

АНОДНАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ ПРИ РАСТВОРЕНИИ МЕДИ

О. Есин и Л. Антропов

Уральский индустриальный институт, г. Свердловск

1. Введение

Современные теории электродной поляризации концентрируют свое внимание главным образом на процессах разряда ионов (H^+ , Cl^- , Me^{n+}). При этом рассматриваются преимущественно катодный процесс и в основном перенапряжение водорода. В работах по анодному растворению металлов собственно поляризации отводится обычно мало места, и главное внимание уделяется изучению других, не менее важных вопросов, например пассивности. Теория химической поляризации для анодного растворения металлов еще не разработана. Поскольку однако процесс анодного растворения является, в известном смысле, обратным процессу катодного осаждения металлов, постольку некоторые из зависимостей, установленных для последнего, могут быть справедливы и в этом случае. Так, например, принципиально здесь вполне возможен случай, аналогичный замедленному разряду, в особенности, если последний трактовать в духе теории перенапряжения Фрумкина-Поляни.¹ Некоторые затруднения представляет применение к анодному растворению металлов механизма Герни.² Что же касается стадий, аналогичных замедленному построению кристаллической решетки, предложенных Фольмером³ и Брандесом,⁴ то вследствие их недостаточной разработанности в настоящее время трудно сделать какое-либо заключение. Повидимому характер поляризации для анодного растворения и катодного осаждения одного и того же металла, вообще говоря, может быть различным.⁵

При электролитическом рафинировании меди в больших промышленных масштабах осуществляются и катодное осаждение и анодное растворение. Катодное осаждение меди, как это было установлено ранее,⁶ сопровождается поляризацией, вызванной стадией образования двухмерных кристаллических зародышей. Несмотря на то, что существование химической поляризации при растворении меди было констатировано рядом авторов⁷ и даже одновременно с существованием катодной поляризации,⁸ имеющиеся в настоящее время данные недостаточны для установления ее причины.

Единственная эмпирическая зависимость между потенциалом растворения и плотностью тока, данная В. Мюллером и Конопицким:⁹

$$E = +0,46 + 0,091 \log (D + 0,5 \cdot 10^{-3})$$

по своему виду и величине коэффициентов позволяет различные толкования, но несомненно указывает на присутствие химической поляризации.

Сравнительно недавно появилась работа Тжебятковского и Сарновского¹⁰, в которой поляризация при анодном растворении меди связывается с кристаллизационными процессами в духе теории Брандеса, т. е. E_x принимается прямо пропорциональным D . Однако такое заключение, как впрочем отмечают и сами авторы, справедливо лишь для узкого интервала плотностей тока (приблизительно для $\frac{1}{30}$ исследованного ими диапазона).

Кроме того, метод определения концентрационной поляризации, примененный авторами (см. ниже), нельзя считать безупречным, что заставляет сомневаться и в достоверности полученных таким путем значений химической поляризации.

Наряду с изучением кривых потенциал—плотность тока, было константировано влияние состава электролита. В. Мюллер и Конопницкий установили сильное деполаризующее действие увеличения концентрации CuSO_4 . Жаке,¹¹ исследовавший анодное растворение меди в растворах ортофосфорной кислоты, отмечает рост э. д. с. ячейки с увеличением кислотности. Керн и Роуен,⁷ напротив, отрицают какое то бы ни было влияние серной кислоты на анодную поляризацию, хотя Форстер и Геблер⁷ склоняются к противоположному мнению.

Настоящая работа имеет целью изучение характера анодной поляризации при растворении меди в электролитах, содержащих CuSO_4 и H_2SO_4 .

2. Условия проведения опытов

Опыты проводились в приборе, изображенном на рис. 1. Электролитическая ячейка обеспечивала равномерное распределение силовых линий (плотности тока) благодаря применению цилиндрического анода и концентрически расположенного много большего катода, инертной атмосферы азота и интенсивного перемешивания.

Необходимые для опытов растворы готовились из трижды перекристаллизованной сернокислой меди. Определение концентрации меди производилось электроанализом, а ионов SO_4^{2-} — баритным методом.

В качестве электрода сравнения применялись или медь в соответствующем растворе, или нормальный каломелевый полуэлемент. Возможные в последнем случае диффузионные потенциалы элиминировались методом Михаэлиса. Измерения потенциалов осуществлялись прямым компенсационным методом с зеркальным гальванометром в качестве нуль-инструмента. Температура опытов $15^\circ \pm 0,05^\circ$. Аноды изготовлялись из электролитической меди.

а) Результаты предварительных наблюдений. Расхождение значений потенциалов, измеренных в атмосфере азота и воздуха, невелико и составляет $1-0,5\%$. Присутствие менделеевской замазки также почти не сказывается на величине устойчивой поляризации. Результаты параллельных опытов, поставленных без менделеевской замазки и с прибавлением ее в сравнительно больших количествах,

Рис. 1. Электролитическая ячейка.

отличались менее чем на 1% . Практически ее влияние должно быть еще меньше, так как конструкция применявшегося электрода исключает возможность соприкосновения раствора и менделеевской замазки. Из рис. 2 видно, что концы анода, находящиеся в шлифах, остаются полированными и не растворяются в течение опыта. Предварительная обработка экспериментальных данных показала, что значительную долю общей поляризации составляет падение напряжения в электролите между концом гебера и поверхностью электрода.

Поэтому для ряда опытов (с малым содержанием кислоты) нами была применена иная конструкция прибора (комбинация двух ранее описанных электролизеров¹²), омическое падение напряжения в которой не превышало $0,2\%$. Применение подоб-



Рис. 2. Вид работавшего электрода. Концы его, закрытые в процессе электролиза шлифами, остались неизменными.

ной конструкции оправдывается установленной независимостью анодной поляризации от возможного изменения атмосферы (доступ воздуха в электролизер¹³). Все значения поляризации, полученные в приборе 1 (см. таблицы), исправлены на соответ-

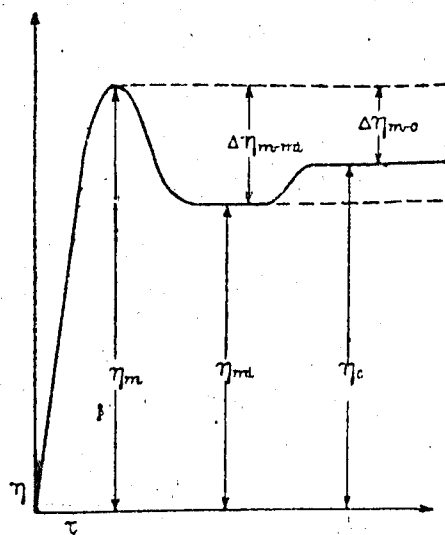


Рис. 3. Кривая $\eta - \tau$, показывающая изменение потенциала поляризуемого электрода со временем поляризации.

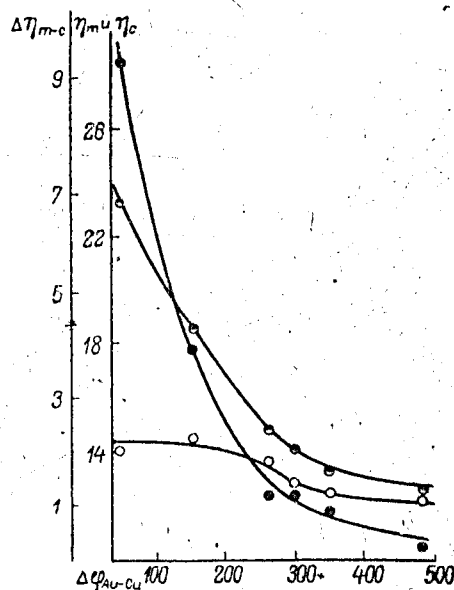


Рис. 4. Кривые зависимости величин η_m , η_c и $\Delta\eta_{m-c}$ от $\Delta\varphi_{ан-сн}$ (объяснение символов в тексте).

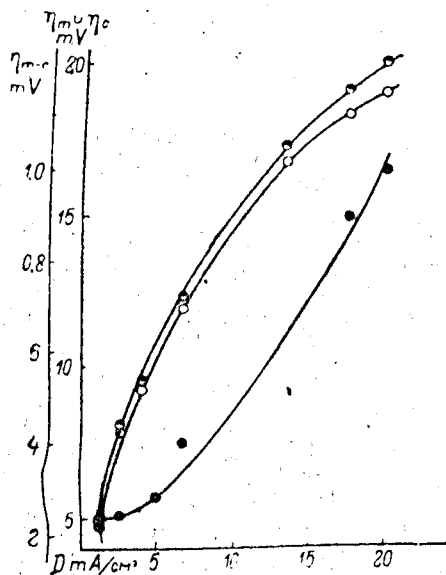


Рис. 5. Зависимость η_m , η_c и $\Delta\eta_{m-c}$ от плотности тока.

ствующие значения омического падения напряжения. Подсчет последнего проводился из количества протекшего электричества (уменьшение объема электрода вследствие растворения) по формуле Кабанова для проволоочного электрода.¹⁴

б) Изменение поляризации по времени. Так как анодная поляризация достигает своей устойчивой отвечающей данным условиям величины не тотчас же после включения тока, а через некоторые промежуточные немонотонно меняющиеся по времени значения, то для получения воспроизводимых кривых потенциал — плотность тока необходимо было проследить процесс перехода от равновесного потенциала к устойчивой поляризации. Рис. 3 дает типичную кривую потенциал — время ($\eta - \tau$) при анодной поляризации меди. Пунктирный участок кривой соответствует новому подъему поляризации, приводящему при некоторых плотностях тока

к другому стабильному потенциалу. Для удобства будем характеризовать кривую следующими величинами:

- 1) η_m — максимальная поляризация;

- 2) η_c — устойчивая поляризация;
 3) $\Delta\eta_{m-c}$ — разность первой и второй величины — сверхполяризация;
 4) τ_m — время, необходимое для достижения максимальной поляризации.

Экспериментально найденная зависимость этих величин от условий опыта дана на рис. 4 и 5 (табл. 1 и 2).

ТАБЛИЦА 1

Раствор 0,1 н. CuSO_4 ; 0,4 н. H_2SO_4 ; t 15°

$$D = 0,2 \frac{\text{мА}}{\text{см}^2}$$

$\Delta\varphi_{\text{Au-Cu}}$	η_m	η_c	$\Delta\eta_{m-c}$
45,9	23,25	14,0	9,95
153,3	18,45	14,5	3,95
263,4	14,73	13,61	1,12
304,5	18,98	12,7	1,28
333,3	13,10	12,3	0,80
481,0	12,45	12,33	0,12

ТАБЛИЦА 2

0,4 н. CuSO_4 ; 0,4 н. H_2SO_4 ; t 15°

$D \frac{\text{мА}}{\text{см}^2}$	η_m	η_c	$\Delta\eta_{m-c}$
0,13	5,02	4,82	0,20
0,26	8,11	7,9	0,21
0,40	9,53	9,2	0,33
0,66	12,30	11,9	0,40
1,33	17,25	16,73	0,52
1,75	19,25	18,25	0,90
2,0	20,0	19,0	1,00

Как видно из рис. 4 и 5, η_m , η_c и $\Delta\eta_{m-c}$ с увеличением $\Delta\varphi_{\text{Au-Cu}}$ [$\Delta\varphi_{\text{Au-Cu}}$ — разность потенциалов между золотой и медной пластинками, зависящая от соотношения концентраций купро- и купри-ионов] сначала уменьшаются быстро, затем медленнее и наконец достигают каждая своего предельного значения.* С увеличением плотности тока (рис. 4) η_m , η_c и $\Delta\eta_{m-c}$ растут, а τ_m быстро падает.

Аналогичная зависимость была получена ранее, при изучении катодного осаждения меди на медном электроде, причем не только вид кривой поляризация — время, но и характер изменения величин с плотностью тока и $\Delta\varphi_{\text{Au-Cu}}$ в обоих случаях почти одинаковы.¹⁵ Однако несмотря на такое сходство природа сверхполяризации при осаждении и растворении меди по видимому различна. В то время как катодные кривые при соблюдении известных условий достаточно хорошо воспроизводимы, при анодном растворении меди почти невозможно получить повторяющихся результатов. Величины η_m , η_c и особенно $\Delta\eta_{m-c}$ зависят от того, когда производилось измерение: сразу ли после погружения электрода в раствор или же после ряда опытов, проведенных с этим электродом. Первые измерения давали наибольшие значения η_m и η_{m-c} и несколько пониженные η_c . Сверхполяризация трактуется обычно или как проявление работы, необходимой для создания новой фазы (принципиально новой — медь на платине или некоторой промежуточной — черное серебро), или как отклонение от нормального хода процесса, вызванное поверхностной оксидной пленкой. В случае электро растворения меди большую роль должна играть поверхностная пленка, так как образование новой фазы здесь едва ли мыслимо.¹⁶ В процессе анодной поляризации оксидная пленка уничтожается, что и вызывает изменение сверхполяризации и связанных с нею величин. Более подробно этот вопрос мы предполагаем рассмотреть позднее в другой статье. В настоящей работе, как уже отмечалось, кривые потенциал — время имеют лишь вспомогательное значение для построения правильной зависимости потенциала от плотности тока.

в) Кривые потенциал — плотность тока. Изучение анодного растворения металлов методом кривых потенциал — плотность тока осложняется трудностью точного учета концентрационной поляризации. Если для катодного осаждения концентрационная поляризация дается уравнением

$$E_k = \frac{0,058}{n} \log(1 - k_1 D), \quad (1)$$

* В некоторых случаях при дальнейшем возрастании $\Delta\varphi_{\text{Au-Cu}}$ был констатирован новый подъем кривой $\Delta\eta_{m-c} - \Delta\varphi_{\text{Au-Cu}}$.

где k_1 легко вычисляется по предельной плотности тока ($k_1 = \frac{1}{D_{\text{пр}}}$), то в случае анодного растворения, уравнение (1) принимает вид:

$$E_k^a = \frac{0,058}{n} \log(1 + k_2 D), \quad (1a)$$

согласно которому D не имеет предела. Для вычисления k_2 необходимы поэтому какие-то добавочные условия. Мы предполагаем, что при растворении меди в растворах, содержащих CuSO_4 и H_2SO_4 , $D_{\text{пр}}$ обуславливается образованием твердого сульфата меди и отвечает насыщенному раствору CuSO_4 . Тогда:

$$k_2 = \frac{c_{\text{нас}} - c_0}{c_0 D_{\text{пр}}}. \quad (2)$$

Подставляя соответствующие значения $C_{\text{нас}}$ (в грамм-ионах на литр), зная C_0 и $D_{\text{пр}}$ (в Асм^2), можно подсчитать k_2 (так например, для раствора 0,1 н. CuSO_4 , 1 н. H_2SO_4 , $k \approx 100$) и соответствующие величины концентрационной поляризации.

ТАБЛИЦА 3

0,1 н. CuSO_4 ; 1 н. H_2SO_4 ; t 15°; d 0,05

$D \frac{\text{А}}{\text{см}^2} 10^3$	$\log D$	$E_{\pi} \text{ В} \cdot 10^3$	$E_k \text{ В} \cdot 10^3$	$E_x \text{ В} \cdot 10^3$	$1/E_x$	$1/1000 E_x^2$	$\log(D + \sqrt{D^2 + d(1 + k_2 D)e^{32,4E_{\pi}}})$
0,14	4,1461	22,2	0,16	18,64	53,7	2,88	3,065
0,34	4,5315	24,0	0,33	23,82	41,98	1,76	3,266
0,71	4,8513	29,0	0,79	28,00	35,7	1,27	3,390
1,25	3,0969	34,0	1,36	32,44	30,34	0,95	3,541
2,0	3,3010	39,0	2,11	37,31	26,8	0,72	3,696
2,92	3,4654	43,0	2,97	40,03	24,98	0,62	3,815
4,07	3,6096	47,0	4,00	47,70	22,68	0,50	3,953
6,50	3,8129	56,0	6,62	50,00	20,0	0,40	2,138
8,57	3,9330	59,0	7,27	52,33	19,11	0,36	
11,43	2,0580	63,0	9,00	54,32	18,45	0,34	
15,43	2,1883	67,0	11,06	56,34	17,75	0,31	
22,14	2,3452	73,0	13,91	59,00	16,94	0,29	
31,43	2,4973	79,0	17,02	61,78	16,18	0,26	
42,85	2,6320	84,0	20,0	64,00	15,63	0,24	
58,57	2,7674	92,0	23,25	68,20	14,67	0,21	
77,84	2,8912	97,0	26,35	70,57	14,17	0,20	

Очевидно, что такой метод учета концентрационной поляризации будет справедлив лишь при соблюдении по крайней мере следующих двух условий: 1) поворотная точка кривой потенциал — плотность тока, т. е. переход к новому процессу (в данном случае переход от растворения меди к выделению кислорода), совпадает по плотности тока с моментом образования крошащей пленки на электроде и 2) выпадает и образует крошащую пленку именно CuSO_4 . Первое условие находится в согласии с современными теориями пассивности.¹⁷ Что касается второго условия, то кроме выпадения CuSO_4 возможно, вообще говоря, осаждение и Sn_2O и CuO . Однако их длительное существование на аноде в наших условиях (сравнительно большая кислотность раствора и интенсивное перемешивание) вряд ли мыслимо. Мы не считаем возможным использовать метод определения концентрационной поляризации, сообщенный в работе Тжебятковского и Сарновского. Последние отождествляют величину E_k с отклонением от равновесного потенциала, измеренным вскоре после выключения тока. Подобное допущение требует, во всяком случае, дополнительных экспериментальных подтверждений. При каждом переходе к новым D , i , составу электролита, перемешиванию и т. д. необходимо, повидимому, сравнительное изучение кинетики спада химической и концентрационной поля-

ризации после выключения тока. Кроме того, подстановка величин E_k из рассматриваемой работы в уравнение (1а), справедливое для анодного растворения металла, дает непостоянный коэффициент k_2 , зависящий от плотности тока и меняющийся например при переходе от $D = 30 \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$ к $D = 5 \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$ приблизительно в пять раз.

Если все же допустить полное отсутствие химической поляризации, то мы в праве ожидать, что экспериментальные данные будут подчиняться уравнению вида:

$$E_\pi = 0,029 \log(1 + k'D). \quad (3)$$

Как показывают расчеты, это достигается при меняющемся коэффициенте k' , имеющем к тому же слишком высокие значения. Так, для раствора 0,1 н. CuSO_4 и 1 н. H_2SO_4 k' колеблется от 10 000 до 15 000, т. е. в 100 раз превосходит k_2 , вычисленное из указанных выше посылок.

Следует однако отметить, что для некоторых растворов (например 1 н. CuSO_4 , 0,1 н. H_2SO_4) величина k' значительно ниже (порядка 300—400), ее колебания не столь резки и экспериментальные точки почти одинаково хорошо укладываются как в уравнение (6), так и в уравнение (3). Повидимому окончательное решение вопроса в пользу какого-либо из типов поляризации (концентрационной или замедленного разряда) в случае α_1 , близкого к 1 (α_2 близко к нулю), на основании одной только связи D и E_π затруднительно. Необходимо или непосредственное измерение концентрационной поляризации методом Самарцева¹⁸ и сравнение ее с E_π или исследование каких-либо дополнительных зависимостей, вытекающих из допущения определенного вида поляризации (см. ниже).

ТАБЛИЦА 4
0,8 н. CuSO_4 ; 0,4 н. H_2SO_4 ; t 15°; d 0,02

$D \frac{\text{A}}{\text{cm}^2} \cdot 10^3$	$\log D$	$E_\pi \text{ В} \cdot 10^3$	$E_k \text{ В} \cdot 10^3$	$\log(D + \sqrt{D^2 + d(1 + k_2 D)e^{32,4E_\pi}})$
1,6	3,2041	15,7	0,16	3,8822
2,0	3,3010	17,7	0,19	3,9200
2,3	3,3617	17,9	0,22	3,9495
2,7	3,4344	18,5	0,27	3,9710
3,3	3,5185	20,6	0,33	3,0187
4,0	3,6021	22,5	0,40	2,0660
4,7	3,6721	24,8	0,46	2,1116
5,3	3,7243	26,3	0,54	2,1485
6,0	3,7782	27,2	0,60	2,1850
6,7	3,8261	29,3	0,67	—
8,0	3,9031	30,2	0,83	—
9,2	3,9638	32,2	0,92	—
10,7	2,0294	33,9	1,06	—
12,0	2,0792	34,4	1,19	—
13,0	2,1239	39,0	1,29	—
16,0	2,2041	42,0	1,56	—
20,0	2,3019	45,5	1,92	—
24,7	2,3927	48,7	2,38	—
29,8	2,4609	50,0	2,69	—

Кроме вышеизложенного необходимо еще отметить, что значения потенциалов, измеренных при больших плотностях тока ($\frac{1}{2}$ или $\frac{1}{3}$ от предельной) не могут считаться вполне достоверными, вследствие значительного изменения характера поверхности анода, а также возможного образования различных неустойчивых пленок. Хэд жес¹⁹ установил периодические колебания потенциала медного анода

ТАБЛИЦА 5

0,1 н. CuSO_4 ; 0,4 н. H_2SO_4 ; t 15°; d 0,01

$D \frac{A}{\text{см}^2} 10^3$	$\log D$	$E_n \text{ В} \cdot 10^3$	$E_k \text{ В} \cdot 10^3$	$\log (D + \sqrt{D^2 + d(1 + k_2 D)e^{32,4 E_n}})$
0,42	4,6232	12,3	0,2	3,2393
0,70	4,8005	18,0	0,4	3,3526
0,97	4,9868	20,7	0,5	3,4387
1,4	3,1461	23,6	0,8	3,5448
2,08	3,3181	29,9	1,1	3,6834
2,78	3,4440	31,6	1,5	3,7625
4,38	3,6415	38,0	2,3	3,9690
5,55	3,7443	43,7	2,8	2,0668
7,33	3,9206	49,0	3,5	2,1878
11,11	2,0457	55,0	5,1	—
13,75	2,1373	57,0	6,1	—
16,67	2,2219	58,5	7,1	—
18,06	2,2567	59,0	7,5	—
19,44	2,2896	62,0	7,9	—
22,220	2,3468	65,5	9,2	—

в растворах HCl , NH_4Cl , NaCl , CaCl_2 , KCN и H_2SO_3 при плотностях тока равных 30—40% от предельной. Хотя возникновение подобных явлений в случае растворов, содержащих CuSO_4 и H_2SO_4 , менее вероятно, все же они были нами констатированы вблизи $D_{\text{пр}}$. В нижеследующих рассуждениях и расчетах мы не рассматриваем поэтому потенциалов, измеренных при высоких плотностях тока.

Полученные по уравнению (1а) значения концентрационной поляризации (столбец 4 табл. 3, 4, 5, 6) вычитались из величины общей поляризации (3 столбец указанных таблиц).

Остаток, изменяющийся с плотностью тока и представляющий, повидимому, химическую поляризацию, вычерчивался в координатах, отвечающих четырем зависимостям Фольмера²⁰ (рис. 6).

Из рассмотрения кривых следует, что экспериментальные данные лучше всего укладываются в уравнение типа замедленного разряда:

$$E_x = a + b \log D, \quad (4)$$

ТАБЛИЦА 6

0,1 н. CuSO_4 ; 0,1 н. H_2SO_4 ; t 15°

$D \frac{A}{\text{см}^2} 10^3$	$\log D$	$E_n \text{ В} \cdot 10^3$	$E_k \text{ В} \cdot 10^3$
4,67	3,6693	32,8	4,7
5,83	3,7657	39,8	5,0
8,33	3,9206	43,6	8,1
11,70	2,0682	48,4	9,0
16,20	2,2227	50,8	10,0
25,0	2,3979	60,8	12,2

но что и оно более или менее справедливо лишь для средних плотностей тока. Отбрасывая отклонения при высоких D по причинам, указанным выше, рассмотрим, чем вызваны расхождения для малых значений поляризации. Ограниченность применения уравнения (4) для малых плотностей тока естественна, так как оно получено при пренебрежении скоростью обратной реакции.²¹ Действительная связь анодного потенциала и плотности тока при учете обратной реакции и концентрационной поляризации (влияние ζ потенциала²² при больших концентрациях можно не принимать во внимание) имеет вид:

$$D = k_1 c_{Me} e^{\frac{E_2 F \alpha_1}{RT}} - k_{II} c_0 (1 + k_2 D) e^{-\frac{E_2 F \alpha_1}{RT}},$$

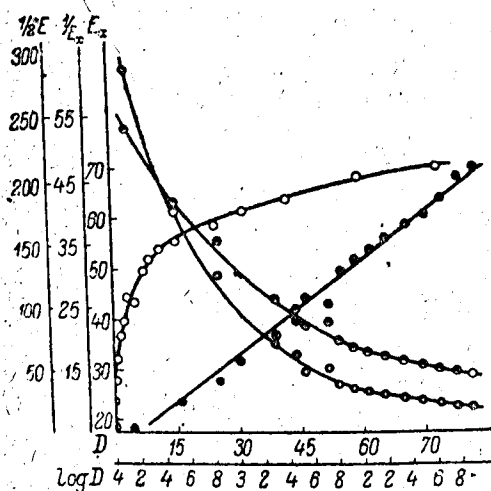


Рис. 6. Химическая поляризация, как функция плотности тока

- — $E_x - D$
- — $\frac{1}{E_x} - \log D$
- ⊙ — $E_x - \log D$
- ⊙ — $\frac{1}{E_x^2} - \log D$

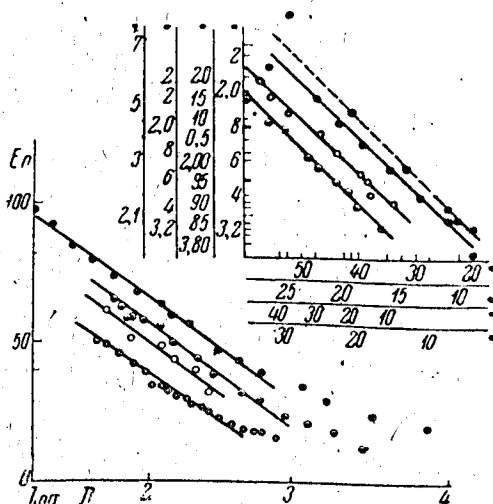


Рис. 7. Общая поляризация, как функция $\log D$

- ⊙ — раствор состава 0,8 н. CuSO_4 , 0,4 н. H_2SO_4
- — раствор состава 0,1 н. CuSO_4 , 0,1 н. H_2SO_4
- — раствор состава 0,1 н. CuSO_4 , 0,4 н. H_2SO_4
- ⊙ — раствор состава 0,1 н. CuSO_4 , 1 н. H_2SO_4

откуда

$$E_\pi = E - E_p = E_x + E_k = \frac{RT}{2F} \ln \frac{k_1 c_{Me}}{k_{II} c_0} + \frac{RT}{2\alpha_1 F} \ln \frac{D + \sqrt{D^2 + 4k_1 k_{II} c_{Me} c_0 (1 + k_2 D) e^{-\frac{2F(E_p + E_k + E_x)(1 - 2\alpha_1)}{RT}}}}{2k_1 c_{Me}} \quad (5)$$

Для выделения из этого уравнения химической поляризации необходимо вычесть еще член $\frac{RT}{2F} \ln (1 + k_2 D)$, что излишне усложняет зависимости E_k от D . Поэтому более целесообразно исследовать непосредственно связь E_π и D . Для этого представим уравнение (5) в виде:

$$E_\pi = a + \frac{0,029}{\alpha_1} \log \left(D + \sqrt{D^2 + d(1 + k_2 D) e^{-\frac{E_\pi(1 - 2\alpha_1) 2F}{RT}}} \right),$$

где

$$d = 4k_1 k_{II} c_{Me} c_0 e^{-E_p(1-2\alpha_1) \frac{2F}{RT}} \quad (7)$$

При достаточном удалении от равновесного потенциала (достаточно большие D) вторым слагаемым подкоренного выражения можно пренебречь, что приводит к зависимости:

$$E_\pi = a + b \log D. \quad (8)$$

Как видно из рис. 7, уравнение (8) удовлетворительно согласуется с опытными данными, для не слишком малых значений D . Коэффициент b остается, как это требуется уравнением, одинаковым для всех опытов и равным 0,36 (откуда $\alpha_1 = 0,77$).

Точки, отвечающие малым значениям поляризации, закономерно отклоняются от прямой, причем в качественном соответствии с уравнением (5) отклонения наступают тем раньше, чем больше c_0 . К ним и к ряду близлежащих точек [уже укладываемых в уравнение (8)] было применено уравнение (6), так как в этом случае скорость обратной реакции не может быть откинута. Коэффициенты d и a вычислялись по двум экспериментальным точкам. Как это следует из рис. 7 (верхние прямые), уравнение (6) удовлетворительно охватывает все точки кривой $E_\pi - D$, включая и выпадающие из уравнения (8). Коэффициент b остается попрежнему равным 0,36, а значение d меняется в зависимости от состава электролита. На той же фигуре представлены данные Тжефятовского и Сарновского (пунктирная линия), полученные ими для анодного растворения электролитической меди в 1 н. CuSO_4 , 0,1 н. H_2SO_4 при 0° . Они достаточно хорошо укладываются в уравнение (6), давая прямую с тем же коэффициентом α_1 , что и наши опыты; при этом d составляет $1 \cdot 10^{-4}$, а значение $k_2 = 10$ взято из нашего опыта с электролитом, наиболее близким по составу к рассматриваемому. Из уравнения (7) после подстановки выражения равновесного потенциала легко может быть получена следующая связь d и c_0 (при постоянной концентрации H_2SO_4):

$$d = \text{const } c_0^{2\alpha_1}.$$

Сравнение экспериментально полученных d (табл. 4 и 5) с величинами c_0 показывает, что эта связь приблизительно оправдывается.

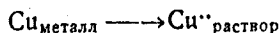
Изменение поляризации с концентрацией CuSO_4 и H_2SO_4 при малых D очень сложно [см. уравнение (5)], а при больших D требует определения коэффициентов активности ионов Cu^{++} в растворах, содержащих CuSO_4 и H_2SO_4 . Качественно же E_π меняется с c_0 (при больших D) так, как этого требует уравнение (5).

Наконец большая величина коэффициента α_1 (0,77) может быть объяснена с точки зрения теории перенапряжения Фрумкина-Поляни тем, что потенциальная кривая иона меди на металле более „глубока“, чем для иона меди, находящегося в растворе. В этом случае пересечение их может осуществляться в точках, где первая имеет более крутой ход, чем вторая, что приводит к величине $\alpha_1 > 0,5$. Такое соотношение „глубин потенциальных ям“ подсказывается электроположительным характером металлической меди.

Резюме

1. Засняты кривые поляризации—время для анодного растворения меди в электролитах, содержащих CuSO_4 и H_2SO_4 , и выяснено влияние на характер этих кривых плотности тока, содержания купро-ионов и других факторов.

2. Построены кривые устойчивая поляризация—плотность тока, анализ которых показывает, что наиболее вероятной причиной анодной поляризации меди является замедленность перехода:



ЛИТЕРАТУРА

1. A. Frumkin, Z. ph. Ch. 160, 116 (1932); Horiuti и Polanyi, Acta physicoch. 2, 505 (1935).—2. R. Gurney, Proc. Roy. Soc. (A) 134, 137 (1931), см. также Butler, *ibid.* 157, 423 (1936).—3. T. Erdey-Grüz и M. Volmer, Z. ph. Ch. 157, 165 (1931); M. Volmer, Sow. Phys. 4, 358 (1933); см. также Hunt, J. ph. Ch. 36, 3, 1006 (1932).—4. Н. Врандес, Z. ph. Ch. 142, 97 (1929).—5. См. например работы по изучению поляризации при анодном растворении водорода: Volmer и сопр., Z. ph. Ch. 150, 461 (1930); 172, (1935); Наммет, J. Am. Ch. Soc. 46, 70 (1924); Trans. Far. Soc., 29, 770 (1933); Ройтер и Полюян, Ж. Физ. X. VII, 775 (1936).—6. О. Есин и А. Левин, Ж. О. Х. 5, 1302 (1935).—7. E. Kern and R. Rowan, Trans. Am. Electroch. Soc. 56, 379 (1929); D. Reichenstein, Z. Elektroch. 19, 520 (1913); E. Newbery, J. ch. Soc. 109, 1049 (1916); H. Haring, Trans. Am. Electroch. Soc. 49, 417 (1926) и др.—8. M. Le Blanc, Abh. Bunsenges. № 3 (1910).—9. W. Müller и Konopicky, Z. Elektroch. 34, 840 (1928).—10. W. Trzebiatowski и M. Sarnowski, Roczniki Chem. 16, 187 (1936).—11. P. Jaquet, Trans. Am. Electroch. Soc. (1936), цит. по дисск. листку.—12. О. Есин и А. Левин, *loc. cit.* и Ж. О. Х. 6, 1539 (1936).—13. Ср. также H. Erlenmeyer, Helv. Chim. Acta 11, 348 (1928).—14. Кабанов, Ж. Ф. Х. 6, (1935), см. также статью того же автора в сборнике „Современные физико-химические методы химического анализа“, т. II, ОНТИ (1935).—15. См. например О. Есин, Л. Антропов и А. Левин, Ж. Физ. X. 9, 269 (1937).—16. Cp. J. Butler and Drever, Trans. Far. Soc. 32, 427 (1936); Butler and Leslie, *ibid.* 435 (1936).—17. W. Müller, Die Bedeckungstheorie der Passivität der Metalle und ihre experimentelle Begründung, Berlin (1933); E. Müller und K. Schwabe, Z. Elektroch. 40, 862 (1934).—18. A. Samarcov, Z. ph. Ch. 168, 45 (1934).—19. E. Hedges, J. Ch. Soc. 1533 (1926); 1028 (1929).—20. T. Erdey Grüz und M. Volmer, Z. ph. Ch. 157, 165 (1931).—21. O. Essin, Z. ph. Ch. 166, 270 (1933).—22. A. Frumkin, Z. ph. Ch. 164, 121 (1933).

Поступило в Редакцию

25 июня 1937 г.

POLARISATION ANODIQUE PENDANT LA DISSOLVATION DU CUIVRE

O. Jessine et L. Antropov

1. On a photographié les courbes polarisation—temps pour la dissolution anodique du cuivre dans les électrolytes, contenant CuSO_4 et H_2SO_4 , et on a montré l'influence qu'exercent sur le caractère de ces courbes la densité du courant, la teneur des ions cuivriques et d'autres facteurs.

2. On a dressé les courbes polarisation stable—densité du courant; leur analyse a montré que la cause la plus probable de la polarisation anodique du cuivre—c'est le ralentissement du passage:

