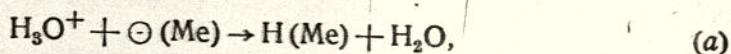


КАТОДНАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ ПРИ ОСАЖДЕНИИ ЦИНКА
ИЗ РАСТВОРОВ ЦИНКАТА

О. Есин и Т. Беклемышева

1. Введение

Как было указано ранее ¹, для построения количественной теории совместного разряда ионов необходима достаточно разработанная теория электродной поляризации. Наиболее изученной как экспериментально, так и теоретически является в настоящее время электродная поляризация при разряде ионов водорода. Работами Фольмера ², Фрумкина ³, Гёрни ⁴, Поляни ⁵ и других было показано, что из ряда возможных стадий процесса катодного образования водорода наиболее медленно протекающим является этап разряда гидратированного протона:



который и определяет величину сверхнапряжения *. Наряду с этим в указанной теории имеется своеобразный дуализм. Гёрни полагает, что реакция (a) происходит путем перехода электрона с металла на гидратированный протон, напротив, Поляни считает, что здесь имеет место переход протона из комплекса H_3O^+ в адсорбированное состояние на металлической поверхности. Выбор между этими двумя возможностями определяется тем, какой из переходов — электронный или протонный — протекает быстрее. Цифровая оценка этих взглядов, сделанная недавно Битлером ⁶, будет обсуждена авторами позднее в особой статье. Необходимо, однако, отметить, что если Поляни проводит расчет скорости перехода протона в предположении обычного активационного механизма (скорость перехода протона определяется помимо прочих факторов, только высотой потенциального барьера), то Гёрни рассматривает переход электрона как „туннель-эффект“ (т. е. вероятность перехода зависит от ширины и высоты барьера). В обоих случаях энергия связи протона с диполями воды является одной из величин, определяющих скорость процесса разряда).

Основные положения теории водородного сверхнапряжения могут быть, повидимому, применимы и к разряду иных, например, металлических ионов. Особое положение водородного иона, его значительная катодная поляризация при разряде на некоторых металлах (ртуть,

* Однако, как на этом настаивает Кандлер и Кнорр ^{5a}, при известных условиях сверхнапряжение водорода может определяться и другими стадиями, например предложенными Тафелем и Нернстом.

свинец и др.) обусловлены, помимо ряда других обстоятельств, также и большей величиной энергии гидратации протона по сравнению с остальными ионами. Однако, прочность связи металлического иона с раствором (глубина „потенциальной ямы“) может быть значительно увеличена, как указал Фольмер ⁷, путем превращения простого гидратированного металлического иона в прочный комплексный ион (т. е. за счет увеличения энергии связи его с другими молекулами или ионами), чем, при известных условиях, можно „навязать“ иону поляризацию, обусловленную замедленным разрядом, т. е. аналогичную водородной. Действительно, Эрдей-Груц ⁸ экспериментально показал, что осаждая на катоде серебро из различных комплексных ионов, можно в некоторых случаях констатировать наличие замедленного разряда.

В предыдущих работах нами было установлено, что разряд ионов цинка как из растворов простых солей ⁹ (сульфат цинка), так и из комплексных цианистых солей ¹⁰ сопровождается лишь концентрационной поляризацией. Настоящая работа имела целью изучение характера катодной поляризации при осаждении цинка из растворов его другой комплексной соли, а именно цинката калия.

2. Методика измерений

Для выяснения характера поляризации были сняты кривые потенциал—плотность тока для растворов, содержащих различную концентрацию цинката калия (0,7, 0,5, 0,3, 0,2 и 0,1 *N*) с большим избытком свободной щелочи.

Большая концентрация едкой щелочи повышала растворимость цинката и, кроме того, позволяла в дальнейшем считать величину электрокинетического потенциала, практически равной нулю. Электролит готовился путем растворения окиси цинка в щелочи. Содержание цинка в растворе определялось электроанализом, а суммарная концентрация щелочи — титрованием раствора после электроанализа.

Электролизером служил стеклянный сосуд, описанный нами ранее ¹, с рабочей емкостью около 800 *см*³. Сравнительно большой объем электролита позволял считать среднюю концентрацию цинката в растворе неизменяющейся в течение электролиза. Опыты проводились при постоянной температуре, перемешивании электролита и в атмосфере водорода. Для поддержания постоянной температуры (25° С) электролизер и промежуточные сосуды с электродом сравнения (цепь катодного ответвления) помещались в большой водяной термостат с автоматической регулировкой температуры. Перемешивание электролита осуществлялось стеклянной мешалкой на ртутном затворе. Постоянство оборотов мешалки поддерживалось регулировкой напряжения на моторе. Электролитически полученный водород после очистки и сушки вводился в электролизер. В аппарате было предусмотрено также отсутствие корковых и резиновых соединений, соприкасающихся с раствором. Анодами служили платиновые пластинки; в качестве катода применялась медная пластинка с рабочей поверхностью в 15 *см*², которая перед каждым опытом покрывалась предварительно достаточно толстым, плотным и затем отполированным слоем цинка.

Измерение величины катодного потенциала осуществлялось прямым компенсационным методом (барабанный мостик) с зеркальным гальванометром в качестве нульинструмента. Катод электролизера

жидкостно соединяется при помощи сифона (с двумя капиллярами, плотно прижатыми к электроду с обеих сторон) через ряд промежуточных растворов с нормальным каломельным электродом. Большая электропроводность применяемых растворов и достаточно плотный контакт сифона с катодом делали применение прямого компенсационного метода вполне допустимым. Потенциал каломельного электрода был сравнен со стандартным водородным электродом и найден равным $+0,283$ В (при 25°C). Диффузионные потенциалы элиминировались по методу Михаэлиса. Наряду с измерениями катодных потенциалов определялись выходы по току цинка, для чего в цепь включался медный кулонометр.

Воспроизводимость величин катодного потенциала при повторных опытах была удовлетворительной, за исключением областей, лежащих вблизи предельных плотностей тока. В последнем случае значения потенциалов были весьма неустойчивы. Для экспериментального определения предельной плотности тока измерялись в этих областях лишь значения выходов по току цинка, отвечающих заданной плотности тока. Достижение предельных условий характеризовалось тем, что произведение плотности тока на отвечающий ей выход оставалось с дальнейшим ростом плотности тока постоянным*. По полученным экспериментальным данным были построены семь кривых: потенциал—плотность тока для растворов различного состава. Часть из этих кривых приведена на рис. 1, причем на кривых изображена лишь часть точек.

3. Результаты измерений и их обсуждение

Для того чтобы выяснить, имеет ли место при осаждении цинка из растворов цинката, кроме концентрационной, еще и химическая поляризация, необходимо тем или иным путем определить величину концентрационной поляризации и вычесть ее из экспериментально найденного значения катодного потенциала. При наличии химической поляризации эта разность, представляющая алгебраическую сумму равновесного потенциала и сверхнапряжения, должна изменяться с плотностью тока, при отсутствии химической поляризации—оставаться постоянной.

Для подсчета концентрационной поляризации был составлен нижеследующий катодный баланс, показывающий изменения концентраций составных частей электролита у катода, вследствие прохождения электрического тока:

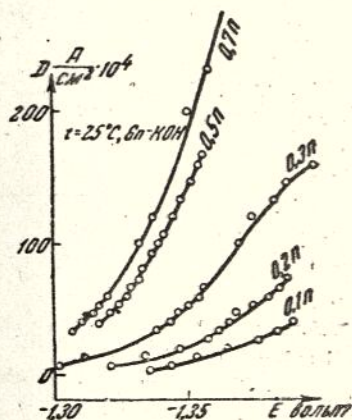
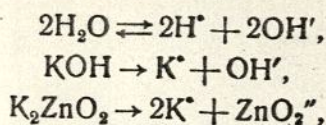


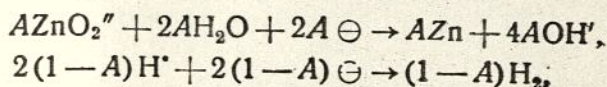
Рис. 1.

* Вследствие неравномерного роста металлического осадка при плотностях тока, отвечающих предельным, опыты по определению выходов производились в течение небольшого времени, достаточного для вполне измеримого привеса осадка и малого изменения рабочей поверхности электрода.

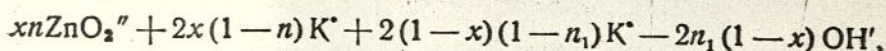
а) Электролитическая диссоциация



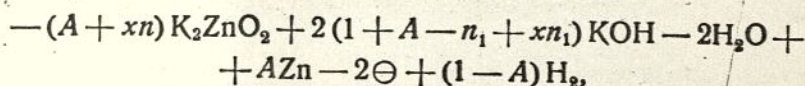
б) Совместный разряд ионов



в) Перенос ионов



д) Результат



где x — часть тока, переносимая ионами цинката, A — выход по току цинка в долях единицы, n — число переноса ZnO_2'' и n_1 — число переноса OH' .

Принимая во внимание скорость диффузии, можно написать следующие выражения для концентраций ионов ZnO_2'' и OH' у катода для стационарного состояния:

$$\begin{aligned} [\text{ZnO}_2'']_k &= [\text{ZnO}_2'']_0 - \frac{\delta(A + xn)}{2\Delta F} D, \\ [\text{OH}']_k &= [\text{OH}']_0 + \frac{\delta(1 + A - n_1 + xn_1)}{\Delta F} D, \end{aligned}$$

где δ — толщина диффузионного слоя, а Δ — коэффициент диффузии, принятый в первом приближении одинаковым для обоих ионов, D — катодная плотность тока и F — константа Фарадея.

Имея в виду, что равновесный потенциал металлического цинка в растворах цинката может быть представлен в виде

$$E_p = \frac{RT}{2F} \ln k \frac{[\text{ZnO}_2'']_0}{[\text{OH}']_0},$$

получим * для концентрационной поляризации следующее выражение:

$$\begin{aligned} E_k = E_k' + E_k'' &= \frac{RT}{2F} \ln \left[1 - \frac{\delta(A + xn)}{2\Delta F [\text{ZnO}_2'']_0} D \right] - \\ &- 4 \frac{RT}{2F} \ln \left[1 + \frac{(1 + A - n_1 + xn_1)\delta}{\Delta F [\text{OH}']_0} D \right]. \end{aligned}$$

Откуда величина предельной плотности тока**

$$D_{np} = \frac{2\Delta F [\text{ZnO}_2'']_0}{\delta(A + xn)}$$

* Учет другой возможной формы цинкатного комплекса, а именно HZnO' , как показали наши расчеты, весьма мало отражается на полученном цифровом значении концентрационной поляризации.

** Подсчеты предельных плотностей тока для каждой точки кривой проводились так же, как и в предшествующей работе 11.

и, следовательно,

$$E_k = E_k' + E_k'' = \frac{RT}{2F} \ln \left(1 - \frac{D}{D_{np}} \right) - 4 \frac{RT}{2F} \ln \left[1 + \frac{(1 + A - n_1 + x n_1) 2 [ZnO_2]_0}{(A + x n) D_{np}} D \right]. \quad (1)$$

В дальнейших подсчетах x принято в первом приближении равным

$$x = \frac{[ZnO_2 K_2]_0 \lambda'_{\infty}}{[ZnO_2 K_2]_0 \lambda'_{\infty} + 2 [KOH]_0 \lambda''_{\infty}},$$

а $n \cong 0,5$. Величины n_1 , а также эквивалентная электропроводность λ'_{∞} взяты по таблицам Ландольта.

В табл. 1—7 даны сводка полученного экспериментального материала, а также результаты расчетов концентрационной поляризации; значение столбцов указано в табл. 1.

Как видно из вышеприведенных таблиц, разность между катодным потенциалом и величиной концентрационной поляризации ($E - E_k$) заметно меняется с плотностью тока, что указывает на присутствие достаточно большой химической поляризации. О природе этой химической поляризации мы можем в настоящее время сделать ряд предположений: либо она, аналогично водородной, обязана замедленному разряду комплексного иона цинката, либо она вызвана затруднениями, связанными с построением кристаллической решетки осаждающегося цинка. Для первого случая мы имеем сравнительно хорошо разработанную теорию, которая требует для достаточно больших E_x прямой

ТАБЛИЦА 1

Раствор 0,456 N Zn²⁺
4,011 N OH; $t = 25^\circ C$

Плотность тока $D \frac{A}{cm^2} \cdot 10^4$	Выход по току A	Катодный потенциал E в V	Часть концен. поляр., обязан. уменьш. концен. K_2ZnO_2 E'_k	Часть концен. поляр., обязан. увелич. конц. КОН E_k''	$E_p + E_x = E - E_k$
7	0,65	-1,273	-0,0002	0,0001	-1,273
13	0,92	-1,283	-0,0004	0,0003	-1,282
33	1,00	-1,296	-0,0012	0,0007	-2,294
67	0,98	-1,310	-0,0026	0,0012	-1,306
100	0,99	-1,318	-0,0041	0,0022	-1,312
138	0,99	-1,325	-0,0057	0,0029	-1,316
200	0,97	-1,336	-0,0100	0,0043	-1,322
237	1,00	-1,342	-0,0131	0,0051	-1,324
300	0,98	-1,355	-0,0213	0,0063	-1,327
333	0,99	-1,364	-0,0292	0,0070	-1,328

Предельные условия достигались при $D = 0,0372 A/cm^2$ и соответствовали выходу по току 0,98.

ТАБЛИЦА 2
 Раствор $0,300 N Zn^{++}$
 $4,183 N OH^{-}$, $t = 25^{\circ}C$

$D A/cm^2 \cdot 10^4$	A	E	E'_k	E_k''	$E_p + E_x$
13	0,92	-1,282	-0,0006	0,0003	-1,281
33	0,96	-1,308	-0,0017	0,0006	-1,306
40	0,96	-1,314	-0,0021	0,0008	-1,311
67	0,99	-1,321	-0,0037	0,0013	-1,316
80	—	-1,326	-0,0045	0,0015	-1,320
100	—	-1,332	-0,0060	0,0019	-1,324
113	0,94	-1,338	-0,0070	0,0021	-1,329
133	0,94	-1,345	-0,0088	0,0025	-1,334
200	0,96	-1,367	-0,0175	0,0037	-1,346

Предельные условия достигались при $D = 0,0270 A/cm^2$ и $A = 0,92$.

ТАБЛИЦА 3
 Раствор $0,737 N Zn^{++}$
 $5,908 N OH^{-}$; $t = 25^{\circ}C$

$D A/cm^2 \cdot 10^4$	A	E	E'_k	E_k''	$E_p + E_x$
33	0,97	-1,307	-0,0006	0,0004	-1,306
40	—	-1,310	-0,0008	0,0005	-1,309
47	—	-1,315	-0,0009	0,0006	-1,313
53	—	-1,317	-0,0010	0,0007	-1,315
60	—	-1,320	-0,0012	0,0008	-1,318
100	1,00	-1,332	-0,0020	0,0013	-1,329
120	—	-1,337	-0,0024	0,0016	-1,333
200	0,99	-1,350	-0,0044	0,0025	-1,343
203	1,00	-1,358	-0,0052	0,0030	-1,350
300	0,99	-1,366	-0,0072	0,0039	-1,355
400	0,98	-1,376	-0,0110	0,0051	-1,360
500	1,00	-1,387	-0,0162	0,0063	-1,364
600	1,00	-1,400	-0,0251	0,0075	-1,367

Предельные условия достигались при $D = 0,0700 A/cm^2$ и $A = 1,0$.

пропорциональности между E_x и $\lg D$ с угловым коэффициентом, как правило, превышающим $\frac{RT}{nF}$; для второго случая форма зависимости между E_x и D теоретически разработана слабее (сделан целый ряд весьма упрощающих предположений, например, рассуждения относительно скорости конденсации жидкости из пересыщенных паров или скорости роста кристаллов с гомеополярной решеткой переносятся на процесс электролитической кристаллизации) и, кроме того, неоднозначна.

В своей работе, посвященной сверхнапряжению при осаждении металлов, Эрдей-Груц и Фольмер¹² дают следующие зависимости для химической поляризации, обязванной кристаллизационным процессом: для замедленного образования трехмерного зародыша кристалла

$$E_x^2 = \frac{1}{a_1 + b_1 \lg D},$$

ТАБЛИЦА 4

Раствор $0,491 N Zn^{++}$
 $6,013 N OH^{-}$; $t = 25^{\circ}C$

$D A/см^2 \cdot 10^4$	A	E	E_k'	E_k''	$E_p + E_x$
40	0,99	-1,317	-0,0014	0,0006	-1,315
47	—	-1,321	-0,0016	0,0007	-1,319
53	0,95	-1,324	-0,0018	0,0008	-1,321
60	—	-1,327	-0,0021	0,0009	-1,324
67	—	-1,329	-0,0024	0,0009	-1,326
73	—	-1,332	-0,0026	0,0010	-1,328
80	—	-1,333	-0,0029	0,0011	-1,329
93	—	-1,337	-0,0034	0,0013	-1,332
100	0,96	-1,339	-0,0037	0,0014	-1,334
107	—	-1,341	-0,0040	0,0015	-1,335
120	—	-1,344	-0,0046	0,0017	-1,338
133	—	-1,347	-0,0052	0,0019	-1,340
147	—	-1,351	-0,0059	0,0020	-1,343
160	—	-1,354	-0,0066	0,0022	-1,345
167	1,00	-1,355	-0,0070	0,0023	-1,346

Предельные условия достигались при $D = 0,0470 A/см^2$ и $A = 0,82$.

ТАБЛИЦА 5

Раствор $0,300 N Zn^{++}$
 $6,017 N OH^{-}$; $t = 25^{\circ}C$

$D A/см^2 \cdot 10^4$	A	E	E_k'	E_k''	$E_p + E_x$
7	0,66	-1,302	-0,0003	0,0001	-1,302
13	0,70	-1,311	-0,0007	0,0002	-1,310
33	0,89	-1,338	-0,0024	0,0006	-1,335
40	—	-1,343	-0,0029	0,0007	-1,339
47	—	-1,346	-0,0035	0,0008	-1,342
53	—	-1,350	-0,0040	0,0009	-1,345
60	—	-1,354	-0,0046	0,0010	-1,348
67	0,90	-1,356	-0,0053	0,0012	-1,349
100	0,93	-1,369	-0,0090	0,0017	-1,358
120	0,87	-1,374	-0,0119	0,0021	-1,360
133	0,91	-1,382	-0,0141	0,0023	-1,366
147	0,97	-1,387	-0,0172	0,0025	-1,367
167	0,89	-1,397	-0,0233	0,0029	-1,371

Предельные условия достигались при $D = 0,0200 A/см^2$ и $A = 0,91$,

для замедленного образования двухмерного зародыша

$$E_x = \frac{1}{a_2 + b_2 \lg D}$$

и для замедленной доставки материала к активным центрам кристаллизации

$$E_x = b_3 D.$$

ТАБЛИЦА 6

Раствор $0,192 N Zn^{2+}$
 $6,114 N OH^{-}$; $t = 25^{\circ} C$

$D A / \text{см}^2 \cdot 10^4$	A	E	E_k'	E_k''	$E_p + E_x$
7	0,81	-1,321	-0,0007	0,0001	-1,320
13	0,92	-1,334	-0,0015	0,0003	-1,332
20	—	-1,347	-0,0025	0,0004	-1,344
27	—	-1,357	-0,0036	0,0005	-1,353
33	0,97	-1,361	-0,0045	0,0006	-1,356
40	—	-1,365	-0,0057	0,0008	-1,358
47	—	-1,368	-0,0071	0,0009	-1,360
53	—	-1,374	-0,0083	0,0010	-1,365
60	—	-1,380	-0,0099	0,0011	-1,369
67	0,98	-1,384	-0,0118	0,0013	-1,371
73	0,92	-1,387	-0,0136	0,0014	-1,372

Предельные условия достигались при $\bar{D} = 0,0136 A / \text{см}^2$ и $A = 0,8$.

ТАБЛИЦА 7

Раствор $0,098 N Zn^{2+}$
 $6,013 N OH^{-}$; $t = 25^{\circ} C$

$D A / \text{см}^2 \cdot 10^4$	A	E	E_k'	E_k''	$E_p + E_x$
3	0,71	-1,327	-0,0005	0,0001	-1,326
7	—	-1,342	-0,0015	0,0001	-1,340
13	0,87	-1,353	-0,0030	0,0003	-1,350
20	—	-1,364	-0,0049	0,0004	-1,361
27	0,84	-1,376	-0,0072	0,0005	-1,368
33	—	-1,383	-0,0096	0,0006	-1,373
40	0,89	-1,389	-0,0130	0,0007	-1,375

Предельные условия достигались при $D = 0,008 A / \text{см}^2$ и $A = 0,67$.

Проведенная нами графическая проверка всех четырех зависимостей (причем для двух предпоследних была учтена и величина равновесного потенциала) показала, что только прямая пропорциональность E_x и $\lg D$ отвечает полученному нами экспериментальному материалу (рис. 2).

То, что при разряде ионов цинката имеет место химическая поляризация, обязанная замедленному разряду, может быть проверено путем исследования зависимости катодного потенциала от концентрации разряжающихся ионов. Теория замедленного разряда в той форме, которая ей придана работами Фрумкина³, требует при достаточно большой концентрации посторонних ионов (в нашем случае иона K) такой же формы зависимости (электрокинетический потенциал очень мал и практически равен нулю) катодного потенциала от концентрации, как и для связи между E_x и $\lg D$, с тем же по величине угловым коэффициентом. Прежде чем перейти, однако, к рассмотрению с этой

точки зрения полученного нами экспериментального материала, необходимо отметить следующее.

Связь между плотностью тока, потенциалом и другими факторами в случае одновременного наличия концентрационной поляризации и замедленного разряда может быть представлена (при избытке посторонних ионов, когда $\xi=0$) при некоторых допущениях в виде:

$$D = k_1 C_{\text{ZnO}_2}^0 \left(1 - \frac{D}{D_{\text{np}}}\right) \exp\left\{-\frac{2\alpha_1 F}{RT} E\right\} - k_2 C_{\text{OH}}^0 (1 + k' D) \cdot \exp\left\{+\frac{2\alpha_2 F}{RT} E\right\}. \quad (2)$$

Полученное выражение во всяком случае дает правильный результат для предельных случаев: наличия лишь сверхнапряжения, либо только концентрационной поляризации, а, кроме того, указывает, что

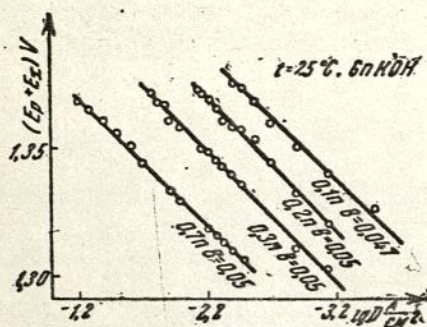


Рис. 2.

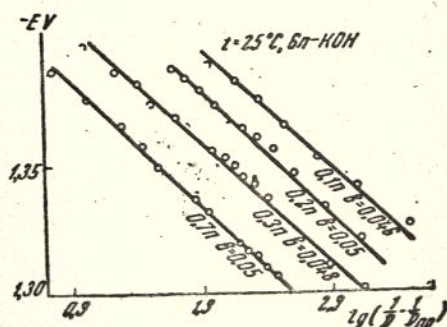


Рис. 3.

при одновременном присутствии обоих видов поляризации сверхнапряжение значительно сложнее зависит от плотности тока, чем это обычно принимается*.

В нашем случае это уравнение может быть значительно упрощено, так как величина $\frac{2EF}{RT}$ имеет большое отрицательное значение, а множитель перед вторым экспонентом меняется слабо, как показывают наши подсчеты (см. значение E_k''). Пренебрегая вычитаемым, получим

$$D = k_1 C_{\text{ZnO}_2}^0 \left(1 - \frac{D}{D_{\text{np}}}\right) \exp\left\{-\frac{2F\alpha_1}{RT} E\right\},$$

откуда

$$E = \frac{RT}{2F\alpha_1} \ln k_1 + \frac{RT}{2F\alpha_1} \ln C_{\text{ZnO}_2}^0 + \frac{RT}{2F\alpha_1} \ln \left(\frac{1}{D} - \frac{1}{D_{\text{np}}}\right). \quad (3)$$

В уравнении (3) катодный потенциал связан с плотностью тока несколько иначе, чем в наших предыдущих расчетах, основанных на

* Качественно это, несомненно, так, поскольку разряд иона совершается теперь при иных концентрациях ионов вблизи электрода.

простом суммировании выражений для концентрационной и химической поляризации. Сделанные нами упрощения не слишком сильно отражаются на результатах, что видно из рис. 3, где E нанесен против $\lg \left(\frac{1}{D} - \frac{1}{D_{np}} \right)$. Здесь угловой коэффициент получается тот же, что и при нанесении $(E_p + E_x)$ против $\lg D$ (рис. 2).

Для выяснения зависимости катодного потенциала от концентрации ионов ZnO_2^{2-} был построен рис. 4, где E нанесен против $\lg C_{ZnO_2^{2-}} \left(\frac{1}{D} - \frac{1}{D_{np}} \right)$ для различных $C_{ZnO_2^{2-}}$.

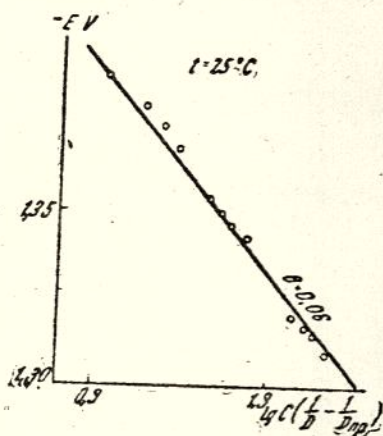
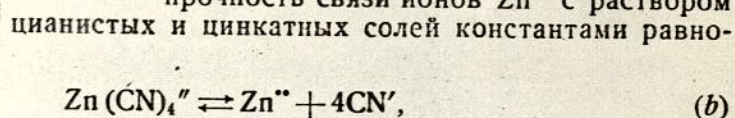
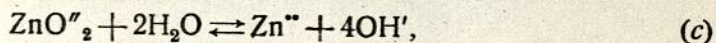


Рис. 4.

для комплексных
веса реакций



и



то согласно литературным данным цианистый анион значительно прочнее цинкатного *.

Таким образом причина появления замедленного разряда при осаждении цинка из растворов цинкатов не может быть, повидимому, объяснена прочностью связи Zn^{2+} в комплексе. Если допустить, что меньший по размеру ион ZnO_2^{2-} удерживает вокруг себя большее количество гидратированной воды, чем $Zn(CN)_4^{2-}$, и тем самым в процессе разряда дальше отстоит от электрода, то наличие замедленного разряда можно было бы попытаться качественно объяснить, либо исходя из механизма Гёрни, где вероятность перехода электрона меняется экспоненциально с шириной потенциального барьера, либо принимая механизм Поляни, где величина энергии активации ионного перехода определяется точкой пересечения кривых потенциальных

* Константа распада для реакции (b) по данным Эйлера составляет $8-18 \cdot 10^{-18}$, а по данным Бриттона и Додда ¹³ имеет порядок 10^{-22} , в то время как для реакции (c) она, вычисленная по величине нормального потенциала для иона цинката ($-1,18$ V) (см. Krempner — Müller, Elektromotorische Kräfte, стр. 786, 1930), равна приблизительно 10^{-12} .

энергий (точка же пересечения лежит тем выше, чем дальше отстоят друг от друга потенциальные ямы для иона в растворе и на поверхности катода). Однако в этих и им подобных рассуждениях нужно всегда иметь в виду, что константы реакций (b) и (c) определены в растворе, и величина энергии гидратации ионов включена в них тем или иным путем.

Выводы

1. Сняты кривые потенциал—плотность тока для осаждения цинка из растворов, содержащих различные концентрации K_2ZnO_4 и КОН. Наряду с измерением величины катодного потенциала определялись выхода по току цинка.

2. Показано, что при осаждении цинка из растворов цинката, кроме концентрационной поляризации, имеет место химическая, обязанная, повидимому, замедленному разряду.

Свердловск,
Уральский физико-
технический институт,
Лаборатория электрохимии

Поступило в редакцию
13 апреля 1937 г.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. См., например, О. Есин и Т. Беклемышева, Журнал общ. химии, **6**, 1602, 1936; О. Есин и А. Матанцев, Журнал физич. химии, **8**, 326, 1936.
2. Erdey-Gruz u. Volmer, Z. physik. Chem. (A), **150**, 209, 1930.
3. A. Frumkin, Z. physik. Chem. (A), **164**, 121, 1933.
4. R. Gurney, Proc. Roy. Soc., A **134**, 137, 1931.
5. M. Polanyi, Acta Physicochimica URSS, **2**, 505, 1935.
- 5a. Kandler u. Knorr, Z. Elektrochem., **42**, 669, 1936.
6. J. Butler, Proc. Roy. Soc., A **157**, 423, 1936.
7. M. Volmer, Sow. Phys., **4**, 358, 1933.
8. Erdey-Gruz, Z. physik. Chem. (A) **172**, 157, 1935.
9. О. Есин и А. Левин, Журнал общ. химии, **6**, 1539, 1936.
10. О. Есин и Е. Алфимова, Журнал физич. химии, **8**, 137, 1936.
11. О. Есин и Т. Беклемышева, Журнал общ. химии, **6**, 1602, 1936.
12. Erdey-Gruz u. Volmer, Z. physik. Chem. (A), **157**, 165, 1931.
13. Brittona Dodd, J. Chem. Soc., London, 1932, 1940.