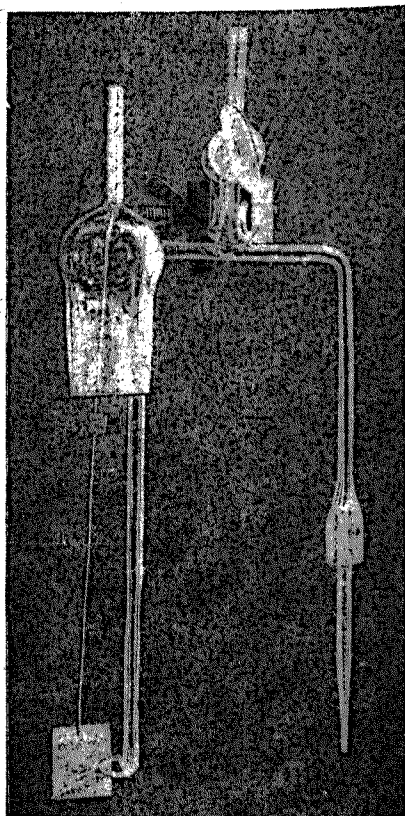


Рис. 2.

Электролизером служил стеклянный сосуд с рабочей емкостью около 1 л (см. рис. 1).

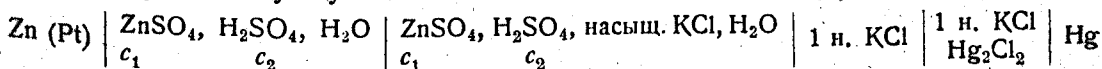
Благодаря такому сравнительно большому объему концентрация электролита в течение опыта оставалась практически постоянной. На противоположных сторонах аппарата были впаяны два платиновых анода, размерами $2,2 \times 1,6 \text{ см}^2$ каждый. Платиновый катод вводился в электролит через верхнюю стеклянную пробку (на шлифе) и помещался на равных расстояниях от обоих анодов, чем достигалось более равномерное распределение линий тока.

Для уменьшения роста дендритов и сгущения силовых линий на краях катода последний имел несколько большие размеры ($2,5 \times 2 \text{ см}^2$; рабочая поверхность 10 см^2), чем аноды. Перед каждым опытом катодная поверхность тщательно очищалась, промывалась водой и алкоголем. Циркуляция электролита осуществлялась

винтообразной стеклянной мешалкой, сидящей на ртутном затворе. Постоянство числа оборотов мешалки поддерживалось регулированием напряжения аккумуляторов, питающих мотор.

Для определения потенциала осаждения цинка катод электролизера жидкостно соединялся при помощи электролитического ключа (с тонко оттянутыми двумя капиллярами, плотно прижатыми к электроду с обеих сторон, см. рис. 2) через ряд промежуточных — растворов с нормальным каломельным электродом, который (в сочетании с цинковым) обеспечивал достаточно большую э. д. с. при измерениях. Потенциал нашего каломельного электрода был сравнен с нормальным водородным электродом и найден равным $+0,284$ (при 25°C), что и принято во всех дальнейших расчетах.

Для уменьшения величины диффузионного потенциала был принят метод Михаялиса. Катодное ответвление, идущее на компенсатор, представляло собою таким образом следующую цепь:



Измерения э. д. с. этой цепи проводились обычным компенсационным методом с помощью потенциометра (Кэмбридж) и зеркального гальванометра (Гартманн и Браун), как нуль инструмента.

В питающую цепь для определения выходов по току вводился медный кулонометр.

Электролизер и цепь катодного ответвления помещались в достаточно емкий водяной термостат (15 л), в котором с помощью терморегулятора поддерживалась температура $25^\circ \pm 0,5^\circ \text{C}$.

Исходные реактивы брались всегда химически чистые, сульфат цинка, кроме того, был несколько раз перекристаллизован. Азот, перед введением его в электролит, очищался и анализировался. Содержание кислорода в нем не превышало $0,5\%$.

Воспроизводимость катодных потенциалов и выходов по току цинка была достаточно удовлетворительной, за исключением очень малых плотностей тока (коррозия), а также больших, лежащих выше предельной плотности тока. В последнем случае имело место резко выраженное образование дендритов и связанное с ним изменение фактической рабочей поверхности катода (уменьшение действительной плотности тока, увеличение коррозии и т. п.). Измерение катодного потенциала при заданной плотности тока начиналось лишь с момента, когда электрод покрывался цинком.

Результаты измерений

1. Коррозия. Скорость коррозии катодного цинка определялась следующим образом: на платиновом катоде вначале электролитически осаждался достаточно

ТАБЛИЦА 1

$t = 25^\circ \text{C}$, перемешивание, азот

Состав электролита		Скорость коррозии: K	
конц. ZnSO_4	конц. H_2SO_4	z	амп.
		$\text{дм}^2/\text{час}$	дм^2
0,5 н.	0,1 н.	0,15	0,123
0,5 .	0,2 .	0,30	0,245
0,5 .	0,3 .	0,60	0,490
0,8 .	0,3 .	0,36	0,291
1,0 .	0,3 .	0,34	0,275

толстый слой цинка при тех же условиях и в том же аппарате, в котором производилось снятие кривых потенциал—плотность тока. Затем катод, после предварительного взвешивания снова вводился в электролизер и в течение известного времени подвергался корродирующему воздействию электролита. При этом соблюдались все условия, сопровождавшие снятие кривых потенциал—плотность тока (состав электролита, скорость перемешивания, температура, скорость пропускания азота и т. п.), кроме включения в цепь внешнего источника тока ($D_k = 0$). В результате ряда измерений были получены следующие средние величины скорости коррозии для применяемых составов электролита⁹ (табл. 1* на стр. 1541).

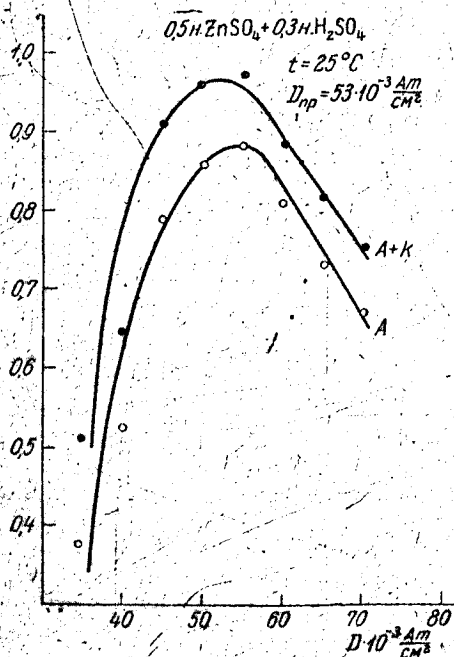


Рис. 3.

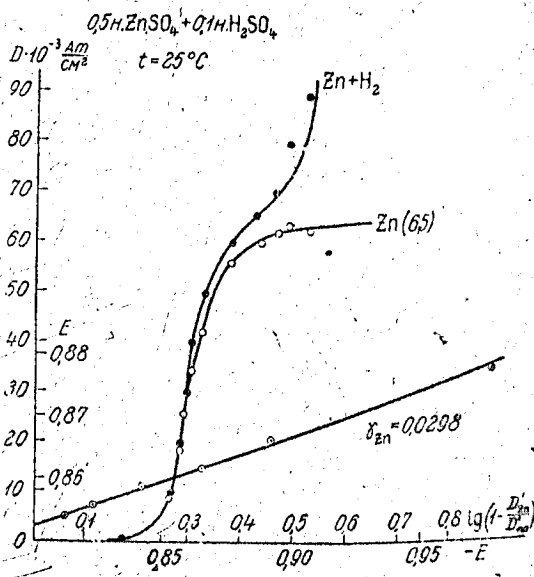


Рис. 4.

Насколько сильно понижает коррозия выхода по току цинка видно, например, из рис. 3, на котором даны выходы по току, фактически полученные (нижняя кривая) и выходы по току, исправленные учетом коррозионного эффекта (верхняя кривая).

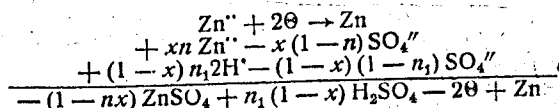
2. Поляризация. По экспериментально найденным суммарным кривым потенциал—плотность тока, осложненным совместным разрядом ионов водорода и коррозией цинка, были построены кривые, характеризующие поведение собственно цинка. Соответствующие пересчеты осуществлялись следующим путем. На основании величин скорости коррозии и фактически найденных выходов по току определялись выходы по току, которые имели бы место при полном отсутствии коррозии ($A + K$). Затем умножением их на соответствующую общую плотность тока находилась величина плотности тока, которая отвечала бы разряду собственно ионов цинка, не осложненному совместным выделением водорода и коррозией катодного осадка [$D'_{Zn} = D_{Zn} + K_1 = (A_{Zn} + K)D$]. Полученные таким образом кривые изображены на рис. 4 и 5.

Здесь верхняя кривая представляет собою суммарную, а нижняя собственно цинковую кривую. Как видно из приведенных рисунков, кривая потенциал—плотность тока для цинка имеет явно выраженную предельную плотность тока. Однако здесь на суммарной кривой не происходит такого резкого скачка потенциала, как это имело место в случае осаждения меди,¹⁰ что связано по видимому с тем обстоятель-

ством, что цинк, обладая более электроотрицательным потенциалом, дает кривую, тесно переплетающуюся с водородной.

В пользу того, что на цинковой кривой действительно достигнута предельная плотность тока, обязанная концентрационной поляризацией, говорят три обстоятельства: во-первых, более резкое изменение катодного потенциала в этой области; во-вторых то, что максимум выхода по току лежит вблизи этой плотности тока и, наконец, в-третьих, подсчет значений толщины диффузионного слоя (δ), который был осуществлен следующим образом.

Составив катодный баланс для цинковой кривой



получим выражение для концентрационной поляризации

$$E_k = \frac{RT}{0,434 \cdot 2F} \lg \left[1 - \frac{(1-xn)\delta}{2F\Delta C_0} D'_{\text{Zn}} \right] = \frac{RT}{0,434 \cdot 2F} \lg \left(1 - \frac{D_{\text{Zn}}}{D_{\text{пр}}} \right), \quad (1)$$

которая дает для предельной плотности тока (цинковой кривой)

$$D'_{\text{пр}} = \frac{2F\Delta C_0}{(1-xn)\delta}, \quad (2)$$

где C_0 — начальная концентрация ZnSO_4 в электролите, Δ — коэффициент диффузии сульфата цинка, принятый согласно данным Тoverта, ¹¹ равным $0,36 \text{ см}^2/\text{сутки}$, n — число переноса ионов цинка, подсчитанное по электропроводностям ионов $l_{\text{Zn}^{++}} = 54,2$ и $l_{\text{SO}_4^{--}} = 81,0$, ¹² а x — часть тока, переносимая ZnSO_4 , равная отношению удельных электропроводностей: ¹³

$$\frac{x_{\text{ZnSO}_4}}{x_{\text{ZnSO}_4} + x_{\text{H}_2\text{SO}_4}}$$

Пользуясь уравнением (2) и графически найденными предельными плотностями тока, были подсчитаны значения δ , которые сведены в нижеследующей таблице:

ТАБЛИЦА 2

$t = 25^\circ\text{C}$; $\Delta_{\text{ср}} = 0,36 \text{ см}^2/\text{сутки}$

Состав электролита		$D'_{\text{пр}} \cdot 10^3 \text{ А/см}^2$	$\delta, \text{ см}$
конц. ZnSO_4	конц. H_2SO_4		
0,5 н.	0,1 н.	65	0,0087
0,5 н.	0,2 н.	60	0,0087
0,5 н.	0,3 н.	53	0,0040
0,8 н.	0,3 н.	70	0,0045
1,0 н.	0,3 н.	80	0,0047

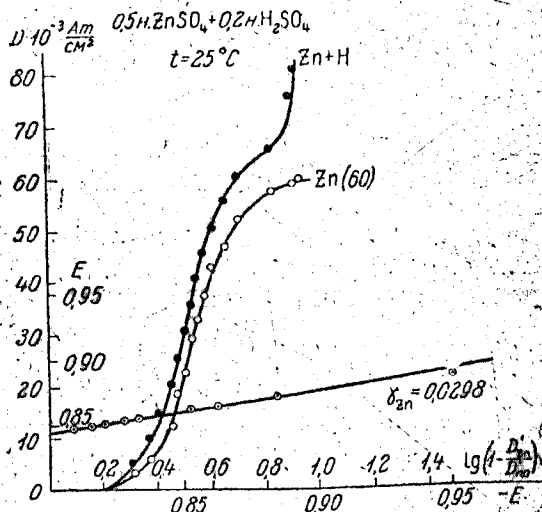


Рис. 5.

Как видно из табл. 2, порядок величины δ удовлетворительно согласуется с данными других авторов, ¹⁴ определявших δ самыми разнообразными методами, и

установившимися, что оно колеблется в пределах 0,002—0,006 см (по данным Самарцева¹⁵ от 0,006 до 0,018 см).

Перейдем теперь к рассмотрению характера поляризации цинка. Если бы осаждение цинка сопровождалось только концентрационной поляризацией, то катодный потенциал определялся бы уравнением:

$$E = E_p + \frac{RT}{2F0,434} \lg \left(1 - \frac{D'_{\text{Zn}}}{D_{\text{пр}}} \right) = E_p + E_k, \quad (3)$$

т. е. отложив на осях координат E и $\lg \left(1 - \frac{D'_{\text{Zn}}}{D_{\text{пр}}} \right)$, мы должны были бы получить прямую с угловым коэффициентом 0,0298 при 25°С. Как показывают рис. 2, 3 и 4, эти ожидания соответствуют действительности. Таким образом, при разряде ионов цинка из сернокислых растворов имеет место повидимому только концентрационная поляризация. Это заключение может быть еще проверено и следующим

ТАБЛИЦА 3

Электролит 0,5 н. $\text{ZnSO}_4 + 0,1$ н. H_2SO_4 . Скорость коррозии $k = 0,0015 \text{ г/см}^2 \cdot \text{час}$
 $D_{\text{пр}}' = 0,065 \text{ А/см}^2$ $t = 25^\circ \text{С}$

Продолж. опыта в час	$D \cdot 10^3 \frac{\text{А}}{\text{см}^2}$	E	$A\%$	$D_{\text{Zn}} \cdot 10^3 \frac{\text{А}}{\text{см}^2}$	$(A+k)\%$	$(D_{\text{Zn}} + k) \cdot 10^3 \frac{\text{А}}{\text{см}^2}$	$D_{\text{H}} \cdot 10^3$	$E - E_k$	$E - E_k'$
0,28	10	-0,854	78,56	7,86	83,60	8,4	1,6	-0,8521	-0,852
0,40	20	-0,856	80,00	16,00	85,10	17,0	3,0	-0,8522	-0,852
0,50	30	-0,859	81,78	24,60	85,87	25,8	4,2	-0,8524	-0,852
0,53	40	-0,862	83,40	33,40	86,50	34,6	6,4	-0,8522	-0,852
0,92	50	-0,866	82,30	41,10	85,00	42,5	7,5	-0,8523	-0,852
0,77	60	-0,878	91,89	55,00	94,16	56,5	3,5	-0,8527	-0,848
0,14	70	-0,893	83,60	58,50	85,41	59,8	10,2	—	-0,852
0,48	80	-0,899	76,70	61,30	80,41	64,3	15,7	—	-0,851
0,14	90	-0,905	65,30	58,70	66,65	60,0	30,0	—	—

ТАБЛИЦА 4

Электролит, 0,5 н. $\text{ZnSO}_4 + 0,2$ н. H_2SO_4 . Скорость коррозии $k = 0,0030 \text{ г/см}^2 \cdot \text{час}$
 $D_{\text{пр}}' = 0,06 \text{ А/см}^2$ $t = 25^\circ \text{С}$

Продолж. опыта в час	$D \cdot 10^3 \frac{\text{А}}{\text{см}^2}$	E	$A\%$	$D_{\text{Zn}} \cdot 10^3 \frac{\text{А}}{\text{см}^2}$	$(A+k)\%$	$(D_{\text{Zn}} + k) \cdot 10^3 \frac{\text{А}}{\text{см}^2}$	$D_{\text{H}} \cdot 10^3 \frac{\text{А}}{\text{см}^2}$	$E - E_k$	$E - E_k'$
0,85	20	-0,848	49,08	9,82	61,50	12,3	7,7	-0,8437	-0,846
0,62	25	-0,850	62,63	15,65	72,40	18,1	6,9	0,8433	-0,846
0,49	30	-0,851	63,83	19,15	74,20	22,3	7,7	0,8451	-0,846
0,23	35	-0,853	74,70	26,15	81,55	28,6	6,4	0,8446	-0,846
0,42	40	-0,854	72,50	29,00	80,00	32,0	8,0	0,8451	-0,846
0,37	45	-0,857	76,40	34,38	81,99	36,8	8,2	0,8457	-0,846
0,19	50	-0,860	79,65	39,82	84,30	42,2	7,8	0,8453	-0,846
0,25	55	-0,863	78,80	43,34	83,30	45,8	9,2	0,8474	-0,847
0,17	60	-0,871	81,70	49,02	85,46	51,5	8,5	0,8457	-0,850
0,13	65	-0,883	82,60	53,69	87,68	57,0	8,0	0,8447	-0,856
0,11	75	-0,890	84,96	63,72	88,00	66,0	9,0	—	—
0,10	80	-0,920	83,48	70,96	87,37	74,3	5,6	—	—

путем. Вычитая из катодного потенциала (E) величину концентрационной поляризации (E_k), мы должны ожидать (в случае отсутствия химической поляризации), что эта разность для данного состава электролита, температуры и перемешивания не будет зависеть от плотности тока и должна быть равна равновесному потенциалу цинка (E_p).^{*} Действительно, как видно из табл. 3, 4, 5, 6 и 7, — величина ($E - E_k$) остается постоянной для каждого состава электролита.

Предыдущие расчеты могут быть уточнены следующим образом. При построении цинковой кривой была выделена часть общей плотности тока, расходуемая лишь на разряд ионов цинка. Предшествующий баланс был бы справедлив, если бы та же самая часть плотности тока отвечала переносу $ZnSO_4$. Поскольку однако ионы переносятся всем током, следует исходить из другого катодного баланса:

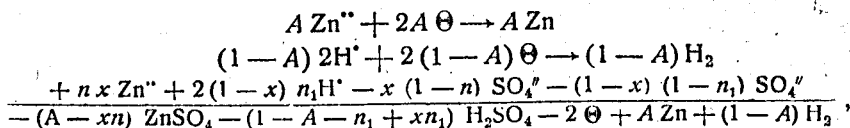


ТАБЛИЦА 5

Электролит 0,5 н. $ZnSO_4$ + 0,3 н. H_2SO_4 . Скорость коррозии $k = 0,0060$ г/см²·час.
 $D_{пр}' = 0,053$ А/см² $t^0 = 25^\circ C$

Продолж. опыта в час.	$D \cdot 10^3$	E	$A \%$	$D_{Zn} \cdot 10^3$ $\frac{A}{\text{см}^2}$	$(A + k) \%$	$(D_{Zn} + k) \cdot 10^3$ $\frac{A}{\text{см}^2}$	$D_{H_2} \cdot 10^3$ $\frac{A}{\text{см}^2}$	$E - E_k$	$E - E_k'$
2,48	35	-0,844	37,77	13,20	51,9	18,2	16,8	-0,836	-0,840
1,5	40	0,846	52,61	21,04	64,9	25,9	14,1	-0,836	-0,840
0,36	45	0,850	79,15	35,62	90,1	40,5	4,5	-0,835	-0,841
0,76	50	0,860	85,80	42,90	90,6	47,8	2,2	-0,827	-0,839
0,48	55	0,869	88,14	48,47	96,8	53,2	1,8	—	-0,837
0,88	60	0,870	80,11	48,66	88,2	52,9	7,1	—	-0,831
0,27	65	0,870	73,88	48,02	81,4	52,9	12,1	—	-0,841
0,57	70	0,873	67,40	47,18	74,6	52,2	27,8	—	—

ТАБЛИЦА 6

Электролит 0,8 н. $ZnSO_4$ + 0,3 н. H_2SO_4 . Скорость коррозии $k = 0,0034$ г/см²·час.
 $D_{пр}' = 0,07$ А/см² $t^0 = 25^\circ C$

Продолж. опыта в час.	$D \cdot 10^3$	E	$A \%$	$D_{Zn} \cdot 10^3$ $\frac{A}{\text{см}^2}$	$(A + k) \%$	$(D_{Zn} + k) \cdot 10^3$ $\frac{A}{\text{см}^2}$	$D_{H_2} \cdot 10^3$ $\frac{A}{\text{см}^2}$	$E - E_k$	$E - E_k'$
0,6	10	-0,839	41,8	4,18	52,1	5,2	4,8	-0,8380	-0,838
0,4	15	-0,840	45,4	6,81	54,5	8,2	6,8	-0,8384	-0,839
0,2	20	-0,842	72,9	14,59	79,2	15,8	4,2	0,8387	-0,839
0,59	30	-0,844	71,0	21,30	80,3	24,1	5,9	0,8385	-0,839
0,43	40	-0,848	73,2	29,28	80,4	32,1	7,9	0,8400	-0,841
0,39	50	0,850	77,1	38,55	82,6	41,3	8,7	0,8385	-0,839
0,40	60	0,854	77,4	46,44	81,9	49,1	10,9	0,8374	-0,838
0,27	70	0,855	79,5	55,65	83,5	58,5	11,5	—	-0,833
0,36	75	0,863	82,2	61,65	85,9	64,4	10,6	—	—
0,15	80	0,867	82,3	65,68	83,7	67,0	13,0	—	—
0,08	85	0,879	81,5	69,30	82,5	70,0	15,0	—	—

* Под „равновесным потенциалом“ понимается потенциал Zn в заданном растворе в отсутствии внешнего тока

ТАБЛИЦА 7

Электролит 1,0 н. $\text{ZnSO}_4 + 0,3$ н. H_2SO_4 . Скорость коррозии $0,0036 \text{ г/см}^2 \text{ час.}$
 $D_{\text{пр}} = 0,08 \text{ А/см}^2$ $\rho = 25^\circ \text{C}$

Продолж. слыта в час.	$D \cdot 10^3$ $\frac{\text{А}}{\text{см}^2}$	E	A %	$D_{\text{Zn}} \cdot 10^3$ $\frac{\text{А}}{\text{см}^2}$	$(A + k)$ %	$(D_{\text{Zn}} + k) \cdot 10^3$ $\frac{\text{А}}{\text{см}^2}$	$D_{\text{H}} \cdot 10^3$ $\frac{\text{А}}{\text{см}^2}$	$E - E_k$	$E - E_k'$
0,4	5,0	— 0,824	42,7	2,1	71,0	3,5	1,5	—	0,824
0,4	10,0	— 0,827	56,3	5,6	74,0	7,4	2,6	— 0,8258	— 0,827
0,47	20,0	— 0,830	62,9	12,6	76,6	15,3	4,7	0,8273	— 0,828
0,35	30,0	— 0,832	66,3	19,9	76,2	22,8	7,2	0,8277	— 0,828
0,35	40,0	— 0,835	72,1	28,8	79,4	31,8	8,2	0,8297	— 0,829
0,29	50,0	0,838	72,2	36,1	78,1	41,9	11,9	0,8304	— 0,828
0,29	60,0	0,841	74,0	44,4	78,6	47,2	12,8	0,8300	— 0,829
0,23	70,0	0,845	76,4	53,5	80,6	56,5	13,5	0,8298	— 0,829
0,24	75,0	0,847	75,1	56,3	79,2	59,4	15,6	0,8295	— 0,827
0,23	80,0	0,854	77,9	62,3	81,4	65,1	14,9	0,8303	— 0,827
0,12	85,0	0,857	79,7	67,7	82,2	69,8	15,2	0,8273	— 0,820
0,12	90,0	0,861	77,7	69,9	80,7	72,6	17,4	0,8292	—
0,08	95,0	0,860	77,7	73,8	79,1	75,1	19,9	—	—
0,20	98,0	0,862	80,7	79,1	83,1	81,4	16,6	—	—

откуда величина концентрационной поляризации напишется:

$$E' = \frac{RT}{F \cdot 0,4343} \cdot \lg \left[1 - \frac{\delta(A - x_n)}{\Delta 2FC_0} D \right], \quad (4)$$

где D — общая (суммарная) катодная плотность тока. Из уравнения (4) следует, что величина общей плотности тока, при которой для разряда ионов цинка наступают предельные условия, равна

$$D_{\text{пр}} = \frac{\Delta 2FC_0}{\delta(A - x_n)} = \frac{a}{(A - x_n)} \quad (5)$$

и является функцией выхода к току. Полагая, что в определенной точке перегиба общей кривой потенциал — плотность тока достигнуты предельные условия для разряда ионов цинка, и зная отвечающую ей величину A , можно определить константу a . Последняя кроме того может быть подсчитана и непосредственно, если принять ранее найденные значения для δ . Оба метода расчета a дают близкие результаты. После этого (зная a) можно определить $D_{\text{пр}}$ для любой точки кривой по соответствующей величине A . Сделанные таким путем расчеты величин $E - E_k'$ приведены в последней колонке табл. 3, 4, 5, 6 и 7. Как видно из таблиц, значения $E - E_k'$ также остаются постоянными для заданного состава электролита.

Таким образом казалось бы можно думать, что при осаждении цинка из серно-кислых растворов имеет место только концентрационная поляризация.

Необходимо однако отметить следующее. Если сопоставить величины $E - E_k'$ со значениями равновесных потенциалов цинка, измеренных в тех же растворах, то вместо требуемого равенства обеих величин получим, что $E - E_k'$ всегда приблизительно на 60 милливольт отрицательнее E_p . Это обстоятельство указывает на наличие какой-то поляризации, повидимому быстро растущей при очень малых плотностях тока и остающейся в дальнейшем (при малых, средних и больших плотностях тока, т. е. при наших рабочих условиях) практически не зависящей от D .

В виду чрезвычайно резко выраженного влияния коррозии при малых плотностях тока (в наших растворах при малых плотностях тока иногда не удавалось получить заметного осадка цинка в течение 24 часов непрерывного электролиза) экспериментально проследить это явление не удалось.

В заключение остановимся на водородной части кривой. Если из общей плотности тока вычесть часть ее, идущую на разряд ионов цинка (с поправкой на коррозию), то получим плотность тока, расходуемую при данном катодном потенциале на разряд ионов водорода. Поскольку перенапряжение водорода обусловлено замедленным разрядом ¹⁶ и подчиняется уравнению:

$$\eta_{\text{H}} = a - \frac{2RT}{0,4343F} \lg D_{\text{H}} \quad (6)$$

и так как концентрационной поляризацией здесь можно пренебречь, то следует ожидать, что найденные нами E и $\lg D_{\text{H}}$ будут давать прямую с угловым коэффи-

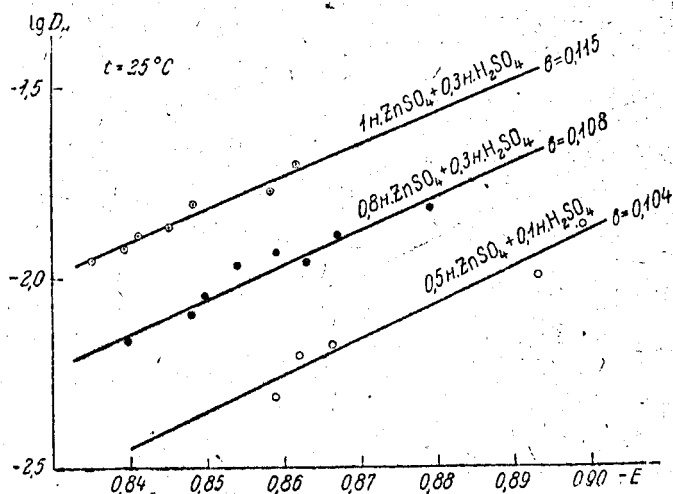


Рис. 6.

циентом 0,119, если совместный разряд с ионами цинка, тем или иным путем, не осложняет уравнения (6). Действительно, соответствующие расчеты и графические построения дают для всех наших опытов прямолинейную зависимость между E и $\lg D_{\text{H}}$ с угловыми коэффициентами, колеблющимися в пределах 0,11—0,12 (см. например рис. 6).

Выводы

1. Засняты кривые потенциал — плотность тока для осаждения цинка из растворов, содержащих различные концентрации ZnSO_4 (0,5, 0,8 и 1,0 н.) и серной кислоты (0,1, 0,2 и 0,3 н.) при $t^\circ = 25^\circ\text{C}$. Одновременно с определением катодного потенциала для каждой плотности тока были измерены выходы по току цинка. Кроме того в тех же условиях определена скорость коррозии катодного цинка.

2. Показано, что катодная поляризация цинка меняется с плотностью тока (от $D_{\text{K}} = 100 \text{ мА/см}^2$ до предельных плотностей тока), следуя уравнению концентрационной поляризации с требуемым теорией коэффициентом перед логарифмом плотности тока. На ряду с этим установлено, однако, что при плотностях тока, меньших 10 мА/см^2 , возникает дополнительная поляризация (около 60 милливольт), мало меняющаяся в исследованном интервале плотностей тока.

3. Найдено, что совместно разряжающийся с цинком водород имеет поляризацию, подчиняющуюся, так же как и при разряде только водородных ионов, уравнению Тафеля, с требуемым теорией замедленного разряда коэффициентом перед логарифмом плотности тока.

ЛИТЕРАТУРА

1. Coffetti u. Foerster, Ber. 38, 2935 (1905); A. Beyer, Diss., Dresden 69 (1906); Newbery, Mem. Proc. Manchester Lit. Phil. Soc. 61, части II и III, № 9 (1917); P. Frölic u. G. Klark, Z. Elektroch. 31, 649 (1925); A. Allmand and C. Cocks, Proc. Roy. Soc. (A) 112, 252 (1926); E. Müller und Barchmann, Z. Elektroch. 39, 341 (1933). — 2. О. Есин и А. Левин, Ж. О. Х. V, 1302 (1935). — 3. L. Blanc, Abh. Buns. Ges. — 3. (1910); Erdey-Gruz und Volmer, Z. phys. Ch. 157, 165 (1931); M. Volmer, Sow. Phys. 4, 349 (1933); M. Thon, C. r. 1933. — 4. S. Glasstone, J. Ch. Soc. 1237 (1930). — 5. M. Volmer l. c. — 6. O. Essin et A. Balabay, J. Ch. phys., 31, 559 (1934). — 7. P. Röntgen u. H. Högel, Metall u. Erz, 25, 291, 319 (1928). — 8. О влиянии на потенциал цинка кислорода воздуха и CO_2 , см. например у W. Walker, J. Sorrels a. Breckenridge, Trans. Am. Elektroch. Soc. 48, 12 (1925). — 9. Измерения скорости растворения катодного цинка производились например Hansen'ом [Trans. Amer. Inst. Min. Eng. 60, 206 (1918)]. — 10. О. Есин и А. Левин, loc. cit. — 11. См. Ландольт, т. I, стр. 248 (1923). — 12. Ландольт, дополнительный том II, стр. 1062 (1931). — 13. Ландольт, том II, стр. 1076 (1923). — 14. О. Есин и А. Левин, l. cit; там же перечень авторов и величины δ , ими полученные. — 15. A. Samarzev, Z. phys. Ch., 168, 45 (1934). — 16. Erdey-Gruz u. Volmer, Z. phys. Ch. 150, 209 (1930); A. Frumkin, ibid. 164, 121 (1933); R. Gurney, Proc. Roy. Soc. 134, 137 (1931); J. Horvut u. M. Polanyi, Acta physico-chimica II, 505 (1935); O. Essin, Z. phys. Ch., 171, 341 (1935). —

Поступило в Редакцию
13 февраля 1936 г.