

К ТЕОРИИ РАССЕЙВАНИЯ ТОКА В ГАЛЬВАНИЧЕСКОЙ
ВАННЕ*

Н. П. Федотьев и А. И. Евстюхин

Лаборатория электрохимии Ленинградского химико-технологического института

ВВЕДЕНИЕ

Распределение металла при электролитическом осаждении на поверхности катода зависит не только от процессов, протекающих на электродах, но и от распределения тока по сечению электролита [1]. Несмотря на это обстоятельство, применявшиеся до сих пор методы для изучения распределения металла на поверхности катода учитывали только процессы, происходящие на самом катоде. Влияние на катодное распределение металла рассеивания линий тока по сечению электролита и процессов на аноде искусственно исключалось и не учитывалось.

Представлялось интересным подвергнуть исследованию указанные явления и выяснить степень их влияния на рассеивание тока в гальванической ванне.

Мы имели в виду установить распределение плотности тока на различных участках поверхности анода, проследить пути следования линий тока по сечению электролита и установить, таким образом, место вхождения их на поверхности катода.

МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЯ

В применявшейся нами методике сочетались: измерения падения потенциалов по поверхности анода, измерения распределения эквипотенциальных и силовых линий тока по сечению электролита и измерения падения потенциалов по поверхности катода. Кроме того, фактическое распределение металла на катоде проверялось путем разрезания последнего на части и взвешивания. Электролиз проводился в ванночке из зеркального стекла с внутренними размерами $25 \times 15 \times 3$ см, аналогичной ванночке, применявшейся в работе С. Люкенса [2], причем принципиальный порядок измерения эквипотенциальных линий был такой же, как и С. Люкенса. Под прозрачное дно ванночки наклеивался лист миллиметровой бумаги, и по мере нахождения точек с одинаковыми потенциалами они наносились на лист, аналогичный тому, который был подклеен под дно ванночки. Эквипотенциальные точки находились посредством двух вспомогательных электродов, которые могли передвигаться по дну ванночки в электролите между главными электродами. Вспомогательные электроды через телеграфный ключ замыкались на чувствительный гальванометр. При нахождении двух точек в электролите с одинаковыми потенциалами гальванометр не давал отклонения. Попытка применения в качестве вспомогательных электродов проводников I рода

* Извлечение из кандидатской диссертации А. И. Евстюхина.

(платиновых проволочек, впаянных в стеклянные трубочки), как это указано у С. Люкенса, не дала удовлетворительных результатов. Вследствие быстро возникающей поляризации при прохождении тока через измерительную цепь, нельзя было получить воспроизводимых значений. Поэтому в своей работе мы применили неполяризующиеся электроды.

С этой целью были использованы электролитические агар-агаровые ключи, соединенные через стаканчики с раствором хлористого калия с каломельными полуэлементами, имеющими строго одинаковые потенциалы. Каломельные полуэлементы через телеграфный ключ замыкались на чувствительный гальванометр.

Этим способом можно было с большой точностью и воспроизводимостью отыскивать точки с одинаковыми потенциалами при постоянно идущем электролизе, а не включать главную цепь только на момент измерения, как это делал С. Люкенс. В последнем случае вследствие изменения электродных процессов при перерыве тока, несомненно, изменяется и распределение электрического поля в электролите. В ванночку заливался определенный, точно измеренный объем раствора так, чтобы слой электролита имел всегда постоянную толщину—10 мм. Строго горизонтальное положение ванночки контролировалось ватерпасом при помощи регулировочных винтов мраморной подставки, на которую устанавливалась ванночка.

Схема всей установки показана на рис. 1.

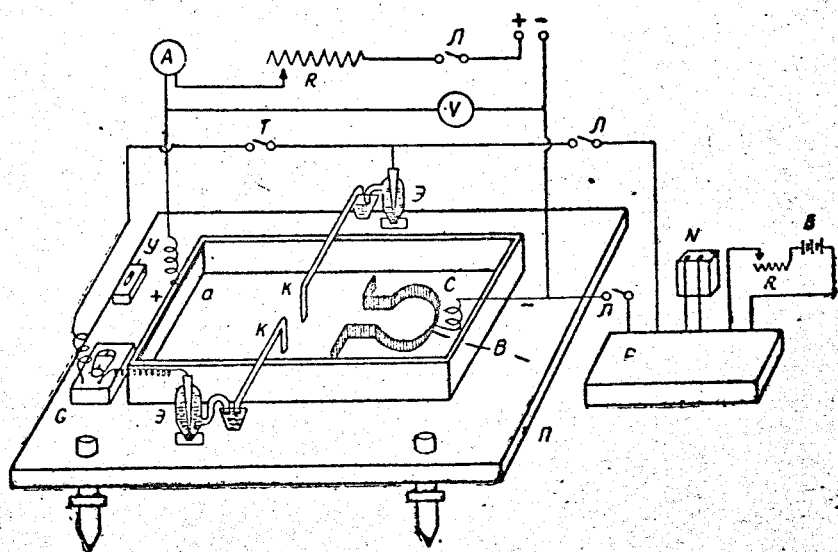


Рис. 1

Как видно из рис. 1, главная цепь состоит из катода (C), анода (a), амперметра (A), реостата (R), рубильника (L) и вольтметра (V). Вспомогательная цепь состоит из электролитических агар-агаровых ключей (K), каломельных полуэлементов (Э), телеграфного ключа (T) и гальванометра (g).

После нанесения эквипотенциальных точек, по которым строились эквипотенциальные линии, с помощью тех же агар-агаровых ключей и каломельных полуэлементов измерялось падение напряжения между каждыми двумя линиями с тем, чтобы можно было составить баланс напряжения на ванне и проверить точность измерений.

Измерение падения напряжения между эквипотенциальными линиями производилось при переключении вспомогательной цепи на потенциометр.

С помощью того же потенциометра и одного из каломельных полуэлементов измерялись потенциалы в различных точках поверхности анода и катода. Зная из специального опыта зависимость между потенциалом анода и анодной плотностью тока (кривые анодной поляризации), нетрудно было найти распределение плотности тока по поверхности анода. Кривые анодной поляризации в данном растворе снимались в той же ванночке, но с плоскими и параллельными электродами, полностью закрывающими торцовые стенки ванночки. При этом потенциалы во всех точках поверхности электродов были одинаковы, а эквипотенциальные линии параллельны электродам и между собою. После этого, задавшись условно количественным значением, например, в миллиамперах, для одной силовой линии тока можно было графически изобразить пути следования линий тока через весь электролит, исходя из того положения, что силовые линии тока выходят и входят перпендикулярно к поверхности электродов и следуют дальше перпендикулярно эквипотенциальным линиям. Таким образом, можно было заранее предсказать, в каких местах катода и в каком количестве будет осаждаться металл. Для того чтобы проконтролировать правильность графических построений, мы производили взвешивание частей катода, благодаря которому по количеству осажденного металла можно было судить о фактическом распределении металла на катоде.

Во избежание ошибок, неизбежных при применении подразделенного катода*, мы применяли для опытов в растворах сульфата меди сплошные электроды из медной ленты.

Было проверено, что при разрезании ленты на пластинки, равные по ширине 1 см, колебания в среднем весе каждой пластинки не превышали $\pm 0.2 - 0.3\%$.

Ленточный катод после электролиза разрезался посредством ножниц на пластинки, шириной равные 1 см, которые взвешивались по отдельности и в сумме (для контроля). Вычислялся привес металла на каждой пластинке, и строилась кривая распределения металла по катоду.

В некоторых случаях, для сравнения и вторичного контроля, измерялись потенциалы по длине катода, по которым тоже можно было проверить распределение плотности тока по катоду.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Предварительные опыты

Для проверки и освоения методики вначале были проделаны опыты по определению распределения эквипотенциальных линий в растворах серной кислоты и сульфата меди. В качестве электродов в одном случае употреблялись платиновые проволоочки при симметричном расположении в середине ванночки и в другом — медные пластинки, закрывающие сплошь торцовые стенки ванночки. Распределение эквипотенциальных и силовых линий тока для первого случая изображено на рис. 2, а для второго случая на рис. 3.

* На каждой пластинке подразделен катода сказывается известное явление краевого эффекта, и таким образом распределение тока по катоду будет, несомненно, иное, чем в случае, если бы катод был сплошным.

На рисунках пунктирными линиями изображены эквипотенциальные линии, построенные по экспериментально найденным точкам с одинаковыми потенциалами, причем местоположение неподвижного электрода обозначено обыкновенными точками, а местоположение подвижного — кружочками.

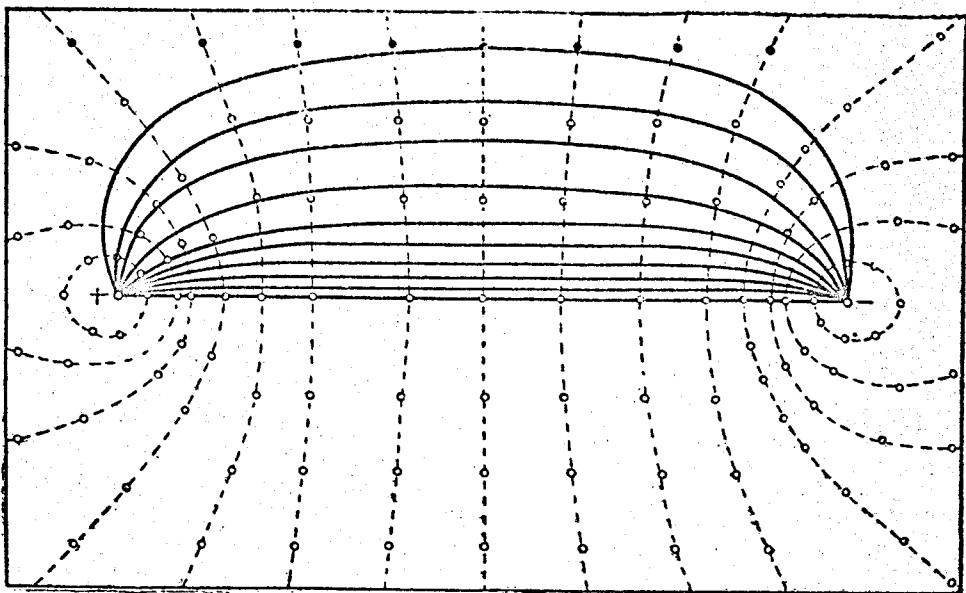


Рис. 2

Подвижный электрод перемещался по дну ванночки особым держателем из велосипедной цепи, который укреплялся в штативе на определенной высоте и мог свободно передвигаться в любом направ-

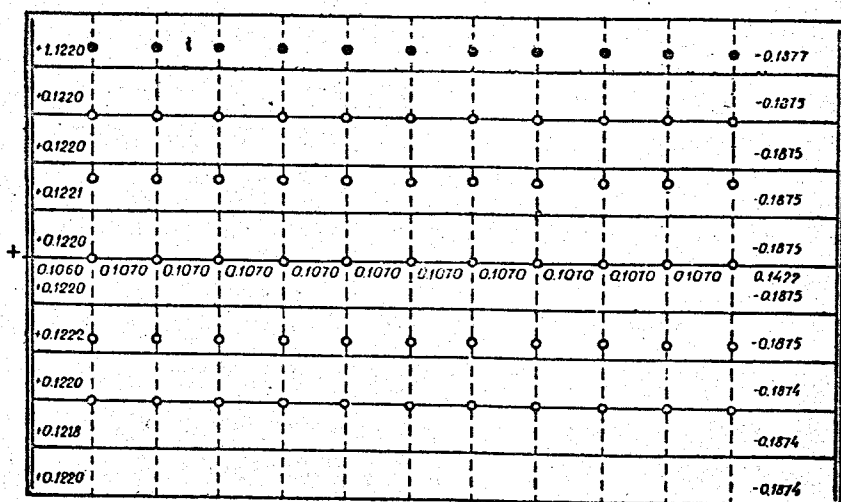


Рис. 3

лении. Силовые линии тока построены известным геометрическим методом хорды, перпендикулярно поверхности электродов и экви-

тенциальным линиям. На рисунках они изображены сплошными линиями. В опыте с плоскими электродами последние приклеивались к боковым стенкам шеллачным лаком, который после электролиза перед взвешиванием электродов растворялся спиртом. В этом случае параллельное электродам расположение эквипотенциальных линий подтверждается и значением потенциалов, измеренных по поверхности анода и катода.

Как видно из рис. 3, потенциалы по поверхности электродов совершенно одинаковы. Произведенные измерения градиентов потенциала между отдельными эквипотенциальными линиями записаны на том же рисунке по средней линии тока. Полный баланс напряжений на ванне, составленный при плотности тока $D_k = D_a = 1.3 \text{ А/дц}^2$ при комнатной температуре в медной кислой ванне нижеуказанного состава, дал вполне совпадающие значения, что несомненно подтверждает точность примененной методики. Измеренное напряжение на ванне ($E_{\text{изм}} = 1.630 \text{ в}$).

Напряжение на ванне, вычисленное из составляющих элементов, равно:

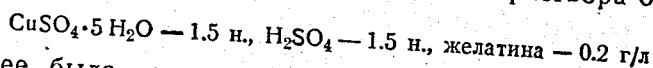
$$E_{\text{выч}} = \pi_a + \Sigma i \cdot r - \pi_k = 0.1220 + 1.3182 - (-0.1875) = 1.6277 \text{ вольты,}$$

где π_a — потенциал анода.

$\Sigma i \cdot r$ — сумма градиентов потенциала между эквипотенциальными линиями.

π_k — потенциал катода.

Для экспериментов была выбрана медная кислая ванна, дающая высокие выходы по току и имеющая малую зависимость выходов по току от плотности тока. В этом случае влияние выхода по току почти исключено, и можно более правильно установить зависимость рассеивания тока от других факторов. Состав раствора был следующий:



Как ранее было указано, в качестве электродов применялась прокатанная лента из красной меди. Здесь необходимо осветить значение концентрационной поляризации для наших измерений. Дело в том, что в течение довольно длительного непрерывного электролиза (5—6 час.), пока продолжается опыт, казалось бы, может возникнуть значительная концентрационная поляризация. Поэтому для количественной проверки возможных изменений концентрации был сделан следующий опыт. В ванночку наливался электролит в объеме 375 мл (при этом электроды погружаются в электролит ровно на 10 мм) и при повышенной плотности тока 4 А/дц^2 проводился электролиз в течение 5 час. В конце опыта, не выключая электролиза, брались пробы электролита пипеткой от электродов по длине их так близко, как это было возможно, а также из средней зоны ванночки. Пробы по 10 мл анализировались на содержание меди методом электроанализа. Обнаруженные при этом изменения концентрации меди в зональных пробах приведены в табл. 1.

ТАБЛИЦА 1

Электролит исходный	Прианодная зона	Средняя зона	Прикатодная зона
47.15 г/л	53.60 г/л	50.69 г/л	46.75 г/л
Изменение в г/л	Прибыло + 6.45 г/л	Прибыло + 3.54 г/л	Убыло. — 0.40 г/л

Подставляя полученные максимальные изменения концентраций в известную формулу Нернста [3]

$$E_{\text{конц}} = \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln \frac{C}{C_1},$$

получаем значение электродвижущей силы, возникающей при электролизе концентрационной цепи

$$E_{\text{конц}} = 0.029 \lg \frac{53.26}{46.75} = 0.0018 \text{ вольта.}$$

Этот опыт показывает, что изменения концентрации у электродов очень незначительны и заметного влияния на поляризацию оказать не могут. Это подтверждается и тем, что общее напряжение на ванне по мере хода электролиза оставалось почти постоянным.

Влияние расстояния между электродами на рассеивание тока

Были проведены две группы опытов для определения рассеивания тока при различных расстояниях между электродами.

Опыты проводились с той же медной кислой ванной и электродами из медной ленты. Форма катода была придана рельефная, подковообразная, с целью изучения путей следования линий тока внутри „подковы“.

Анод плоский из той же медной ленты, что и катод, приклеивался шеллачным лаком к стенке ванны, причем его поверхность была равна поверхности проекции катода на противоположную стенку ванночки. Обратная сторона катода, а также передняя нерабочая часть его, находящаяся над раствором, покрывалась изолирующим слоем шеллачного лака. Сам катод тем же шеллачным лаком приклеивался ко дну ванночки для того, чтобы линии тока не могли проходить между дном ванны и катодом. В соответствии с принципиальным порядком опыта была снята кривая анодной поляризации в условиях опыта, представленного на рис. 3. Потенциалы измерены по отношению к каломельному насыщенному электроду и нанесены на кривую рис. 4. Затем проводились основные опыты с подковообразным катодом в совершенно идентичных условиях, но при различных расстояниях между электродами. Результаты

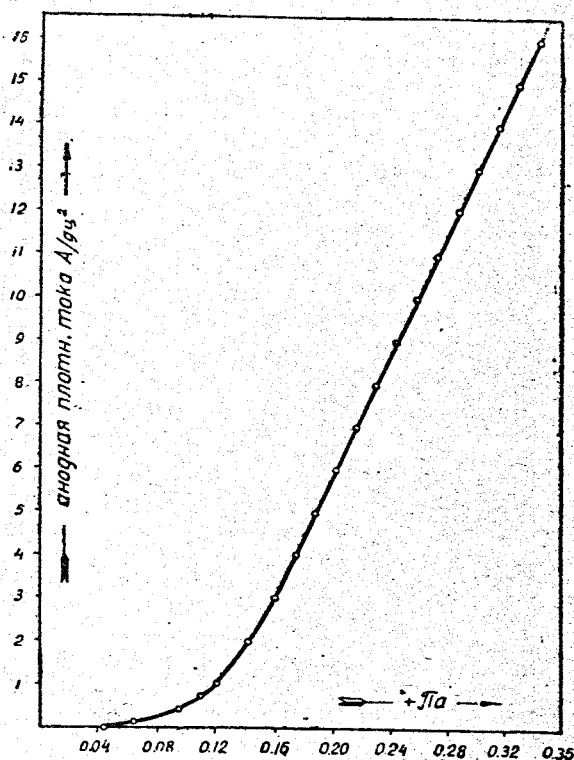


Рис. 4

опыты с подковообразным катодом в совершенно идентичных условиях, но при различных расстояниях между электродами. Результаты

опыта с расстоянием между электродами 9.3 см^* приведены на рис. 5, а с расстоянием между электродами вдвое большим 18.6 см на рис. 6. В обоих случаях опыты проводились при плотности тока $D_k = 2 \text{ А/дц}^2$ и $D_a = 4 \text{ А/дц}^2$. Продолжительность опытов была около $4\frac{1}{2}$ час. На рисунке приведены значения потенциалов по поверхности электродов и градиенты потенциала между эквипотенциальными линиями.

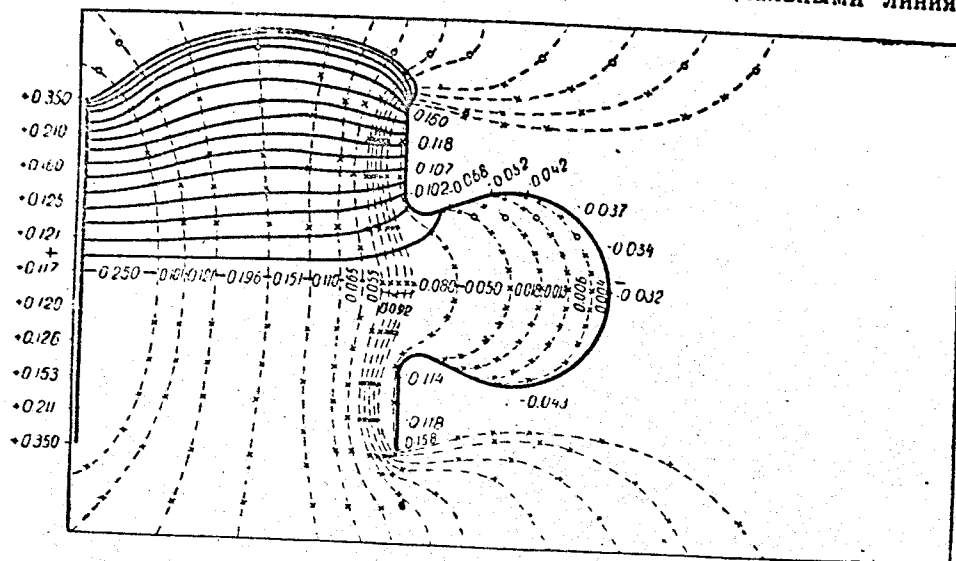


Рис. 5

ми. Как видно из рисунков, баланс напряжения на ванне, составленный при вышеуказанных плотностях тока для первого случая, будет:

$E_{\text{изм}} = 1.460$ вольт

$E_{\text{вычис}} = \pi a + \sum i \cdot r - \pi k = 0.117 + 1.312 - (-0.032) = 1.4612$ вольт,

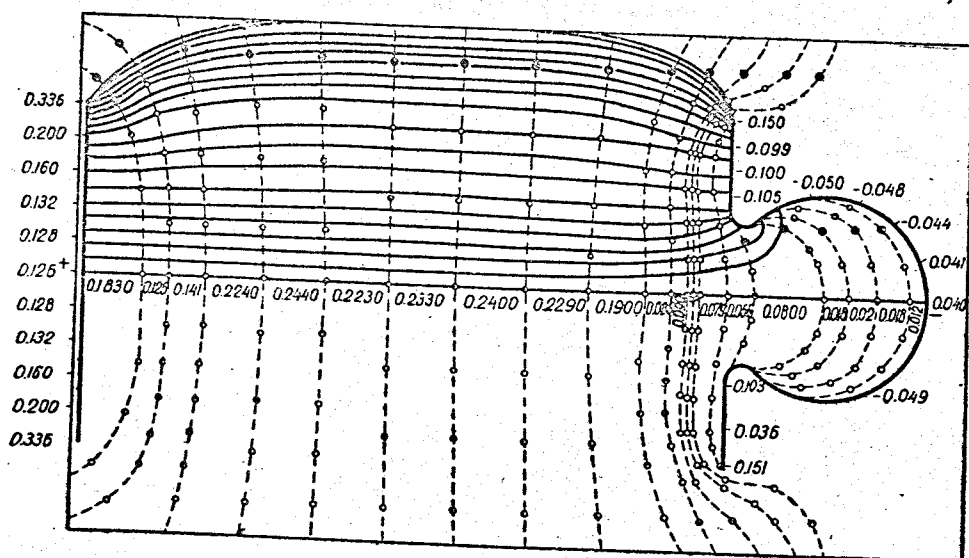


Рис. 6

* Расстояние между анодом и ближайшими участками катода.

а для второго случая:

$E_{\text{изм}} = 2.660$ вольта

$E_{\text{вычис}} = \pi_a + \Sigma i \cdot r - \pi_k = 0.126 + 2.490 - (-0.040) = 2.656$ в.

В пояснение принципа построения схемы распределения силовых линий тока приводим на рис. 7 кривую распределения плотности тока по поверхности анода в опыте, изображенном на рис. 5, полученную из сопоставления потенциалов на рис. 4. На кривой рис. 7 осью абсцисс является длина анода, а на ординатах отложены плотности тока в А/см², соответствующие потенциалам каждого участка анода.

Верхний ряд цифр на абсциссе обозначает амперы, приходящиеся на данный участок анода, и представляет собою среднее арифметическое двух точек на вышележающей кривой.

Фактическая сила тока на ванночке обозначена на рис. 7 через $I_{\text{изм}}$, а вычисленная из потенциалов на отдельных участках анода и суммированная через Σi .

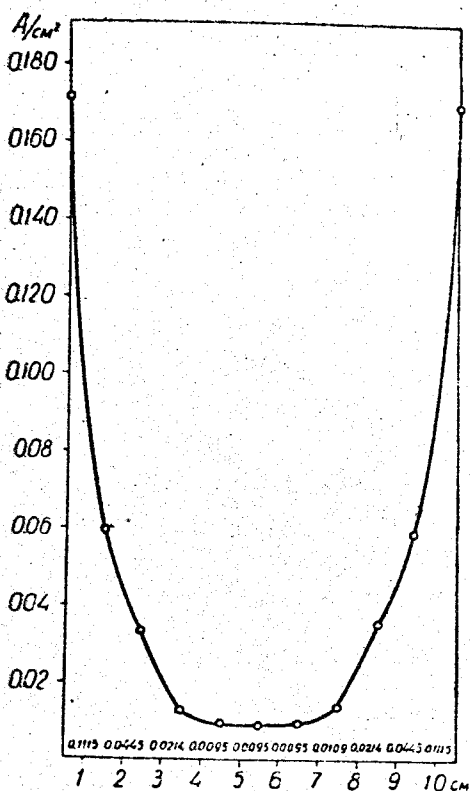


Рис. 7

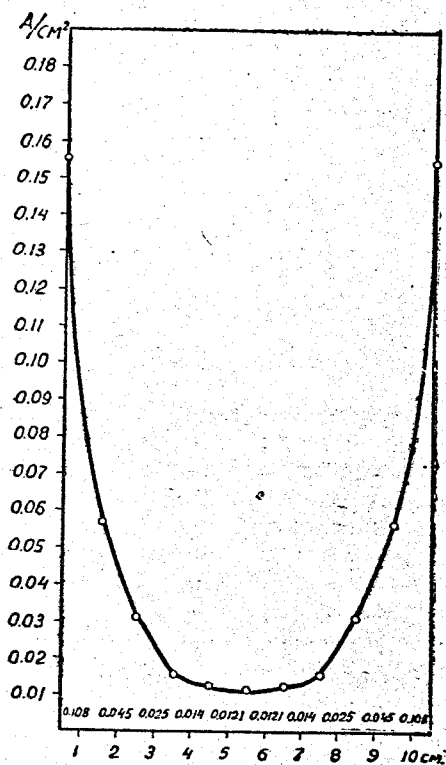


Рис. 8

Из рис. 7 можно видеть, что расхождение между измеренной силой тока $I_{\text{изм}}$ на ванночке и вычисленной по потенциалам и кривой анодной поляризации суммарной силой тока Σi всего лишь 1.1%, что несомненно объясняется погрешностью измерений. В дальнейших опытах это расхождение было доведено до еще меньшей величины. Исходя из полученного распределения плотности тока по аноду, условно было принято 0.0133 А за одну линию тока и, таким обра-

зом, всего линий тока в ванночке было 30*. Для второго опыта с расстоянием между электродами 18.6 см кривая распределения плотности тока по поверхности анода изображена на рис. 8. Кривая построена совершенно аналогичной кривой рис. 7. Расхождение здесь между измеренной силой тока $I_{изм}$ и полученной из потенциалов Σ равно 0.5%. В заключение для полноты характеристики и контроля предыдущих измерений было проведено взвешивание осадка металла по длине катода для обоих опытов. На рис. 9 представлены кривые

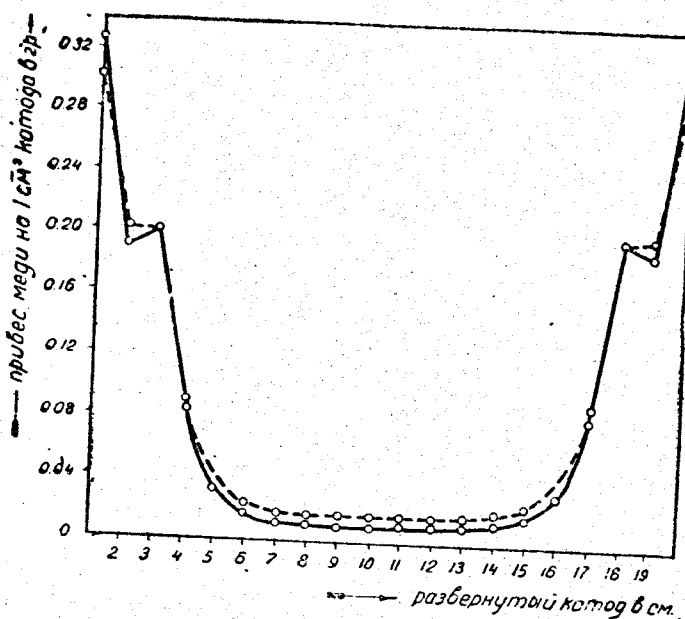


Рис. 9

распределения металла по катоду для опытов с расстоянием между электродами 9.3 см (обычная линия) и 18.6 см (пунктирная линия). На этой кривой абсцисса представляет длину развернутого катода, а на ординатах отложен привес металла в граммах на 1 см² поверхности катода. Общий привес металла на катодах $P_{(9.3)} = 1.8328$ г и $P_{(18.6)} = 1.8300$ г, в то время как сумма привесов металла на разрезанных частях катода в первом случае $\Sigma p = 1.8306$ г, а во втором случае $\Sigma p = 1.8318$ г.

Влияние анодной поляризации на рассеивание тока

Для наглядного изучения этого фактора был проведен опыт в совершенно аналогичных условиях с опытом, результаты которого представлены на рис. 5, но с нерастворимым свинцовым анодом, когда анодная поляризация достигает значительной величины. Таким образом, изменение в распределении тока здесь могло произойти только лишь за счет анодной поляризации. На рис. 10 приведены результаты этого опыта. Баланс напряжения на ванне при плотности тока $D_k = 2 \text{ А/дц}^2$ и $D_a = 4 \text{ А/дц}^2$ был следующий:

* На рис. 5 и 6 изображена схема распределения линий тока только на половине ванночки, поскольку вторая половина ванночки совершенно симметрична первой.

$$E_{изм} = 3.200 \text{ вольт}$$

$$E_{выч} = \pi_a + \Sigma i \cdot r - \pi_k = 1.86 + 1.31 - (-0.04) = 3.21 \text{ в.}$$

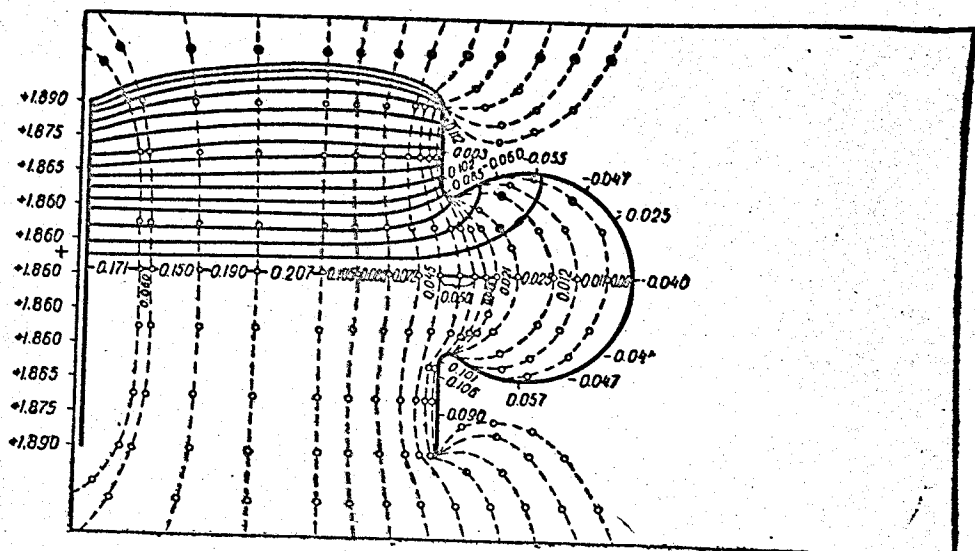


Рис. 10

Для построения схемы распределения линий тока был сделан дополнительный опыт по изучению кривой анодной поляризации на

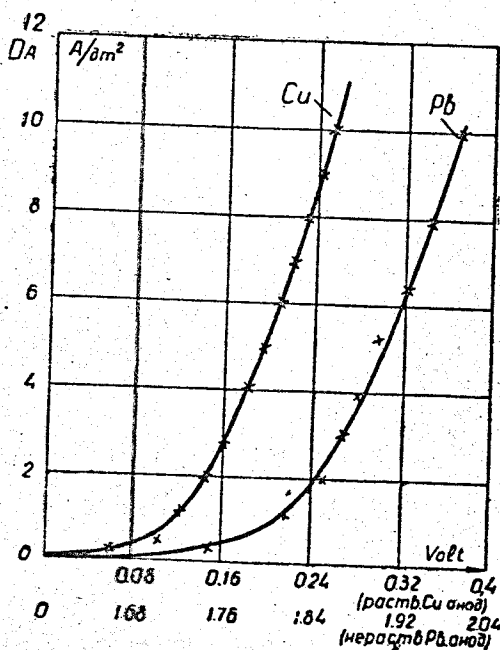


Рис. 11

свинцовом аноде в медной кислой ванне. Кривая рис. 11 снималась с параллельными электродами, полностью закрывающими боковые торцовые стенки ванночки. Для сравнения на этом же рисунке по-

мещена кривая анодной поляризации растворимого медного анода, уже приводившаяся на рис. 4.

Из сопоставления кривой анодной поляризации и потенциалов по поверхности анода была построена кривая распределения плотности тока по аноду, изображенная на рис. 12. Здесь расхождение между измеренной общей силой тока $I_{изм}$ и вычисленной по значению потенциалов Σi равно 1%.

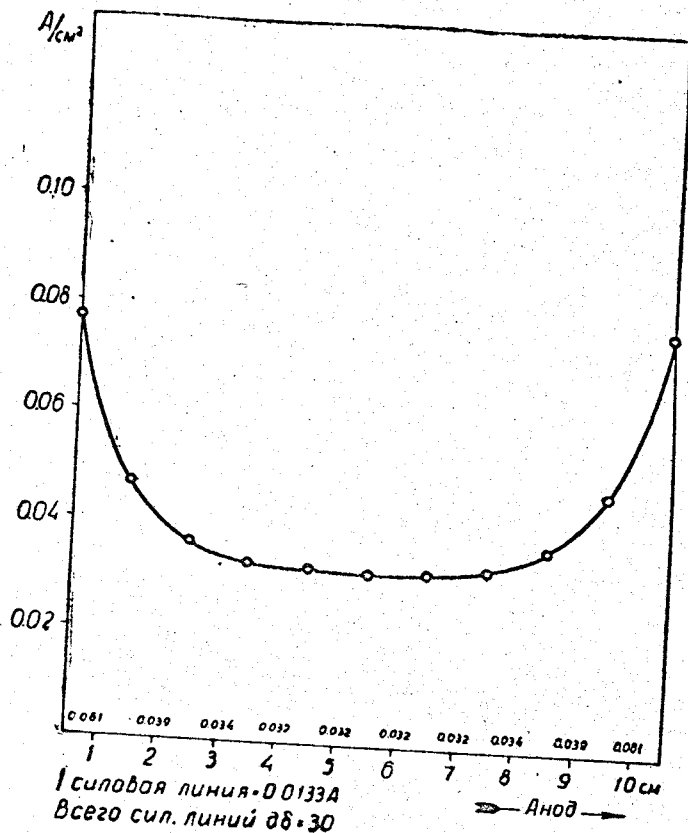


Рис. 12

Линия тока принята равной 0.0133 А и число всех линий в ванночке 30. Наконец, аналогично предыдущему опыту, было проведено взвешивание осадка металла по поверхности катода. На рис. 13 приведена кривая распределения металла по катоду в этом случае. Для сравнения рядом на том же рисунке приводится соответствующая кривая для такого же опыта с растворимым медным анодом, приводившаяся уже на рис. 9.

Пунктирная линия представляет кривую распределения металла с нерастворимым анодом, а обычная линия — такую же кривую для растворимого медного анода. На рисунке указывается точность взвешивания при разрезании катода на части. Общий привес катода $P = 1.8320$ г, сумма привеса металла на разрезанных частях катода $\Sigma p = 1.8301$ г. На рис. 14 представлено распределение потенциалов по отдельным участкам поверхности катода, которое вполне соответствует кривым распределения металла.

Влияние катодной поляризации на рассеивание тока

В числе всей гаммы факторов, влияющих на рассеивание тока, катодная поляризация, наряду с электропроводностью, играет решающую роль. Хорошо известно, что чем больше зависимость катодной поляризации от плотности тока, т. е. чем больше пологость поляризационной кривой, тем лучше рассеивающая способность электролита. В наших опытах с кислой медной ванной это влияние катодной поляризации специальному исследованию не подвергалось.

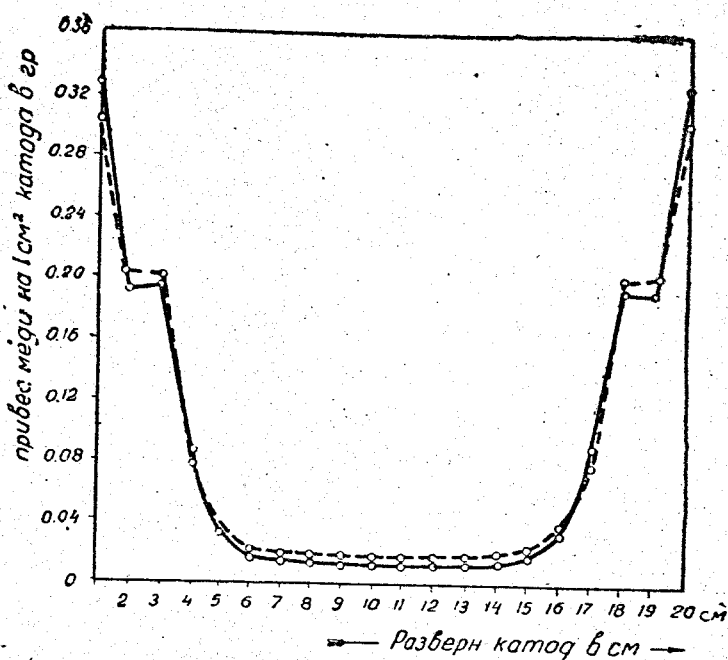


Рис. 13

Влияние формы электродов на рассеивание тока

Наблюдая распределение эквипотенциальных линий при различных формах электродов и их положении в опытах, приведенных на рис. 2, 3, 5, 6 и 10, нетрудно усмотреть причину неравномерного распределения осадков на катоде, заключающуюся в соответственно неравномерном распределении эквипотенциальных линий. Контуры эквипотенциальных линий, определенные и построенные за пределами электродов, характеризуют относительную тенденцию к осаждению металла на передней или на задней стороне электрода.

Для количественной характеристики этого положения были проделаны следующие опыты.

В отличие от предыдущих опытов, форма катоду была придана ступенчатая, причем ступени катода были параллельны аноду. Таким образом, отношение расстояний между анодом, ближним с дальним катодом, по длине катода было постоянным и равно 1,5.

Опыт проводился с той же медной кислой ванной и электродами из ленты красной меди. На рис. 15 приводятся результаты этого опыта, где, как и на предыдущих рисунках, изображены схемы распределения эквипотенциальных и силовых линий тока, а также указаны значения потенциалов по поверхности электродов и градиенты по-

тенциалов между эквипотенциальными линиями. Баланс напряжения при плотности тока $\Delta a = \Delta k = 1.33 \text{ А/дц}^2$ был следующий.

$$E_{\text{изм}} = 1.240 \text{ вольта. } E_{\text{выч}} = 0.129 + 1.033 - (-0.072) = 1.234 \text{ вольта.}$$

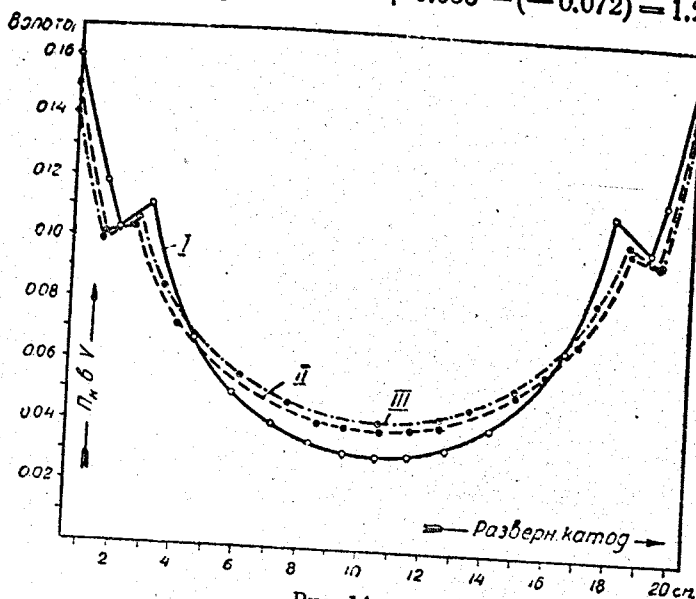


Рис. 14

Схема распределения линий тока была составлена, исходя из кривой распределения плотности тока по поверхности анода, которая приведена на рис. 16. Расхождение между измеренной общей силой тока $I_{\text{изм}}$ и суммой вычисленных значений Σp составляет 1.45%. При рассмотрении кривой анодной плотности тока на первый взгляд кажется несколько странным наличие небольших краевых эффектов и минимума плотности тока посредине анода, в то время как на катоде концентрация линий тока наблюдается именно посредине. Однако это становится понятным, если обратить внимание на распределение и пути следования линий тока в электролите.

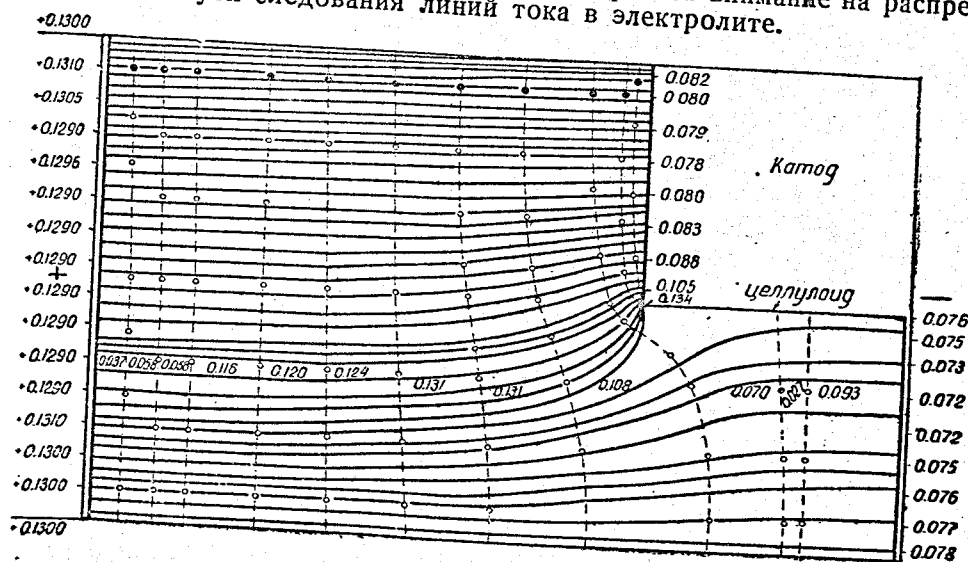


Рис. 15

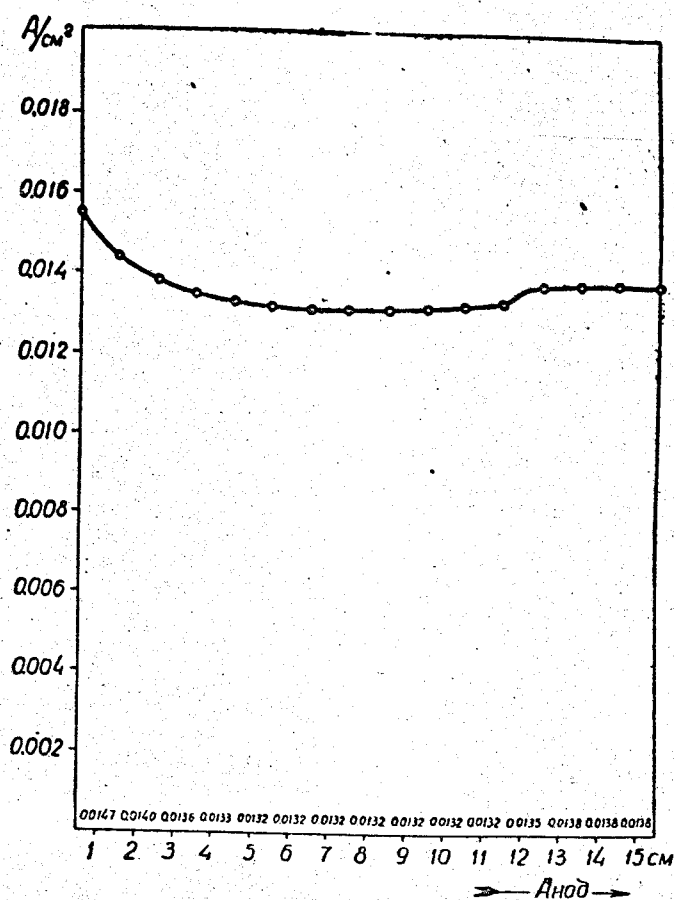


Рис. 16

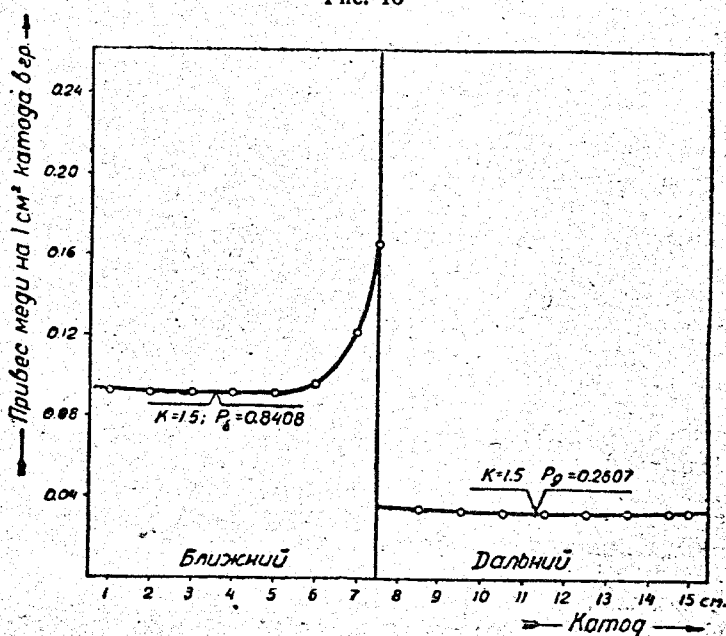


Рис. 17

Выходя почти равномерно по всей поверхности анода, линии тока в электролите отклоняются от прямолинейного пути и концентрируются на краю ближайшей части катода. Из 40 линий тока, каждая из которых соответствует 0.005 А, 31 линия приходится на близлежащую часть катода, а 9 линий тока — на удаленную часть катода. Кроме электрических измерений, в опыте производилось определение фактического распределения металла по катоду (разрезанием катода на части и взвешиванием).

Кривая распределения металла по катоду приводится на рис. 17. Абсцисса здесь представляет собой развернутый катод, на ординате отложен привес металла, причем близлежащий участок катода соответствует первой половине абсциссы, а удаленный — второй половине абсциссы. Общий привес металла на ближайшем катод $P_b = 0.8408$ г, а удаленном $P_g = 0.2607$ г.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Влияние расстояния между электродами

Влияние расстояния между электродами на рассеивающую способность гальванических ванн до настоящего времени является спорным вопросом.

Одни исследователи, к числу которых можно отнести Херинга и Блюма [4], проф. Суходского [5] и другие считают, что с увеличением расстояния между электродами равномерность распределения тока возрастает, в то время как другие исследователи, например, Шлеттер и Корпиум [6], Буссе [7], Мантцель [8] и т. д., наоборот, считают, что равномерность распределения тока с увеличением расстояния между электродами уменьшается. С. Канеко [9] и проф. Суходский [5] вообще истолковывают рассеивающую способность гальванических ванн как относительное изменение привеса металла с изменением расстояния между электродами. Однако достаточных экспериментальных данных, подтверждающих то или другое положение, в литературе не имеется. Исключения составляют лишь опыты по изучению этого вопроса Е. Мантцеля [10] в его работе по методике прямого определения распределения тока на подразделенном катоде. Результаты, полученные автором, показывают, что с уменьшением расстояния между электродами распределение тока по катоду становится равномернее, а, следовательно, рассеивающая способность при этом увеличивается.

Наши опыты, представленные на рис. 5 и 6, доказывают, что с увеличением расстояния между электродами рассеивание тока увеличивается и распределение металла по катоду становится равномернее. Это также нетрудно видеть из сопоставления кривых распределения плотности тока по анодам рис. 7 и 8 и кривым распределения металла по катодам рис. 9.

Из последнего рисунка очевидно, что в случае меньшего расстояния между электродами краевые эффекты сказываются значительно сильнее и привес металла как на крайних сантиметрах, так и на плечах подковообразного катода больше, чем в случае большего расстояния между электродами. В то же время привес металла на середине катода при меньшем расстоянии между электродами несколько меньше, чем при большем расстоянии между электродами. Сравнивая рис. 5 и 6, не трудно видеть, что линии тока при большем расстоянии между электродами заходят дальше в глубину подковы, чем при меньшем расстоянии между электродами.

Влияние анодной поляризации

Большинство исследователей при определении рассеивающей способности гальванических ванн влияние анодной поляризации во внимание не принимают. Некоторые из них, например, Херинг и Блюм [4], применяя в своем приборе перфорированный анод, заранее считают, что распределение потенциала по аноду, а, следовательно, и анодной плотности тока, будет равномерным.

Другие исследователи, как, например, Буссе [7], Шлеттер и Корпниум [6], Мантцель [8,10] и др., в своих рассуждениях вообще молчаливо обходят этот вопрос. И только проф. Суходский [5] при определении рассеивающей способности учитывает анодную поляризацию и вводит ее в свои уравнения при выводе дифференциальных коэффициентов распределения тока.

Наши опыты подтверждают соображения Суходского и показывают, что анодная поляризация значительно влияет на распределение тока в электролите. Если сравнить картину распределения линий тока в опытах с растворимым и нерастворимым свинцовым анодом (рис. 5 и 10), то можно видеть, что распределение оказывается более равномерным в опыте с нерастворимыми анодами. Линии тока в этом случае заходят вглубь „подковы“ катода дальше, чем в опыте с растворимым анодом. Краевые эффекты на плечах катода в опыте с нерастворимым анодом меньше, чем в опыте с растворимым анодом. Кривая распределения плотности тока по аноду в первом случае (рис. 12) более пологая, чем во втором (рис. 7).

Наконец, кривые фактического распределения металла по поверхности катодов (рис. 13) также подтверждают более равномерное распределение тока в случае нерастворимого анода. В то же время абсолютное значение анодной поляризации и рост ее с увеличением плотности тока на нерастворимом аноде значительно больше, чем на растворимом. Только этим различием природы самого анодного процесса при растворимом и нерастворимом аноде можно объяснить вышеуказанное явление.

Влияние формы электродов

Ранее было отмечено [1], что все предложенные методы измерения распределения тока в электролите и способы определения рассеивающей способности не учитывали вероятность отклонения линий тока от своего кратчайшего пути и возможность концентрирования их на выступах рельефного катода. Вследствие этого здесь, конечно, не отражались все условия, которые встречаются на практике. Методика, предложенная Херингом и Блюмом [4], рассчитана на специальное распределение тока на подразделенном катоде, каковое наблюдается в ванне Херинга.

Способы измерения распределения тока на угловом катоде как [10] по измерению катодной поляризации [7], так и прямым измерением в большей степени приближаются к действительным условиям, хотя и не передают их. В самом деле, измерение распределения тока на угловом катоде производится только во „внутреннем“ пространстве при экранированном „внешнем“. Кроме того, здесь на каждой пластинке разделенного катода сказывается известное явление краевого эффекта, и, таким образом, распределение тока по катоду будет, несомненно, иное, чем в случае, если бы катод был сплошным. Как показывают все предыдущие опыты, наша методика измерения распределения тока в электролитической ванне не обладает

указанными недостатками и может передать действительные условия при любой форме электродов. Опыт, представленный на рис. 15, особенно наглядно показывает, что в практических условиях всегда имеет место отклонение линий тока от своего прямолинейного направления. Поэтому на практике необходимо всегда учитывать при расчете распределения тока ошибку, получающуюся от рельефа покрываемой детали. Вывести какую-либо закономерность между рассеивающей способностью и глубиной рельефа поверхности катода в общем случае не представляется возможным, поскольку рассеивающая способность будет зависеть как от формы детали, так и от многих других причин. Этот вопрос поддается расчету в каждом частном случае в зависимости от рельефа покрываемой детали.

ВЫВОДЫ

1. Разработана экспериментальная методика определения распределения тока по сечению электролита и на электродах, свободная от недостатков, имеющих во всех методах, описанных в литературе.
2. Показано, что с увеличением расстояния между электродами распределение тока и металла по катоду становится более равномерным.
3. Установлено, что распределение тока по сечению электролита и на катоде зависит от анодной поляризации. Влияние анодной поляризации при растворимом аноде меньше, чем в случае нерастворимого анода. Это положение объясняется наклоном кривой анодной поляризации, который в случае растворимого анода значительно меньше, чем в случае нерастворимого.
- В этом отношении влияние анодной поляризации на рассеивающую способность аналогично влиянию катодной поляризации. Чем больше пологость кривой анодной поляризации, тем больше будет рассеивающая способность ванны.
4. Наши опыты показывают, что при вычислении распределения тока в гальванической ванне необходимо учитывать ошибку, получающуюся от рельефа покрываемого изделия. Эта ошибка, объясняющаяся отклонением линий тока на близлежащие участки катода, может быть учтена в каждом частном случае в зависимости от формы поверхности катода.
5. Полученный экспериментальный материал представляет большой интерес как в практическом отношении, поскольку он может оказать значительную пользу при выборе рабочих условий для покрытия равномерным слоем рельефных предметов, так и с теоретической точки зрения, потому что на основании его можно сделать некоторые выводы о механизме электролитической проводимости и роли, которую играют в этом последнем случае электродные процессы и форма электродов.

ON THE THEORY OF CURRENT DISPERSION IN A GALVANIC BATH

M. P. Fedotiew and A. I. Evstiukhin

Summary

1. The experimental procedure for determining the distribution of electric current over a cross section through the electrolyte and over the electrodes has been developed, the procedure being free from the defects present in all the methods described in the literature.

2. It has been demonstrated that the distribution of the current and the metal over the cathode becomes more regular with the increase of the distance between the electrodes.

3. It has been established that the distribution of the current over a cross section through the electrolyte depends on the anodic polarization. The effect of anodic polarization in case of a soluble anode is not so large as in case of an insoluble one. This fact is explained by the slope of the anodic polarization curve which is much smaller in case of a soluble anode than in case of an insoluble one.

In this sense the effect of anodic polarization upon the dispersibility is analogous to the effect of cathodic polarization. The greater the decivility of the anodic polarization curve, the greater will be the dispersea-bility of the bath.

4. Our experiments have shown that in computing the distribution of the current in a galvanic bath the mistake connected with the relief of the article to be coated must be taken into account. This mistake which is accounted by the deviation of the current lines to the adjacent sections of the cathode may be taken into account in each particular case depending on the form of the cathode surface.

5. The obtained experimental material is of great interest both from practical point of view in as much as it may considerably help in selecting the working conditions for coating the relief articles with an even layer, and from the theoretical point of view as it gives ground for drawing some conclusions in the mechanism of electrolytic conductivity and the part taken in the latter case by the electrodic processes and by the form of the electrodes.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Н. П. Федотьев и А. И. Евстюхин. Тр. Ленинградского химико-технологич. ин-та, вып. VIII (1940). — [2] С. Люкенс. Trans. Electrochem. Soc., 67 (1935). — [3] Х. Херинг и В. Блюм. Trans. Electrochem. Soc., 44, 313 (1923). — [4] В. А. Суходский. Коррозия и борьба с ней. Бюлл., т. 1, № 2, 103 (1936). — [5] Шлеттер и Корпиум. Trans. Electrochem. Soc., 62 (1932). — [6] О. Буссе. Z. Elektroch., 38 (1932). — [7] Е. Мантцель. Z. Elektrochem., 42 (1936), 43 (1937). — [8] С. Канеко. J. Soc. Chem. Ind. Japan, 34 (1931). — [9] Е. Мантцель. Z. Elektrochem., 41 (1935). — [10] Ф. Ферстер. Elektrochemie wässrig. Lösungen, 427 (1922).

Поступило в редакцию
13 октября 1941 г.