ОСЦИЛЛОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ЭЛЕКТРОДНЫХ ПРОЦЕССОВ, ПРОТЕКАЮЩИХ НА МЕТАЛЛАХ, РАСТВОРЯЮЩИХСЯ В КИСЛОТАХ

В. И. Кравцов

При исследовании кинетики растворения металлов в кислотах весьма плодотворным явилось представление о сопряженных электродных процессах, совместно протекающих на поверхности растворяющихся металлов [1—5]. При поляризации металлов, растворяющихся в кислотах, внешний электрический ток в стационарных условиях проходит за счет разности в величинах скоростей катодных и анодных процессов [4]. Если принять направление катода поляризующего тока за положительное, то при стационарном режиме для плотности внешнего поляризующего тока i в случае, когда в электродных процессах, протекающих на поверхности металла, принимают участие только ионы рассматриваемого металла и водорода, будем иметь

$$i = i_{H_1} + i_{Me_1} - i_{H_2} - i_{Me_2}, \qquad (1)$$

где индексами 1 обозначены величины скоростей катодных процессов разряда ионов водорода i_{H_1} и ионов металла i_{Me_1}, а индексами 2 обозначены соответствующие им величины скоростей анодных процессов.

Согласно теории замедленного разряда [6], уравнение (1) можно написать в следующем виде:

$$i = k_1 [H^+] e^{-\alpha F\varphi_\infty / RT} + k_1' [Me^{+z}] e^{-\alpha_1 zF\varphi_\infty / RT} - k_2 e^{\beta F\varphi_\infty / RT} - k_2' e^{\beta_1 zF\varphi_\infty / RT}, \qquad (2)$$

где k_1, k_1', k_2, k_2' — константы скоростей соответствующих электродных процессов; α, α_1, β, β_1 — дробные коэффициенты, значения которых могут изменяться от 0 до 1; $[H^+]$, $[Me^{+z}]$ — концентрации ионов водорода и металла в растворе; z — валентность ионов металла в растворе; φ_∞ — потенциал, окончательно устанавливающийся на электроде после включения плотности тока i; остальные величины имеют общепринятое значение. В уравнении (2), как и в дальнейшем, ϕ_1— потенциал, т. е. потенциал на расстоянии одного ионного радиуса от поверхности металла [7], принят равным постоянной величине.

При отсутствии заметного влияния процесса диффузии закономерности, наблюдаемые при поляризации металлов, растворяющихся в кислотах, будут определяться закономерностями протекания электродных процессов, выражения для скоростей которых приведены в правой части уравнения (2). Ввиду сложности уравнения (2) мы ограничимся в настоящей работе рассмотрением закономерностей, наблюдаемых в случае группы металлов, при поляризации которых в достаточно широком интервале потенциалов можно пренебречь скоростями анодного процесса ионизации водорода и катодного процесса разряда ионов металла. Последнее условие реализуется, например, при поляризации металлов, саморастворение которых идет при потенциалах, существенно удаленных от соответствующих равновесных потенциалов водорода и металла. В соответствии со сказанным для указанной группы металлов уравнение (2)

значительно упрощается и принимает следующий вид:

$$i = k_1 [H^+] e^{-\alpha F \varphi_\infty / RT} - k_2' e^{\beta_1 z F \varphi_\infty / RT}. \quad (3)$$

При $i = 0$, т. е. при стационарном режиме саморастворения, имеем:

$$k_1 [H^+] e^{-\alpha F \varphi_0' / RT} = k_2' e^{\beta_1 z F \varphi_0' / RT} = i_0', \quad (4)$$

где i_0' — скорость саморастворения металла при стационарном потенциале саморастворяющегося металла φ_0'.

Из уравнений (3) и (4) следует:

$$i = i_0' \left(e^{-\alpha F \Delta\varphi_\infty / RT} - e^{\beta_1 z F \Delta\varphi_\infty / RT}\right). \quad (5)$$

В уравнении (5) $\Delta\varphi_\infty = \varphi_\infty - \varphi_0'$; при катодной поляризации $\Delta\varphi_\infty < 0$, при анодной — $\Delta\varphi_\infty > 0$.

Экспериментальная проверка уравнения (3), проводившаяся методом съемки обычных $i - \varphi$ поляризационных кривых на никеле [8—10], железе [11] и кобальте [12] в растворах кислот, показала справедливость выводов, следующих из электрохимической теории растворения металлов в кислотах [4, 13]. Однако ряд вопросов, связанных с закономерностями протекания электродных процессов на металлах с низким перенапряжением водорода, остается все еще неясным [14—17]. Для выяснения подобного рода вопросов весьма целесообразно было бы наряду со съемкой $i - \varphi$ кривых использовать другие методы исследования кинетики электродных процессов [18], в частности метод измерения сопротивления электрода в переменном токе (метод токов переменной частоты) и осциллографические методы исследования.

Впервые метод токов переменной частоты был применен в работах П. И. Долина, Б. В. Эршлера и А. Н. Фрумкина [19—20]. В работах Рэнделла [21, 22], Б. В. Эршлера [23—25], Геришера [26—29] и их сотрудников было показано, что этот метод позволяет разделить концентрационную и электрохимическую составляющие поляризационного сопротивления электрода. Последнее обстоятельство позволило определить величины токов обмена на амальгамах цинка и кадмия, а также на ртутном электроде. Однако здесь следует отметить,что метод токов переменной частоты используется для исследования кинетики совместно протекающих катодных и анодных процессов. Для изучения закономерностей отдельных электродных процессов, протекающих при значительных поляризациях электродов, целесообразно использовать осциллографические методы исследования.

Следует различать «гальваностатический» метод исследования, основывающийся на осциллографической записи потенциала электрода после включения (выключения) поляризующего тока заданной плотности, и «потенциостатический» метод исследования, основывающийся на записи изменения плотности поляризующего тока после наложения на электрод при помощи потенциостатического устройства постоянного потенциала [30].

Гальваностатический вариант осциллографического метода был развит и применен В. А. Ройтером, В. А. Юза, Е. С. Полуян и Л. Д. Копыл [31—33] для определения плотностей токов обмена на металлических электродах в растворах их собственных солей. Применение гальваностатического метода наталкивается на значительные трудности при наличии существенных концентрационных изменений у поверхности электрода. В этом случае целесообразно применять потенциостатический метод исследования, развитый в последнее время Геришером и Фильштихом [30, 34].

Поскольку при поляризации в растворах кислот металлов, растворяющихся при стационарных потенциалах, значительно удаленных от соответствующих равновесных потенциалов водорода и металла, концентрационная поляризация обычно не имеет существенного значения, то при исследовании указанной группы металлов целесообразно применять гальваностатический метод, являющийся методически более простым по сравнению с потенциостатическим методом. В то же время гальваностатический метод на основании величин емкости двойного слоя, определяемых из кривых $\varphi - t$, позволяет судить о величине истинной поверхности электродов [31—33, 35], что в рассматриваемом случае особенно существенно. Действительно, величина истинной поверхности металлов может изменяться как при их поляризации внешним током, так и при саморастворении, например во времени, при переходе от одной концентрации раствора к другой и т. д.

Перейдем теперь к рассмотрению закономерностей, определяющих характер изменения во времени потенциала металла после включения (выключения) постоянного поляризующего тока*.

ВЫВОД УРАВНЕНИЙ ДЛЯ ОСЦИЛЛОГРАММ ВКЛЮЧЕНИЯ И ВЫКЛЮЧЕНИЯ ТОКА

Включенный на стационарно растворяющийся в кислоте металл поляризующий ток будет расходоваться в первое время как на зарядку двойного электрического слоя, так и на электродные процессы, скорость которых будет изменяться в соответствии с изменением потенциала электрода. Если обозначить часть тока, расходуемую на зарядку двойного электрического слоя, через i_c, часть тока, расходуемую на электродные процессы, через $i_в$, то для плотности внешнего тока i в период установления нового стационарного режима будем иметь:

$$i = i_c + i_в, \tag{6}$$

где i_c и $i_в$ зависят от времени, а i — величина постоянная.

Предполагая, что закономерности протекания катодного и анодного процессов на растворяющемся металле в любой момент времени определяются замедленностью стадии разряда, плотность тока $i_в$ можно выразить через разность в величинах скоростей катодного и анодного процессов, возникающую в результате сдвига потенциала электрода от исходного стационарного значения φ'_0:

$$i_в = i'_0 (e^{-\Delta\varphi/b'} - e^{\Delta\varphi/b'_1}). \tag{7}$$

В уравнении (7) $b' = RT/\alpha F$, $b'_1 = RT/\beta_1 zF$, $\Delta\varphi = \varphi - \varphi'_0$, где φ — потенциал электрода в момент времени t.

В концентрированных растворах двойной электрический слой на границе раздела металл — раствор в первом приближении можно рассматривать как плоский конденсатор, 1 $см^2$ видимой поверхности которого отвечает емкость C. Если подобный конденсатор заряжать плотностью тока i_c, то за время dt разность потенциалов между его обкладками изменится на величину $d\Delta\varphi$, причем между указанными величинами будет следующая зависимость:

$$i_c\, dt = -C\, d\Delta\varphi. \tag{8}$$

Знак минус в правой части уравнения (8) стоит в соответствии с ранее принятым условием — считать направление катодно поляризующего тока за положительное, а направление анодно поляризующего тока за отрицательное.

Подставив значения $i_в$ и i_c из уравнений (7) и (8) в уравнение (6), получим дифференциальное уравнение, описывающее процесс заряжения электрода при включении тока i:

$$i - i'_0 (e^{-\Delta\varphi/b'} - e^{\Delta\varphi/b'_1}) = -C\frac{d\Delta\varphi}{dt}. \tag{9}$$

В первый момент после включения тока $\Delta\varphi = 0$, в соответствии с чем, согласно уравнению (9), все подводимое извне электричество будет тратиться вначале только на заряжение двойного электрического слоя. Другими словами, при $t = 0$

$$\Delta\varphi = 0 \quad \text{и} \quad \left(\frac{d\Delta\varphi}{dt}\right)_{t=0} = -\frac{i}{C}. \tag{10}$$

* В дальнейшем рассматриваемый в настоящей работе гальваностатический вариант осциллографического метода мы для простоты будем называть просто осциллографическим методом.

По мере сдвига потенциала электрода от исходного стационарного значения, т. е. по мере возрастания величины $|\Delta\varphi|$, все большая часть внешнего поляризующего тока будет расходоваться на электродные процессы, и все меньшая часть его будет идти на заряжение обкладок двойного слоя. Наконец, наступит момент, когда разность в величинах скоростей прямого и обратного процессов на электроде станет численно равной плотности внешнего поляризующего тока i, заряжение двойного слоя прекратится, и на электроде установится стационарный, не изменяющийся во времени потенциал φ_∞, величина которого определяется плотностью тока i согласно уравнению (5).

Для момента времени $t = \infty$ будем иметь:

$$\Delta\varphi = \Delta\varphi_\infty \text{ и } \left(\frac{d\Delta\varphi}{dt}\right)_{t=\infty} = 0. \tag{11}$$

В соответствии со сказанным при $t = \infty$ дифференциальное уравнение (9) переходит в обычное уравнение:

$$i = i_0'\left(e^{-\Delta\varphi_\infty/b'} - e^{\Delta\varphi_\infty/b_1'}\right). \tag{5a}$$

Частным случаем уравнения (9) является уравнение, описывающее спад потенциала электрода после выключения внешнего поляризующего тока. Действительно, в этом случае $i = 0$, в связи с чем получаем:

$$i_0'\left(e^{-\Delta\varphi/b'} - e^{\Delta\varphi/b_1'}\right) = C\frac{d\Delta\varphi}{dt}. \tag{12}$$

Граничными условиями уравнения (12) будут следующие:

при $t = 0$:

$$\Delta\varphi = \Delta\varphi_\infty \text{ и } \left(\frac{d\Delta\varphi}{dt}\right)_{t=0} = \frac{i}{C}; \tag{13}$$

при $t = \infty$:

$$\Delta\varphi = 0 \text{ и } \left(\frac{d\Delta\varphi}{dt}\right)_{t=\infty} = 0. \tag{14}$$

Из выражений (10) и (13) следует, что емкость двойного слоя на растворяющемся электроде может быть определена из начального угла наклона как осциллограмм включения, так и осциллограмм выключения постоянного тока.

Интегрирование дифференциальных уравнений (9) и (12) дало бы выражения, описывающие изменение потенциала электрода во времени при включении и, соответственно, выключении внешнего постоянного тока. Поскольку уравнения (9) и (12) в общем виде проинтегрировать нельзя, мы ограничимся в настоящей работе рассмотрением двух крайних случаев: небольших поляризаций, когда в уравнениях (9) и (12) после разложения в ряд экспоненциальных функций можно пренебречь высшими членами разложения, и больших поляризаций, когда в уравнениях (9) и (12) можно пренебречь величиной одного из экспоненциальных членов.

Включение небольших поляризаций. После подстановки в уравнение (9) значения i из уравнения (5а) и разложения в ряд экспоненциальных функций получаем:

$$\left(1 - \frac{\Delta\varphi_\infty}{b'} + \frac{\Delta\varphi_\infty^2}{2b'^2} - \dots - 1 - \frac{\Delta\varphi_\infty}{b_1'} - \frac{\Delta\varphi_\infty^2}{2b_1'^2} - \dots\right) -$$

$$- \left(1 - \frac{\Delta\varphi}{b'} + \frac{\Delta\varphi^2}{2b'^2} - \dots - 1 - \frac{\Delta\varphi}{b_1'} - \frac{\Delta\varphi^2}{2b_1'^2} - \dots\right) = -\frac{C}{i_0'}\frac{d\Delta\varphi}{dt}. \tag{15}$$

Анализ уравнения (15) показывает, что для поляризаций с $|\Delta\varphi_\infty| \leqslant 10$ mV в указанном уравнении с достаточной степенью точности можно прене-

бречь членами разложения второго и высших порядков по сравнению с величинами членов первого порядка, а для поляризаций с $|\Delta\varphi_\infty| \leqslant 20\,\text{mV}$ — членами третьего и высших порядков.

Пренебрегая в дифференциальном уравнении (15) членами второго высших порядков, проинтегрируем его в пределах от нуля до $\Delta\varphi$ и от нуля до t:

$$\int_0^{\Delta\varphi} \frac{d\Delta\varphi}{\Delta\varphi - \Delta\varphi_\infty} = -\left(\frac{1}{b'_1} + \frac{1}{b'}\right)\int_0^t \frac{i'_0}{C}\,dt. \qquad (16)$$

Так как величину емкости двойного электрического слоя в пределах 10 mV можно считать практически постоянной, то из уравнения (16) получаем:

$$\lg\left(1 - \frac{\Delta\varphi}{\Delta\varphi_\infty}\right) = kt, \qquad (17)$$

где

$$k = -\left(\frac{1}{b_1} + \frac{1}{b}\right)\frac{i'_0}{C} = \frac{i}{2{,}3C\Delta\varphi_\infty}, \qquad (18)$$

причем

$$b_1 = 2{,}3b'_1; \quad b = 2{,}3\,b'. \qquad (19)$$

В справедливости уравнения (18) нетрудно убедиться, если разложить в ряд экспоненциальные члены в уравнении (5а) и пренебречь членами второго и высших порядков. Уравнение (17) описывает изменение со временем потенциала предварительно саморастворявшегося металла после включения небольшой поляризующей плотности тока i, для которой предельное отклонение потенциала электрода от исходного стационарного значения не превышает 10 mV. Из уравнений (17) и (18) видно, что константа k не зависит от плотности тока i и может быть определена из экспериментально установленной зависимости $\Delta\varphi - t$.

Выключение небольших поляризаций. После разложения в ряд экспоненциальных членов, стоящих в левой части уравнения (12), получаем:

$$\left(1 - \frac{\Delta\varphi}{b'} + \frac{\Delta\varphi^2}{2b'^2} - \cdots - 1 - \frac{\Delta\varphi}{b'_1} - \frac{\Delta\varphi^2}{2b'^2_1} - \cdots\right) = \frac{C}{i'_0}\frac{d\Delta\varphi}{dt}. \qquad (20)$$

Пренебрегая в уравнении (20) членами второго и высших порядков для поляризаций с $|\Delta\varphi_\infty| \leqslant 10$ mV, проинтегрируем его в пределах от $\Delta\varphi_\infty$ до $\Delta\varphi$ и от нуля до t:

$$\int_{\Delta\varphi_\infty}^{\Delta\varphi} \frac{d\Delta\varphi}{\Delta\varphi} = -\left(\frac{1}{b'_1} + \frac{1}{b'}\right)\int_0^t \frac{i'_0}{C}\,dt. \qquad (21)$$

Из уравнения (21) в соответствии со сказанным ранее получаем:

$$\lg\frac{\Delta\varphi}{\Delta\varphi_\infty} = kt, \qquad (22)$$

где константа k имеет то же значение, что и в уравнении (18). Уравнение (22) описывает изменение потенциала металла со временем в ходе установления стационарного режима его саморастворения после выключения поляризовавшего его постоянного тока i.

Из уравнений (17) и (22) следует, что осциллограммы включения и выключения небольших поляризаций с $|\Delta\varphi_\infty| \leqslant 10$ mV, снятые на одном и том же электроде, после пересчета их соответственно в координаты

$$\lg\left(1 - \frac{\Delta\varphi}{\Delta\varphi_\infty}\right) - t \qquad \text{и} \qquad \lg\frac{\Delta\varphi}{\Delta\varphi_\infty} - t,$$

должны отвечать прямолинейной зависимости с одним и тем же угловым коэффициентом k.

Если в дифференциальных уравнениях (15) и (20) пренебречь только членами третьего и высших порядков, то область их применения может быть расширена до значений $|\Delta\varphi_\infty| \leqslant 20$ mV. Интегрирование указанных уравнений дает выражения, для экспериментальной проверки которых, в отличие от уравнений (17) и (22), необходимо знать величины констант b и b_1. Поскольку соответствующие уравнения для осциллограмм включения и выключения приводились ранее в кратком сообщении [36], мы здесь на них, из-за их громоздкости, подробнее останавливаться не будем.

Включение больших поляризаций. В случае включения больших катодных поляризаций с $|\Delta\varphi_\infty| \gtrsim 80$ mV в уравнении (9) можно пренебречь членом, учитывающим анодный процесс, в связи с чем получаем

$$i - i_0' e^{-\Delta\varphi/b'} = -C\frac{d\Delta\varphi}{dt}. \tag{23}$$

Если предположить, что емкость двойного слоя в рассматриваемом интервале потенциалов не изменяется, то интегрирование уравнения (23) с учетом уравнения (5а) дает

$$\lg \frac{10^{\Delta\varphi/b} - 10^{\Delta\varphi_\infty/b}}{1 - 10^{\Delta\varphi_\infty/b}} = -10^{-\Delta\varphi_\infty/b}\frac{i_0'}{bC}t. \tag{24}$$

В случае включения больших анодных поляризаций из уравнения (9) аналогичным образом получаем:

$$\lg \frac{10^{-\Delta\varphi/b_1} - 10^{-\Delta\varphi_\infty/b_1}}{1 - 10^{-\Delta\varphi_\infty/b_1}} = -10^{\Delta\varphi_\infty/b_1}\frac{i_0'}{b_1 C}t. \tag{25}$$

Выключение больших поляризаций. Пренебрегая в случае больших катодных поляризаций в уравнении (12) членом, учитывающим анодный процесс, после его интегрирования при предположении, что C — величина постоянная, получаем:

$$10^{\Delta\varphi/b} = 10^{\Delta\varphi_\infty/b} + \frac{2{,}3\, i_0'}{bC}t. \tag{26}$$

Для случая выключения больших анодных поляризаций получаем:

$$10^{-\Delta\varphi/b_1} = 10^{-\Delta\varphi_\infty/b_1} + \frac{2{,}3\, i_0'}{b_1 C}t. \tag{27}$$

Отметим здесь, что зависимость потенциала от времени, отвечающая уравнениям (24)—(27), по форме аналогична полученной в работах В. А. Ройтера, В. А. Юза и Е. С. Полуян [31, 32].

ВЫВОД УРАВНЕНИЙ ДЛЯ ОСЦИЛЛОГРАММ ПЕРЕКЛЮЧЕНИЯ ТОКА

Форма кривых $\varphi - t$, получаемых при мгновенном изменении плотности поляризующего тока, должна определяться закономерностями электродных процессов, протекающих на рассматриваемом металле. Если при плотности тока i_1 на электроде протекает лишь один электродный процесс, например, кадотный процесс разряда ионов водорода, то при включении на поляризуемый электрод большей плотности тока i_2 закономерности сдвига потенциала электрода в отрицательную сторону будут определяться закономерностями разряда ионов водорода. В дальнейшем кривые $\varphi - t$ соответствующие переключению электрода с меньшей плотности тока i_1

на большую плотность тока i_2, мы будем обозначать осциллограммами $i_1 \rightarrow i_2$, кривые φ—t, соответствующие уменьшению плотности тока с i_2 на i_1 — осциллограммами $i_2 \rightarrow i_1$.

Рассмотрим закономерности установления на электроде потенциала при переходе от катодно поляризующей плотности тока i_1 и соответствующего ей потенциала $\varphi_{\infty 1}$ к катодно поляризующей плотности тока i_2 и соответствующему ей потенциалу $\varphi_{\infty 2}$. Для случая осциллограммы $i_1 \rightarrow i_2$ по аналогии с уравнением (9), можно записать следующее уравнение*:

$$i_2 - i_1 e^{-\Delta\varphi/b'} = -C\frac{d\Delta\varphi}{dt}, \qquad (28)$$

где $\Delta\varphi = \varphi - \varphi_{\infty 1}$.

В уравнении (28) член $i_1 e^{-\Delta\varphi/b'}$ учитывает утечку внешнего электрического тока на электродные процессы. Интегрируя уравнение (28) аналогично тому, как это было в случае уравнения (23), получим

$$\lg \frac{10^{\Delta\varphi/b} - 10^{\Delta\varphi_\infty/b}}{1 - 10^{\Delta\varphi_\infty/b}} = -10^{-\Delta\varphi_\infty/b}\frac{i_1}{bC}t. \qquad (29)$$

При переключении плотности тока с большего значения на меньшее разрядка обкладок двойного слоя будет идти за счет разницы в величинах скоростей электродных процессов. В соответствии с этим, для случая осциллограмм $i_2 \rightarrow i_1$ получаем

$$10^{\Delta\varphi/b} = 10^{\Delta\varphi_\infty/b} + \frac{2{,}3\,i_1}{bC}t. \qquad (30)$$

Уравнения (29) и (30), описывающие изменение потенциала электрода при переключениях тока в области больших катодных поляризаций, аналогичны ранее рассмотренным уравнениям (24) и (26).

Для случая переключения анодных плотностей тока уравнения, описывающие характер изменения потенциала электрода, имеют вид, совершенно аналогичный уравнениям (29) и (30), и отличаются от последних лишь тем, что вместо константы b в них стоит константа b_1 анодного процесса, а перед $\Delta\varphi$ и $\Delta\varphi_\infty$ стоят противоположные знаки.

Уравнения для осциллограмм, рассматривавшиеся в настоящей работе, были выведены в предположении, что емкость двойного слоя на поляризуемом металле не изменяется с изменением потенциала. Подобное предположение вполне вероятно в случае небольших поляризаций с $\Delta\varphi \lesssim 10$ mV, которым отвечают уравнения (17) и (22). Очевидно, что в случае поляризаций, которым отвечают большие значения $|\Delta\varphi_\infty|$, необходимо учитывать возможное изменение емкости двойного слоя при изменении потенциала электрода.

Выражаю глубокую благодарность проф. Я. В. Дурдину за ценные советы и обсуждение настоящей работы.

ВЫВОДЫ

1. Рассмотрены закономерности изменения потенциалов металлов, растворяющихся в кислотах, при включениях и выключениях постоянного тока, и для случаев небольших и больших поляризаций выведены соответствующие уравнения.

2. Выведены уравнения для осциллограмм переключения тока.

Ленинградский государственный университет
им А. А. Жданова

Поступила
9.VII.1956.

* Здесь, как и в дальнейшем, предполагается, что в рассматриваемом интервале потенциалов на электроде протекает лишь один электродный процесс, скорость которого определяется замедленностью стадии разряда.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Фрумкин, Zs. phys. Chem., A160, 116, 1932.
2. C. Wagner u. W. Traud, Zs. Elektrochem., 44, 391, 1938.
3. Я. В. Дурдин, Уч. зап. ЛГУ, 40, 3, 1939.
4. А. Н. Фрумкин, Труды 2-й конф. по коррозии металлов, т. 1, 1940.
5. А. И. Шултин, Журн. физ. химии, 15, 359, 370, 1941.
6. T. Erdey-Gruz u. M. Volmer, Zs. phys. Chem., 150, 203, 1930.
7. А. Н. Фрумкин, Zs. phys. Chem., A164, 121, 1933.
8. П. Д. Луковцев, С. Д. Левина и А. Н. Фрумкин, Журн. физ. химии, 13, 916, 1939.
9. А. Легран и С. Левина, Журн. физ. химии, 14, 211, 1940.
10. Я. М. Колотыркин и А. Н. Фрумкин, ДАН, 33, 446, 451, 1941.
11. В. А. Кузнецов и З. А. Иофа, Журн.физ. химии, 21, 201, 1947.
12. А. Муртазаев, Журн. физ. химии, 23, 1247, 1949.
13. Я. В. Дурдин, Журн. общ. химии, 17, 844, 1947.
14. Л. И. Антропов, Журн. физ. химии, 26, 1688, 1952.
15. П. Д. Луковцев, Журн. физ. химии, 27, 1245, 1953.
16. Л. И. Антропов, Журн. физ. химии, 28, 1336, 1954.
17. П. Д. Луковцев и С. Д. Левина, Журн. физ. химии, 29, 1508, 1955.
18. А. Т. Ваграмян и З. А. Соловьева, Журн. физ. химии, 28, 1153, 1954.
19. П. И. Долин и Б. В. Эршлер, Журн. физ. химии, 14, 888, 1940.
20. П. И. Долин, Б. В. Эршлер, и А. Н. Фрумкин, Журн. физ. химии, 14, 907, 916, 1940.
21. J. E. B. Randles, Disc Farad. Soc., 1, 11, 1947.
22. J. E. B. Randles, a. K. W. Somerton, Trans. Farad. Soc., 48, 937, 951, 1952.
23. Б. В. Эршлер, Журн. физ. химии, 22, 683, 1948.
24. К. Н. Розенталь и Б. В. Эршлер, Журн. физ. химии, 22, 1346, 1948.
25. К. Н. Розенталь и Б. В. Эршлер, Труды Совещ. по электрохимии, Изд-во АН СССР, 446, 1953.
26. H. Gerischer, Zs. phys. Chem., 198, 286, 1951.
27. H. Gerischer, Zs. phys. Chem., 201, 55, 1952.
28. H. Gerischer, Zs. phys. Chem., 202, 292, 302, 1953.
29. H. Gerischer, Zs. phys. Chem., N. F., 1, 278, 1954.
30. H. Gerischer u. W. Vielstich, Zs. Phys. Chem., N. F., 3, 16, 1955.
31. В. А. Ройтер, В. А. Юза и Е. С. Полуян, Журн. физ. химии, 13, 605, 1939.
32. В. А. Ройтер, Е. С. Полуян, и В. А. Юза, Журн. физ. химии, 13, 805, 1939.
33. В. А. Юза и Л. Д. Копыл, Журн. физ. химии, 14, 1074, 1940.
34. W. Vielstich u. H. Gerischer, Zs. Phys. Chem., N. F., 4, 10, 1955.
35. F. P. Bowden a. E. K. Rideal, Proc. Roy. Soc. Lond., A120, 59, 1928.
36. В. И. Кравцов, Вестн. ЛГУ, № 11, 149, 1955.

AN OSCILLOGRAPHIC STUDY OF THE KINETICS OF ELECTRODE PROCESSES TAKING PLACE ON METALS DISSOLVING IN ACIDS

V. I. Kravtsov (Leningrad)

Summary

The rules governing potential change of metals dissolving in acids by switching on and off of a direct current have been examined and equations have been derived for cases of small and large ploarization.

Equations have been derived for the oscillograms in the case of change in current densites.