

ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТОЯНИЯ ПОВЕРХНОСТИ НИКЕЛЕВОГО И ЖЕЛЕЗНОГО КАТОДОВ ПО СПАДУ ПОТЕНЦИАЛА ПОСЛЕ ВЫКЛЮЧЕНИЯ ТОКА

В. Э. Паст и З. А. Иофа

Исследование состояния поверхности никеля и железа путем измерения дифференциальной емкости электрода при помощи переменного тока или по кривым спада потенциала после выключения поляризующего тока [1—3] ограничивалось сравнительно низким катодным потенциалом. Вследствие экспериментальных трудностей в вышеуказанных работах не исследовалась область перенапряжений более высоких чем 0,3 В. Благодаря усовершенствованию аппаратуры и сокращению промежутка времени, через который производилось измерение потенциала электрода, нам удалось значительно повысить катодный потенциал, при котором возможно определение емкости электрода.

Экспериментальная часть

Аппаратура и методика измерения были изложены в предыдущей работе [4].

Никелевым электродом служила пластинка из спектрально чистого никеля, поверхность которой была 0,2—0,5 см². После тщательной механической очистки тонкой фракцией стеклянного порошка, обезжиривания в горячей крепкой щелочи и промывки водой электрод подвергался прокаливанию в токе водорода при 420—450° С в самой измерительной ячейке. Прокаливание продолжалось в течение 3—5 час. После охлаждения ячейки электрод погружался в раствор, не приходя в соприкосновение с воздухом.

Железный электрод из спектрально чистого железа цилиндрической формы, диаметром 1,15 мм и с рабочей поверхностью 0,2—0,4 см² освобождался от поверхностных окислов [5] прокаливанием в токе водорода при 700° С в течение нескольких часов, а затем при откачивании при 900° С в течение 1 часа. Таким образом подготовленный электрод сохранялся в пробирке с притертой пробкой. Непосредственно перед опытом электрод не прокаливался.

Растворы щелочи приготавливались либо растворением предварительно вымытых палочек химически чистой щелочи NaOH или КОН в бидистилляте, либо разложением электрохимически полученной амальгамы калия дважды перегнанной водой. Опыт показал, что растворы, полученные из химически чистой NaOH и КОН или из амальгамы, после продолжительной очистки на катоде из того же материала, что и исследуемый электрод, давали совпадающие результаты. Предварительная очистка раствора производилась в течение 10 час. при плотности тока 10⁻²—10⁻¹ А/см².

Потенциал электрода измерялся относительно водородного электрода в том же растворе. К измерению приступали после катодной поляризации исследуемого электрода в течение 1 часа током около 10⁻² А/см². В кислых растворах потенциал электрода устанавливался быстро и оставался устойчивым в течение всего опыта. В случае щелочных растворов происходило медленное смещение потенциала никелевого и железного электродов в отрицательную сторону, которое продолжалось иногда даже после десятичасовой поляризации электрода постоянной плотностью тока. Поставленные нами опыты показали, что имеющиеся в растворе щелочи загрязнения сильно влияют на рост перенапряжения при длительной поляризации. Явления, связанные с ростом перенапряжения при длительной поляризации, в настоящей статье не рассматриваются.

Воспроизводимость результатов отдельных измерений перенапряжения на никеле и железе в одинаковых условиях опыта была в пределах 10—20 мВ. Во избежание растворения электрода в кислоте или окисления его в щелочи область низких катодных потенциалов не исследовалась. После получения воспроизводимой кривой перенапряжения снимались осциллограммы спада потенциала при разных значениях плотности поляризующего тока. Емкость электрода рассчитывалась по уравнению (3), приведенному в [4].

Определение емкости никелевого катода в щелочных растворах. Результаты определения емкости никеля в кислых растворах были изложены в работе [6].

В щелочных растворах (0,6—0,8 *N* NaOH, 1,2 *N* KOH и 5 *N* KOH) зависимость перенапряжения водорода на никеле от логарифма плотности поляризующего тока оказывалась при низких и средних плотностях тока (до 10^{-2} А/см²) прямолинейной с коэффициентом пропорциональности, равным 0,10—0,11 В. При плотностях тока выше чем 10^{-2} А/см² наблюдалось увеличение коэффициента *b* с ростом плотности тока. Значение этого

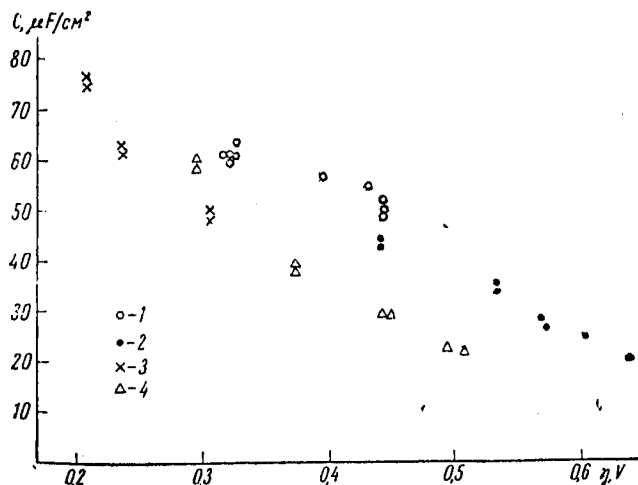


Рис. 1. Зависимость начальной емкости никелевого электрода от перенапряжения: 1 — 0,62 *N* NaOH; 2 — 0,65 *N* NaOH; 3 — 0,8 *N* NaOH; 4 — 5 *N* KOH

коэффициента при вычислении емкости электрода определялось из опытных кривых перенапряжения (с учетом поправки на омическое падение потенциала в растворе).

На рис. 1 изображена зависимость емкости никелевого электрода, вычисленной по начальному участку кривой спада, от перенапряжения в 0,6—0,8 *N* NaOH и 5 *N* KOH. Из рисунка видно, что начальная емкость электрода зависит от потенциала: при $\eta = 0,6$ В, $C = 23$ мкФ/см² видимой поверхности, с понижением перенапряжения до 0,2 В значение *C* растет до 75 мкФ/см².

Результаты вычисления емкости никеля для отдельных моментов времени после выключения поляризующего тока показывают, что рост емкости со временем *t* в первом приближении соответствует росту емкости, вычисленной по начальным отрезкам осциллограмм спада, с понижением перенапряжения.

Подготовка поверхности никелевого электрода влияет на поведение его в щелочных растворах. Воспроизводимые значения емкости удалось получить только при одинаковой предварительной обработке поверхности образца. Опыты, поставленные с электродом, предварительно катодно поляризованным в 0,1 *N* H₂SO₄, но не прокаленным в атмосфере H₂, показали значительно более высокие значения емкости (в 0,6 *N* NaOH при $\eta = 0,5$ В, $C = 70$ мкФ/см², а при $\eta = 0,2$ В, $C = 130$ мкФ/см²), хотя характер зависимости емкости от потенциала у обоих электродов был одинаков.

Определение емкости железного катода в кислом и щелочном растворах. Зависимость $\eta \lg i$ на железе в 1 *N* KOH является в интервале плотностей тока от 10^{-3} до

10^{-1} A/cm^2 прямолинейной со значениями констант в уравнении Тафеля $a = 0,70 \text{ V}$ и $b = 0,12 \text{ V}$.

На рис. 2 приведены результаты трех опытов по определению начальной емкости железного катода при разных потенциалах в 1 N растворе КОН. Даже при высоких перенапряжениях емкость электрода составляет 150—200 $\mu\text{F/cm}^2$ видимой поверхности. С понижением перенапряжения до 0,4 V емкость растет до 300—350 $\mu\text{F/cm}^2$. Емкость железного электрода растет со временем t ; этот рост более значителен, чем рост начальной емкости с понижением потенциала катода.

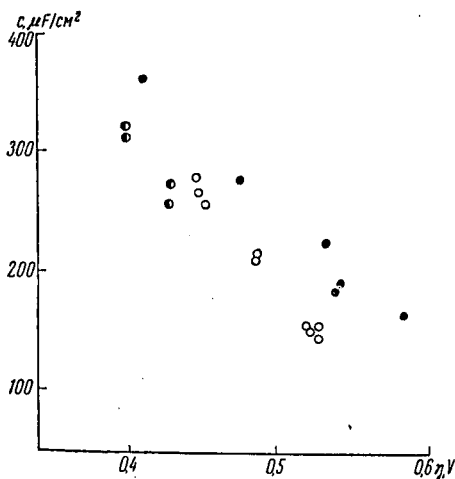


Рис. 2. Зависимость начальной емкости железного электрода от перенапряжения в 1 N КОН. Разные обозначения относятся к разным опытам

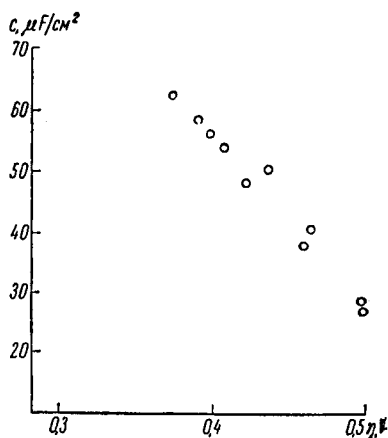


Рис. 3. Зависимость начальной емкости железного электрода от перенапряжения в 1 N H_2SO_4

Измерение спада потенциала железного катода в 1 N растворе H_2SO_4 производилось только в узком интервале плотностей тока: от $5,4 \cdot 10^{-3}$ до $7,4 \cdot 10^{-2} \text{ A/cm}^2$. Результаты определения емкости по начальным отрезкам кривых спада при разных плотностях поляризующего тока показывают, что емкость электрода растет с понижением перенапряжения, начиная со значений 27—28 $\mu\text{F/cm}^2$ при $\eta = 0,5 \text{ V}$ до 60 $\mu\text{F/cm}^2$ при $\eta = 0,38 \text{ V}$ (рис. 3). Емкость железного катода в кислом растворе растет со временем t .

Обсуждение результатов

Результаты измерения кривых спада потенциала никелевого и железного катодов в кислых и щелочных растворах показывают различие в их поведении по сравнению с поведением ртути [4]: наблюдается зависимость емкости электрода, вычисленной по кривой спада, от потенциала и от времени, протекшего с момента выключения тока. Эта зависимость не может быть объяснена на основе предположения, что перенапряжение обуславливается медленностью реакции разряда на поверхности, практически свободной от адсорбированного водорода. Можно ожидать, что у металлов с большой энергией адсорбции водорода, в частности, у никеля и железа, медленность реакций удаления атомарного водорода играет большую роль, чем в случае ртути.

Рассмотрим подробнее случай, когда перенапряжение обуславливается медленностью удаления адсорбированного водорода, а скорость реакции разряда велика, так что равновесие между адсорбированным водородом и раствором не нарушается при пропускании тока. Приведенный ниже вывод уравнения кривой спада потенциала после выключения тока по рекомбинационной теории принадлежит А. Н. Фрумкину.

Будем считать, что потенциал электрода φ зависит от концентрации водородных атомов согласно уравнению:

$$\varphi = \text{const} - \frac{RT}{F} \ln [H]. \quad (1)$$

Если скорость рекомбинации атомарного водорода пропорциональна квадрату его концентрации $[H]$, то скорость изменения концентрации после выключения тока определяется выражением:

$$\frac{d[H]}{dt} = -q[H]^2, \quad (2)$$

где q — константа скорости реакции рекомбинации.

После интегрирования уравнения (2) получим выражение

$$\frac{1}{[H]} = qt + \frac{1}{[H_0]}, \quad (3)$$

где $[H_0]$ — значение $[H]$ при $t = 0$.

Из уравнений (1) и (3) следует, что

$$\varphi = \text{const} + \frac{RT}{F} \ln \left(qt + \frac{1}{[H_0]} \right). \quad (4)$$

Отсюда изменение потенциала электрода после выключения тока равно

$$\varphi_t - \varphi_0 = \frac{RT}{F} \ln (1 + q[H_0]t), \quad (5)$$

где φ_0 — значение φ при $t = 0$.

Плотность поляризующего тока равняется $i_0 = qF[H_0]^2$. Подставляя в уравнение (5), получим

$$\varphi_t - \varphi_0 = \frac{RT}{F} \ln \left(1 + \frac{i_0 t}{F[H_0]} \right). \quad (6)$$

Называем «емкостью электрода по водороду» величину $C_1 = -F \frac{\partial [H]}{\partial \varphi}$. Из уравнения (1) следует

$$\frac{\partial [H]}{\partial \varphi} = -\text{const} \frac{F}{RT} e^{-F\varphi/RT} = -\frac{F}{RT} [H]. \quad (7)$$

Согласно определению емкости и выражению (7)

$$C = \frac{F^2}{RT} [H]. \quad (8)$$

В момент размыкания тока $t = 0$, $C = C_0$

$$C_0 = \frac{F^2}{RT} [H_0]. \quad (9)$$

Из уравнений (6) и (9) следует

$$\varphi_t - \varphi_0 = \frac{RT}{F} \ln \left(1 + \frac{i_0 t}{RT C_0} \right) = 2b \ln \left(1 + \frac{i_0 t}{2b C_0} \right), \quad (10)$$

где $b = RT/2F$, как это вытекает из рекомбинационной теории.

Формула (10) получена на основе простейшей формы рекомбинационной теории, которая может быть применена лишь при очень малом заполнении поверхности электрода адсорбированными атомами водорода. Катодное выделение водорода на металлах с большой энергией связи $\text{Me} - \text{H}$ может произойти на поверхности электрода, в значительной степени покрытой адсорбированными атомами. В этом случае нельзя считать кинетическую и термодинамическую активности адсорбированного водорода пропорциональными его поверхностной концентрации, как это было сделано выше [уравнения (1) и (2)].

А. Н. Фрумкин и А. И. Шлыгин [7] показали, что при средних заполнениях потенциал платинового электрода приблизительно линейно зависит от количества адсорбированного водорода, чему соответствует логарифмическая зависимость адсорбированного количества от давления водорода. Логарифмическая изотерма может быть получена теоретически при определенных допущениях о состоянии адсорбированного водорода на электроде [8]. В этом случае можно использовать формулу, введенную в работе А. Н. Фрумкина и Н. А. Аладжаловой для той части кривой спада,

которая была обусловлена медленным удалением молекулярного водорода (уравнение (13) в работе [9]):

$$\varphi_t - \varphi_0 = \frac{RT}{2F\beta'} \ln \left(1 + \frac{2\beta' f i_0 t}{NF} \right), \quad (11)$$

где β и f — постоянные, а N — коэффициент, на который нужно умножить величину заполнения, чтобы получить поверхностную концентрацию водорода в γ -атомах на см^2 .

Емкость электрода по адсорбированному водороду в этом случае выражается формулой

$$C = \frac{NF^2}{RTf} \quad \text{или} \quad C = \frac{F^2}{RTf\theta} [H], \quad (12)$$

где θ — заполнение поверхности атомами водорода.

Согласно формулам (11) и (12) кривая спада потенциала выражается через уравнение:

$$\varphi_t - \varphi_0 = \frac{RT}{2F\beta'} \ln \left(1 + \frac{i_0 t}{\frac{RT}{2F\beta'} C} \right) = b \ln \left(1 + \frac{i_0 t}{bC} \right), \quad (13)$$

где $b = RT/2F\beta'$, как было показано М. И. Темкиным.

Следовательно, если адсорбированный водород находится в равновесии с ионами водорода (или молекулами воды) в растворе, а поведение адсорбированного водорода такое же, как то, которое нам известно из кривых заряджения платинового электрода, то спад потенциала определяется уравнением (13), а вычисленная по кривой спада емкость имеет практически постоянное значение, не зависящее от φ или от t . Постоянство C связано с тем, что в данном случае зависимость φ от θ имеет линейный характер.

Из вышесказанного следует, что характер кривой спада не позволяет еще сделать выбора между механизмом замедленного разряда или замедленной рекомбинации. Обе теории дают одинаковые уравнения для кривой спада потенциала, различие только в значениях емкости: в первом случае вычисленная по кривой спада емкость имеет значение, равное значению емкости двойного электрического слоя, а во втором случае — значению емкости водородной обкладки, что примерно в 100 раз превышает значения емкости двойного электрического слоя. Наблюдаемая на опыте зависимость емкости никелевого и железного электродов от φ и от t противоречит как механизму замедленного разряда, так и механизму замедленной рекомбинации [10]. Поэтому можно предполагать, что в случае никелевого и железного электродов не реализуется какой-либо механизм в чистом виде, и следует учитывать несколько стадий процесса, протекающих со сравнимыми скоростями.

Рассчитать ход кривых спада потенциала при всех возможных сочетаниях допущений о скорости различных стадий пока не удалось. На сложность такого расчета указывает и Грэм [11]. Некоторые частные случаи расчета хода кривых спада могут быть применены для объяснения результатов, полученных в данной работе.

В работе А. Н. Фрумкина и Н. А. Аладжаловой [9] было показано, что при определенных допущениях о свойствах адсорбированного водорода, при сочетании замедленного разряда и замедленной рекомбинации, перенапряжение аддитивно складывается из двух частей: $\eta = \eta_1 + \eta_2$, где η_1 связано только с медленностью разряда, а η_2 — с медленностью удаления молекулярного водорода. В этом случае на кривой спада должны получаться два участка, из коих на первом наблюдается значение емкости, соответствующее емкости двойного слоя, на втором — емкости атомной водородной обкладки.

При возрастании перенапряжения можно ожидать более быстрого возрастания η_1 по сравнению с η_2 из-за более высокого значения коэффициента перед $\ln i$ в уравнениях теории замедленного разряда. Если десорбция атомарного водорода происходит по электрохимическому механизму, что весьма вероятно при высоких плотностях тока, то это может привести к прекращению роста поверхностной концентрации адсорбированного водорода, а следовательно, и η_2 с ростом поляризации [12].

Поэтому при повышении плотности тока доля η_1 в спаде потенциала должна расти, следовательно, растет и длина части кривой спада, соответствующая двойнослойной емкости.

До сих пор мы считали, что поведение адсорбированного водорода может быть полностью истолковано, исходя из представлений, развитых на примере платинового водородного электрода. Но в случае никелевого (а возможно, и железного) электрода поведение атомарного водорода более сложно. На поверхности никеля имеются участки, теплота адсорбции водорода на которых сильно отличается от теплоты адсорбции на остальной поверхности [13, 14]. На разных участках поверхности никелевого электрода реакция разряда и реакция десорбции могут быть заторможены в разной степени. Для каждого участка в отдельности можем написать $\eta = \eta_1 + \eta_2$, но отношение η_1 и η_2 меняется от участка к участку. Поэтому общее перенапряжение уже не может быть выражено в виде простой суммы $\eta_1 + \eta_2$. Это означает, что части кривой спада, соответствующие η_1 и η_2 , в этом случае перекрывают друг друга. К какому-то моменту времени t на некоторых участках поверхности двойной слой успевает прийти в равновесие с адсорбированным водородом, на других же участках это равновесие не достигается. В этих случаях емкость электрода в момент t не равняется емкости двойного слоя или емкости водородной обкладки, а имеет какое-то промежуточное значение.

Используем понятие об «электрохимической активности» адсорбированного водорода, считая электрохимически активным водород, который способен при данном потенциале ионизоваться со скоростью, сравнимой со скоростями других реакций, в которых участвует адсорбированный водород. Вследствие ионизации адсорбированного водорода замедляется спад потенциала, следовательно, растет емкость, вычисленная по кривой спада. Отклонение значения емкости при данном потенциале от значения емкости двойного слоя характеризует электрохимическую активность адсорбированного водорода. Можно предположить, что активность адсорбированного водорода на различных участках поверхности катода различна. Осциллографические кривые спада дают возможность вычислить заполнение поверхности электрохимически активным водородом, но не позволяют судить о полном количестве адсорбированного водорода на поверхности металла.

Из опыта следует, что емкость никелевого электрода, вычисленная по осциллограммам спада, понижается при повышении катодной поляризации и при очень высоких поляризациях приближается к величине $20 \mu\text{F}/\text{cm}^2$. Такая зависимость емкости от потенциала обусловлена уменьшением количества электрохимически активного водорода на поверхности по мере увеличения перенапряжения. Минимальные значения емкости никелевого электрода $19\text{--}24 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ видимой поверхности могут трактоваться как близкие к значениям емкости двойного электрического слоя. Величина поверхности, на которой адсорбированный водород при этих потенциалах сохраняет равновесие с раствором, не может превышать несколько тысячных от всей поверхности. Если исходить из значения емкости $17,7 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ для совершенно гладкой отрицательно заряженной поверхности ртути [4], полученные нами значения емкости никелевого электрода кажутся даже несколько заниженными. Возможное объяснение этого явления было дано раньше [6].

При одинаковом значении перенапряжения величина емкости никелевого электрода в щелочном растворе значительно превышает значение емкости в кислом растворе. При $\eta = 0,45 \text{ V}$ емкость в $1 \text{ N H}_2\text{SO}_4$ составляет $22 \mu\text{F}/\text{cm}^2$, этому соответствует величина заполнения поверхности электрохимически активным водородом $0\text{--}10^{-3}$ или меньше *, а в $0,6\text{--}$

* При расчете заполнения θ предполагается, что емкость двойного электрического слоя составляет $20 \mu\text{F}/\text{cm}^2$, а емкость водородной обкладки $2000 \mu\text{F}/\text{cm}^2$.

0,8 N NaOH при $\eta = 0,45$ V емкость равняется $40\text{--}50 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ и $\theta \sim 10^{-2}$. С понижением перенапряжения θ растет, при $\eta = 0,2$ V оно равняется 10^{-2} для кислого раствора и $3 \cdot 10^{-2}$ для щелочного. Различие количества адсорбированного водорода на никелевом электроде в кислом и щелочном растворах, вероятно, связано с увеличением прочности связи Ni—H при переходе от кислых растворов к щелочным. Аналогичная зависимость прочности связи атома металла с адсорбированным атомом водорода от состава раствора была раньше обнаружена в случае платинового электрода [7].

Продолжительное прокалывание никелевого электрода при температуре 450°C , по-видимому, изменяет состояние поверхности образца. Вследствие перекристаллизации меняется распределение поверхности на участки с различной теплотой адсорбции атомарного водорода, что приводит к изменению емкости электрода, наблюдаемому на опыте. Высказанное предположение находится в соответствии с результатами адсорбционных измерений [15].

Более высокие значения емкости были получены для железного электрода в щелочном растворе. Это не может быть связано с большим фактором шероховатости поверхности железа. Измерения спада перенапряжения железного электрода в кислом растворе показали, что емкость при высоких перенапряжениях (0,5 V) равняется $27\text{--}28 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ видимой поверхности. Эта величина, по-видимому, близка к значению емкости двойного слоя на железе. Количество электрохимически активного водорода на поверхности железа в щелочных растворах значительно больше, чем в кислых, при перенапряжении 0,55—0,6 V в 1 N растворе KOH θ составляет 0,05—0,1, а при $\eta = 0,4$ V, $\theta \sim 0,15\text{--}0,2$. Различие в поведении адсорбированного водорода на железе в кислых и щелочных растворах при катодной поляризации было обнаружено И. А. Багоцкой [16] по измерению передачи перенапряжения через тонкую железную пластинку.

Полученные в настоящей работе результаты показывают, что для большей части поверхности никелевого и железного электродов перенапряжение не может быть истолковано как равновесный потенциал адсорбированного водорода. Часть поверхности, на которой адсорбированный водород находится в равновесии с ионами водорода (или молекулами воды), незначительна по сравнению со всей поверхностью. Только на железном электроде в щелочном растворе доля таких участков больше, но все же она не превышает 10—20% от всей поверхности. На остальной поверхности хотя и имеется адсорбированный водород, но при заметных перенапряжениях он не обладает электрохимической активностью. На этих участках, составляющих большую часть поверхности, процесс выделения водорода характеризуется необратимостью стадии разряда иона водорода или молекулы воды.

Отсюда, однако, нельзя сделать однозначного вывода о механизме выделения водорода на никелевом и железном электродах в целом. Нам неизвестно распределение тока между участками с меньшей и большей электрохимической активностью адсорбированного водорода. Для однозначного выяснения механизма процесса выделения водорода на металлах группы железа требуется комплексное использование результатов исследований, полученных с применением различных экспериментальных методов.

Приносим глубокую благодарность акад. А. Н. Фрумкину за ценные указания при выполнении и обсуждении изложенной работы.

Выводы

1. Исследовано состояние поверхности катодно поляризованных никеля и железа по осциллографическим кривым спада потенциала после выключения тока. Показано, что емкость никелевого и железного катодов, вычисленная по кривым спада, зависит от потенциала электрода и от времени, прошедшего с момента выключения поляризующего тока.

2. Минимальные значения емкости $19-24 \text{ } \mu\text{F}/\text{cm}^2$ для никелевого катода в кислых и щелочных растворах и $27-28 \text{ } \mu\text{F}/\text{cm}^2$ для железного катода в кислых растворах могут быть трактованы как близкие к значениям емкости двойного слоя на этих металлах. Емкость железного электрода в щелочных растворах и при высоких катодных поляризациях заметно превышает емкость двойного слоя.

3. Рост емкости по мере понижения потенциала катода связан с реакцией ионизации адсорбированного электрохимически активного водорода, количество которого возрастает с уменьшением катодной поляризации.

4. Относительно небольшие значения емкости по сравнению со значением емкости водородной обкладки показывают, что лишь малая часть поверхности никелевого и железного электродов покрыта адсорбированным водородом, способным ионизоваться в исследованном интервале потенциалов. Заполнение поверхности электрохимически активным водородом в кислой среде незначительно, в щелочной оно больше, но все же не превышает 0,03 для никелевого и 0,20 для железного катодов.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила
2. X. 1957

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. А. Деборин, Диссертация, Физ.-хим. ин-т им. Л. Я. Карпова, М., 1940.
2. П. Д. Луковцев и С. Д. Левина, Ж. физ. химии, 21, 599, 1947.
3. J. O' M. Voskris a. E. C. Potter. J. Chem. Phys., 20, 614, 1952.
4. В. Э. Паст и З. А. Иофа, Ж. физ. химии, 33, 913, 1959.
5. E. K. Rideal, J. Chem. Soc., 121, 309, 1922.
6. В. Э. Паст и З. А. Иофа, Докл. АН СССР, 106, 1050, 1956.
7. А. Н. Фрумкин и А. И. Шлыгин, Изв. АН СССР, Сер. хим., 773, 1936.
8. А. И. Шлыгин и А. Н. Фрумкин, Acta phys. chim. URSS, 3, 791, 1935.
9. М. И. Темкин, Ж. физ. химии, 15, 296, 1941.
10. А. Н. Фрумкин и И. А. Аладжалова, Ж. физ. химии, 18, 493, 1944.
11. В. Э. Паст, Кандидатская диссертация, МГУ, Москва, 1956.
12. D. C. Grahame, J. Phys. Chem., 57, 257, 1953.
13. А. Н. Фрумкин, Ж. физ. химии, 10, 568, 1937.
14. A. Eucken u. W. Husman, Z. phys. Chem., (B), 44, 163, 1939.
15. В. Веек, А. Е. Смит и А. Виллер, Proc. Royal Soc., 177, 62, 1941.
16. А. И. Никитина, ЖРФХО, 58, 1081, 1926.
17. И. А. Багоцкая, Докл. АН СССР, 107, 843, 1956.

INVESTIGATION INTO THE STATE OF THE SURFACE OF NICKEL AND IRON CATHODES

V. E. Past and Z. A. Iofa (Moscow)

Summary

With the aid of oscillographic curves of the potential drop on breaking the polarization current, the state of the surface has been investigated of nickel and iron cathodes during cathodic polarization in acid and alkaline solutions. The capacity of the electrodes calculated from the voltage drop curves decreases with increase in the cathodic potential, approaching that of the double layer at sufficiently high polarizations. The decrease in capacity is due to the decrease in the amount of electrochemically active hydrogen on the surface with increasing overvoltage. The relatively low value of the capacity in comparison with the value for the hydrogen layer shows that during cathodic polarization only a small part of the nickel and iron surfaces is covered with adsorbed hydrogen, capable of ionization at the given potential.