

ОСЦИЛЛОГРАФИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ПОЛЯРИЗАЦИИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ЭЛЕКТРОДОВ

III. МЕДНЫЙ И НИКЕЛЕВЫЙ ЭЛЕКТРОДЫ

В. А. Юза и Л. Д. Копыл

На основании результатов осциллографического изучения поляризации железного и цинкового электродов, в первых двух работах этой серии [1, 2] был сделан вывод о применимости к металлическим электродам теории замедленного разряда [3]. В качестве объектов в данной работе были выбраны медь и никель, как металлы, достаточно близко стоящие по своим поляризационным свойствам к металлам, изучавшимся в предыдущих работах.

Экспериментальная часть

Методика измерений описана в первом сообщении [1]. Электролитическая ячейка изображена на рис. 1.

Испытуемый и сравнительный электроды вырезались из одного и того же куска металла (медный электрический провод $d=3,2$ мм или электролитический компактный никель $d=3,5$ мм) и одинаковым образом обрабатывались. Электроды укреплялись таким образом, что пицетин и смазка не приходили в соприкосновение с раствором. Поляризующим электродом служила платиновая пластинка ($d=2$ см), покрываемая перед опытами осадками изучаемого металла.

Опыты проводились в атмосфере азота¹, током которого осуществлялось перемешивание раствора. Ток азота пропускался длительное время перед началом измерений и прекращался только на время съемок осциллограмм.

Соли, из которых приготавливался электролит, трижды перекристаллизовывались. Концентрации растворов $\sim 1M$. Опыты проведены при температуре $20 \pm 0,2^\circ C$.

Медный электрод

В ряде работ, посвященных изучению поляризации медного электрода, констатируется наличие поляризации, превышающей концентрационную [4]. В некоторых работах авторы ограничиваются установлением эмпирической зависимости $j - \Delta E$ [5]. В работах, предлагающих механизм поляризации, авторы приходят к различным выводам о стадии, определяющей скорость электродного процесса. Так, например, Леблан [4] в результате осциллографического исследования считает наиболее медленной стадией дегидратацию ионов. Эрдей-Груц и Фольмер [6] и Эрдей-Груц и Франкль [7] (для монокристалла меди) для катодной поляризации меди установили прямолинейную зависимость $j - \Delta E$, что соответствует представлениям Брандеса [8]. Ферстер и Геблер [14] считают заторможенными стадии, связанные с кристаллизацией выделившихся атомов меди. Есин для катод-

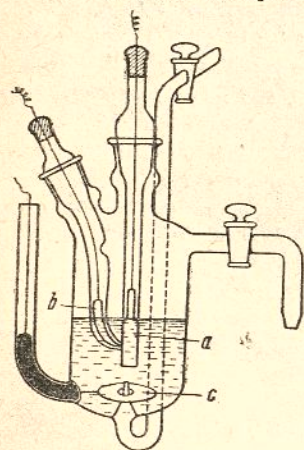


Рис. 1. *a* — испытуемый электрод, *b* — сравнительный, *c* — поляризующий.

осциллографического исследования считает наиболее медленной стадией дегидратацию ионов. Эрдей-Груц и Фольмер [6] и Эрдей-Груц и Франкль [7] (для монокристалла меди) для катодной поляризации меди установили прямолинейную зависимость $j - \Delta E$, что соответствует представлениям Брандеса [8]. Ферстер и Геблер [14] считают заторможенными стадии, связанные с кристаллизацией выделившихся атомов меди. Есин для катод-

¹ Азот получался из NH_4NO_2 и пропускался через промывалки с кислым раствором сульфата железа с пирогаллолом и печь с восстановленной медью.

ной поляризации [9] установил линейную зависимость $\frac{1}{\Delta E} - \lg J$, что отвечает наиболее медленному протеканию стадии образования двумерных зародышей кристалла, а для анодной поляризации [10] — подчинение теории замедленного разряда.

Результаты измерений

Измерения были проведены в растворе сернокислой меди, подкисленном серной кислотой до 0,1 N. Без прибавления кислоты, как это было установлено предварительными опытами, изучение поляризации осложняется, повидимому, наличием окисной пленки, покрывающей электрод. Роль окисной пленки для анодного процесса сводится, очевидно, к уменьшению поверхности электрода, так как анодные осциллограммы в обоих случаях дают совершенно идентичный характер, отличаясь только величинами поляризационных эффектов: в отсутствии кислоты получаются (при тех же силах тока) значительно большие величины потенциалов поляризации, чем для подкисленного раствора¹. Величины емкостей, вычисляемые из анодных осциллограмм, получаются в несколько раз меньшими в отсутствии кислоты, что также подтверждает занятость поверхности пленкой.

Для катодного процесса следует, очевидно, принять, что пленка принимает участие в электродном процессе, так как различия в характере осциллограмм гораздо глубже.

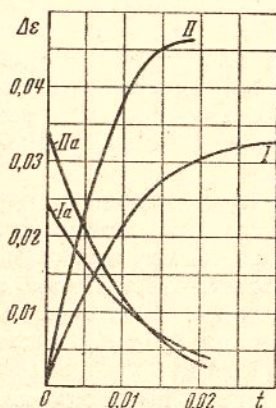


Рис. 2. Примеры анодных осциллограмм на медном электроде в подкисленном растворе сернокислой меди (I и II — включение и Ia и IIa — выключение);
I — $J = 14,1 \cdot 10^{-4}$ А;
II — $J = 41,4 \cdot 10^{-4}$ А

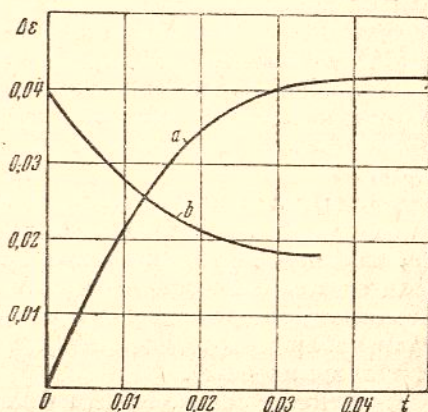


Рис. 3. Пример катодных осциллограмм на медном электроде в подкисленном растворе сернокислой меди (a — включение; b — выключение);
 $J = 14 \cdot 10^{-4}$ А

На рис. 2 и 3 приведены примеры анодных и катодных осциллограмм в подкисленном растворе.

Как видно из этих рисунков, анодные осциллограммы имеют тот же характер, который наблюдался у изучавшихся раньше электродов, особенно у цинка. Отмечается совершенно явная „сверхполяризация“² (максимумы на кривых замыкания), свидетельствующая об изменении активности электрода в процессе работы [1].

¹ В кислых растворах дальнейшее повышение концентрации серной кислоты, по данным ряда авторов, приводит к увеличению поляризации медного электрода, но, как показали Ферстер и Геблер [4], влияние это нужно отнести за счет анионов SO_4^{2-} .

² Явление сверхполяризации при отложении и при растворении меди подробно изучено Есиным с сотрудниками [9, 10, 11].

На катодных осциллограммах максимум выражен значительно слабее. Начальный участок имеет тот же характер, что и у анодных, но вблизи насыщения накладывается, повидимому, влияние какого-то другого процесса, приводящего к медленному росту потенциала, что перекрывает частично обычно наблюдаемое падение потенциала после насыщения.

Воспроизводимость полученных данных, проверявшаяся специальными опытами, вполне удовлетворительна: для одной и той же силы тока при перерывах между съемками в 10—15 мин. получаются совершенно накладываются одна на другую кривые.

Обсуждение результатов

Максимальная концентрационная поляризация обычного типа, которую можно было ожидать при применяемых нами плотностях тока и концентрации раствора, не превышает величины 0,5 mV [см., например, 9, 10], т. е. лежит ниже точности наших измерений.

Как показали недавно Агар и Боуден [12], нарастание концентрационной поляризации во времени происходит очень медленно по сравнению с химической. Если подойти к полученным нами осциллограммам с этой стороны, то также следует заключить, что только отмечавшийся выше медленный подъем в верхней части катодных осциллограмм можно интерпретировать как концентрационное явление. Возможно, что при электролизе происходит нарушение соотношения купро- и купри-ионов вблизи электрода, а это обстоятельство, как показали Есин, Антропов и Левин [11], отражается на величине катодной поляризации меди.

Подтверждение предположения о роли ионов низшей валентности в искажении катодного процесса можно видеть также и в том, что аналогичное явление наблюдалось и для железного и для никелевого электродов.

У цинка, металла с постоянной валентностью, катодные осциллограммы получались вполне аналогичными анодным. Независимо от интерпретации, явление, искажающее ход катодных осциллограмм, обуславливает столь медленный рост потенциала, что, рассматривая только начало осциллограмм, можно пренебречь этим искажением. Поэтому мы рассматривали наблюдаемую поляризацию как в анодной, так и в катодной области, как химическую.

Для полученных осциллограмм была произведена проверка подчинения их уравнениям, выведенным [1] на основании теории замедленного разряда:

для замыкания:

$$kt = \frac{b}{10^{-\frac{\Delta E_{\infty}}{b}} + 10^{\frac{\Delta E_{\infty}}{b}}} \lg \frac{\left(10^{-\frac{\Delta E_{\infty}}{b}} + 10^{\frac{\Delta E}{b}}\right) \left(10^{\frac{\Delta E_{\infty}}{b}} - 1\right)}{\left(10^{\frac{\Delta E_{\infty}}{b}} - 10^{\frac{\Delta E}{b}}\right) \left(10^{-\frac{\Delta E_{\infty}}{b}} + 1\right)}, \quad (1)$$

и для размыкания

$$kt = \frac{b}{2} \lg \frac{\left(10^{\frac{\Delta E_0}{b}} + 1\right) \left(10^{\frac{\Delta E}{b}} - 1\right)}{\left(10^{\frac{\Delta E_0}{b}} - 1\right) \left(10^{\frac{\Delta E}{b}} + 1\right)}. \quad (2)$$

На рис. 4, 5, 6, 7 приведены примеры обработки анодных и катодных осциллограмм по этим уравнениям. Осциллограммы, послужившие для построения этих рисунков, приведены в табл. 1.

Из приведенных рисунков видно, что и катодная и анодная поляризация медного электрода дает подчинение закону замедленного разряда, причем и включения и выключения в одинаковой мере хорошо уклады-

ваются в уравнении. Вполне аналогичные результаты дали все осциллограммы этой серии.

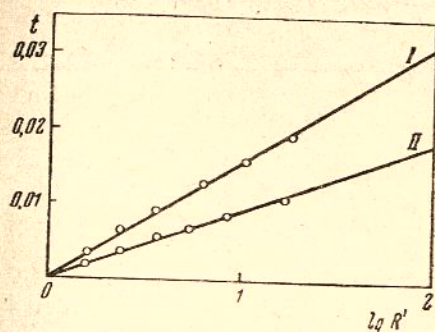


Рис. 4. Анодные осциллограммы включения (рис. 2) в координатах уравнения замедленного разряда.*

I — $J = 14,1 \cdot 10^{-4}$ А;
II — $J = 41,4 \cdot 10^{-4}$ А

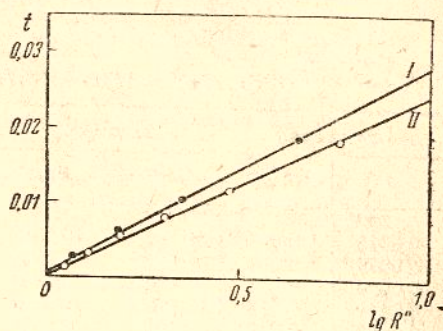


Рис. 5. Анодные осциллограммы выключения (рис. 2) в координатах уравнения замедленного разряда.*

I — $J = 14,1 \cdot 10^{-4}$ А;
II — $J = 41,4 \cdot 10^{-4}$ А

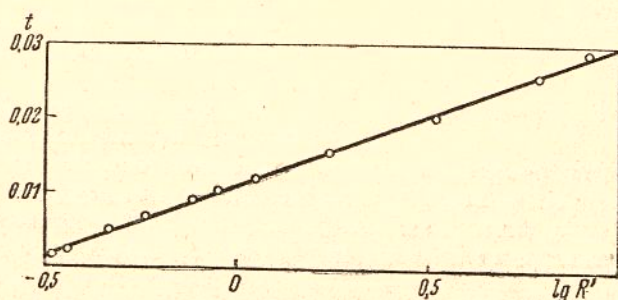


Рис. 6. Осциллограмма катодного включения (рис. 3) в координатах уравнения замедленного разряда.
 $J = 14 \cdot 10^{-4}$ А

Таблица 1

Анодная осциллограмма $J = 14,1 \cdot 10^{-4}$ А				Анодная осциллограмма $J = 41,4 \cdot 10^{-4}$ А			
Включение		Выключение		Включение		Выключение	
t	ΔE	t	ΔE	t	ΔE	t	ΔE
0,0035	0,009	0	0,024	0,0018	0,010	0	0,034
0,0055	0,015	0,0026	0,020	0,0037	0,018	0,0013	0,030
0,0090	0,020	0,0060	0,015	0,0055	0,025	0,0031	0,025
0,0125	0,025	0,0102	0,010	0,0068	0,030	0,0053	0,020
0,0157	0,028	0,0185	0,005	0,0085	0,035	0,0078	0,015
0,0190	0,030			0,0107	0,040	0,0113	0,010
∞	0,033			∞	0,046	0,0165	0,005
$K = 0,94;$ $C_s = 5,4 \cdot 10^{-4}$ F		$K = 0,99$		$K = 1,00;$ $C_s = 6,2 \cdot 10^{-4}$ F		$K = 1,17$	

$$* R' = \frac{\left(10^{-\frac{\Delta E_{\infty}}{b}} + 10^{\frac{\Delta E}{b}}\right) \left(10^{\frac{\Delta E_{\infty}}{b}} - 1\right)}{\left(10^{\frac{\Delta E_{\infty}}{b}} - 10^{\frac{\Delta E}{b}}\right) \left(10^{-\frac{\Delta E_{\infty}}{b}} + 1\right)}; \quad R'' = \frac{\left(10^{\frac{\Delta E_0}{b}} + 1\right) \left(10^{\frac{\Delta E}{b}} - 1\right)}{\left(10^{\frac{\Delta E_0}{b}} - 1\right) \left(10^{-\frac{\Delta E}{b}} + 1\right)}$$

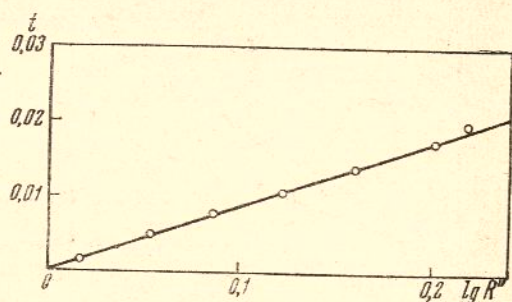
Константы k , характеризующие, согласно выводу, скорость процессов ионизации и разряда в состоянии равновесия, дают величины 0,9—1,2 для анодного процесса и 0,3—0,5 для катодного. Величины эти близки

Продолжение табл. 1

Катодная осциллограмма $J = 14,0 \cdot 10^{-4}$ А

Включение		Выключение	
t	ΔE	t	ΔE
0,0015	0,004	0	0,039
0,0025	0,006	0,0015	0,037
0,0050	0,011	0,0050	0,033
0,0070	0,015	0,0077	0,030
0,0092	0,020	0,0105	0,027
0,0103	0,022	0,0145	0,024
0,0120	0,025	0,0175	0,022
0,0155	0,030	0,0200	0,021
0,0205	0,035	$K = 0,33$	
0,0260	0,038		
0,0290	0,039		
∞	0,042		

$K = 0,55;$
 $C_s = 6,2 \cdot 10^{-4}$ F

Рис. 7. Осциллограмма катодного выключения (рис. 3) в координатах уравнения замедленного разряда. $J = 14 \cdot 10^{-4}$ А

к полученным для цинкового электрода в предыдущей работе, что подтверждает количественно аналогию в поляризационных свойствах цинка и меди.

Расхождение, получающееся в величинах k , вычисляемых из анодного и катодного процессов, нужно, очевидно, отнести за счет некоторой недостоверности значения предельного потенциала при катодной поляризации (ΔE_{∞}) благодаря отмечавшимся выше искажениям в ходе катодных осциллограмм вблизи потенциалов, приближающихся к насыщению.

Влияние желатины

На медном электроде была поставлена также серия опытов с растворами, содержащими желатину (концентрация $\sim 0,5\%$) с целью выяснения возможности использования нашей методики для изучения влияния доба-

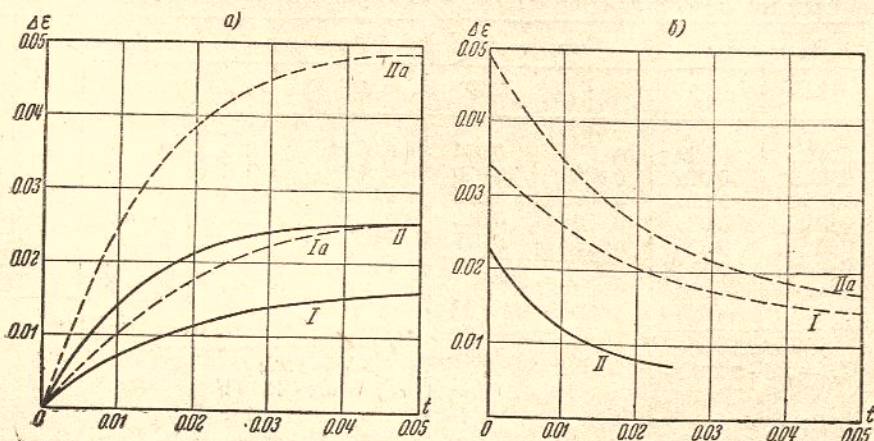


Рис. 8. Осциллограммы анодного включения и выключения на медном электроде в отсутствие и в присутствии желатины (a — включение, b — выключение); I — $J = 6,2 \cdot 10^{-4}$ А без желатины; Ia — $J = 6,2 \cdot 10^{-4}$ А в присутствии желатины; II — $J = 12,4 \cdot 10^{-4}$ А без желатины; IIa — $J = 12,4 \cdot 10^{-4}$ А в присутствии желатины

вок коллоидов и поверхностно активных веществ на электродные процессы.

Для иллюстрации приводятся анодные осциллограммы (табл. 2 и рис. 8), снятые в один день до и после прибавления желатины, и результаты обработки их по уравнениям замедленного разряда (рис. 9).

Таблица 2

Анодная осциллограмма; $J = 6,2 \cdot 10^{-4}$ А		Анодная осциллограмма; $J = 6,2 \cdot 10^{-4}$ А			
Без желатины		В присутствии желатины			
Включение		Включение		Выключение	
t	ΔE	t	ΔE	t	ΔE
0,0065	0,005	0,0047	0,005	0	0,034
0,0110	0,008	0,0100	0,010	0,0045	0,030
0,0152	0,010	0,0164	0,015	0,0112	0,025
0,0215	0,012	0,0243	0,020	0,0212	0,020
0,0365	0,014	0,0318	0,023	0,0305	0,017
∞	0,0175	0,0405	0,025	0,0430	0,015
		∞	0,034		
$K = 0,6; C_s = 8,0 \cdot 10^{-4}$ F		$K = 0,31; C_s = 5,9 \cdot 10^{-4}$ F		$K = 0,26$	

Анодная осциллограмма; $J = 12,4 \cdot 10^{-4}$ А

Без желатины				В присутствии желатины			
Включение		Выключение		Включение		Выключение	
t	ΔE	t	ΔE	t	ΔE	t	ΔE
0,0030	0,005	0	0,0225	0,0038	0,010	0	0,0485
0,0062	0,010	0,0017	0,020	0,0057	0,015	0,0058	0,040
0,0107	0,015	0,0057	0,015	0,0077	0,020	0,0098	0,035
0,0170	0,020	0,0095	0,012	0,0100	0,025	0,0148	0,030
0,0240	0,023	0,132	0,010	0,0128	0,030	0,0224	0,025
0,0340	0,025	0,0195	0,008	0,0168	0,035	0,0350	0,020
∞	0,026	0,0240	0,007	0,0216	0,040	0,0475	0,017
				0,0300	0,045		
				0,0360	0,047		
				∞	0,053		
$K = 0,84;$ $C_s = 7,4 \cdot 10^{-4}$ F		$K = 0,75$		$K = 0,35;$ $C_s = 4,6 \cdot 10^{-4}$ F		$K = 0,27$	

Как видно из приведенных рисунков, прибавление к раствору желатины дало явный эффект повышения поляризации. Аналогичные результаты были получены для медного электрода Лебланом [4]. Обработка полученных данных показывает, что и в случае присутствия в растворе желатины сохраняется подчинение закону замедленного разряда. Значения констант получаются в 2—3 раза меньшими. Значения величин емкостей также падают, что находится в согласии с данными других авторов [3] по влиянию поверхностно активных веществ на емкость электродов. Дальнейшее исследование в этом направлении продолжается.

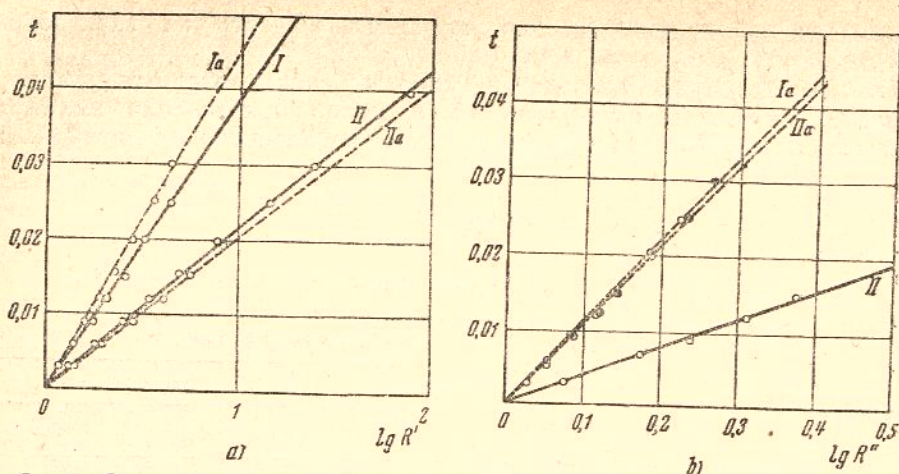


Рис. 9. Осциллограммы (рис. 8) в координатах уравнения замедленного разряда (a — включение, b — выключение)

Никелевый электрод

Никель вместе с другими металлами группы железа выделяется обычно в особую группу благодаря ряду особенностей в электрохимическом поведении этих металлов. Особенности эти появляются как в состоянии покоя (медленность установления потенциала, неподчинение Нернстовской зависимости от концентрации своих ионов, независимость потенциала от концентрации водородных ионов в растворе и вытекающая отсюда неопределенность равновесного потенциала), так и при работе никеля в качестве электрода (большие поляризационные эффекты, влияние pH раствора, анионов и др.). При работе с никелевым электродом нужно также считаться с возможностью совместного разряда Ni^{2+} и H ионов и функционирования никеля, как водородного электрода.

Катодное осаждение никеля являлось предметом изучения многочисленных работ в связи с тем практическим значением, которое имеет этот процесс. Изучению механизма процессов катодной и особенно анодной поляризации посвящено значительно меньшее число работ.

Все исследователи констатируют наличие значительной химической поляризации [14]. Более детальное изучение было проведено Гекстра [15] и Есиным и Лошкаревым [16]. Первый, работая с непрерывно обновляемой поверхностью, установил полулогарифмическую зависимость между J и ΔE ; вторые, подтвердив существование такой зависимости в области малых сил тока или низких температур, нашли в области более высоких сил тока линейную зависимость между $1/\Delta E - \lg J$, отвечающую замедленному образованию двумерных зародышей.

Основные измерения были проведены в 1M растворе $NiCl_2$, содержащем 2% борной кислоты (Ферстер [14]). Предварительные опыты, проведенные в растворе сульфата никеля, содержащего также 2% борной кислоты, дали значительно большие эффекты поляризации и меньшие величины емкостей, чем для раствора хлорида, т. е. подтвердили активизирующую роль ионов хлора (Георги [14]). Из сопоставления емкостей¹ можно сделать вывод, что активизирующее действие ионов хлора может быть приписано взаимодействию их с окисной пленкой и освобождению от нее поверхности.

Осциллограммы, полученные в растворе $NiCl_2 + H_3BO_3$, дают качественно ту же картину, что и на медном электроде. На анодных осциллограммах имеются максимумы, правда, значительно менее резко выраженные, чем у медного электрода, на катодных — рост потенциала продолжается на всей ленте.

¹ В растворе $NiSO_4$ общая емкость электрода $C_s = 50-80 \mu F$; в растворе $NiCl_2$ (для того же электрода) $C_s = 100-300 \mu F$.

Воспроизводимость лежит в пределах толщины линии для съемок, произведенных в один день при одной и той же силе тока. Такая воспроизводимость указывает и на достаточное постоянство сравнительного электрода за период одной серии опытов.

Обсуждение результатов

Количественная обработка дала подчинение уравнению замедленного разряда только для случаев выключения. В табл. 3 и на рис. 10 приведены примеры анодных и катодных осциллограмм и на рис. 11 — обработка этих осциллограмм включения по уравнениям замедленного разряда¹.

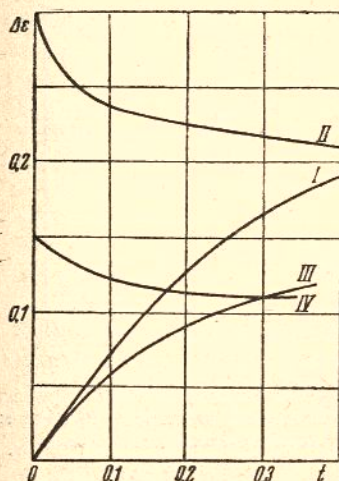


Рис. 10. Примеры осциллограмм на никелевом электроде в растворе хлорида никеля, содержащем борную кислоту.

$$J = 90,4 \cdot 10^{-6} \text{ А;}$$

I — катодное включение; II — катодное выключение; III — анодное включение; IV — анодное выключение

Таблица 3

Анодная осциллограмма; $J = 90,4 \cdot 10^{-6} \text{ А}$		Катодная осциллограмма; $J = 90,4 \cdot 10^{-6} \text{ А}$	
Выключение		Выключение	
t	ΔE	t	ΔE
0	0,150	0	0,293
0,01	0,145	0,011	0,275
0,02	0,142	0,021	0,265
0,03	0,139	0,030	0,260
0,04	0,136	0,039	0,255
0,06	0,131	0,059	0,248
0,08	0,127	0,076	0,243
0,10	0,124	0,094	0,239
0,12	0,121	0,112	0,236
0,14	0,118	0,138	0,232
0,16	0,1165	0,156	0,230
0,18	0,116	0,172	0,228
0,20	0,1155	0,200	0,2265
0,25	0,1135	0,250	0,223
0,30	0,1095	0,300	0,219
0,35	0,1075	0,350	0,213
$K = 1,2 \cdot 10^{-3}$		$K = 0,18 \cdot 10^{-4}$	

Как видно из рис. 11, осциллограммы выключения как катодные, так и анодные вполне удовлетворительно укладываются в уравнение.

Значения констант (k) для анодных кривых несколько выше, чем для катодных. Такое расхождение наблюдалось нами и для железного электрода (I), причем там оно достигало еще больших значений.

Возможно, что причиной расхождения и в этом случае является несоответствие потенциала покоя (от которого мы начинаем отсчет поляризации) равновесному значению его в данном растворе. Действительно, достаточно принять, что измеряемый нами потенциал покоя

¹ Расчеты производились по упрощенным уравнениям: включение

$$kt = \frac{b}{\frac{\Delta E_{\infty}}{10^{\frac{\Delta E}{b}}}} \lg \frac{10^{\frac{\Delta E}{b}} \left(\frac{\Delta E_{\infty}}{10^{\frac{\Delta E}{b}}} - 1 \right)}{10^{\frac{\Delta E}{b}} - 10^{\frac{\Delta E_0}{b}}} \quad (1a)$$

выключение

$$kt = \frac{b}{2,3} \left(10^{-\frac{\Delta E}{b}} - 10^{-\frac{\Delta E_0}{b}} \right) \quad (2a)$$

в виду достаточно больших значений ΔE и ΔE_0 [1].

лежит на 40—50 мВ благороднее равновесного (что вполне правдоподобно), чтобы устранить расхождение между значениями констант.

По порядку величины константы для никеля близки к константам для железа. Вычисленные для них значения скорости ионизации разряда при равновесном потенциале лежат в пределах 10^{-13} — 10^{-14} г-ион/см²·сек.

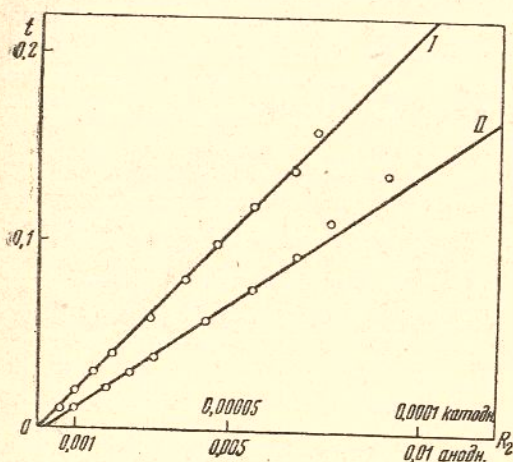


Рис. 11. Осциллограммы выключения (рис. 10) в координатах замедленного разряда.* I — анодное выключение; II — катодное выключение

Сходство с железным электродом проявляется и в других особенностях поведения никеля. Так, например, в отличие от цинкового и медного электродов, осциллограммы включения не укладываются в уравнения замедленного разряда. Причиной этого, как и в случае железа, мы склонны считать наличие побочных процессов, осложняющих суммарный электродный процесс. К таким процессам прежде всего следует отнести, вероятно, разряд и ионизацию водорода, возможность протекания которых вытекает из многих работ.

Сходство с железом и, одновременно, отличие от цинка и меди проявляется у никеля и в отношении влияния предварительной поляризации на активность электрода. При анодной поляризации никель, как и другие металлы, несколько активизируется. Однако это активирование невелико, продолжительность активированного состояния мала (порядка секунд), в то время как у цинка и меди она порядка нескольких минут. Общая емкость электрода практически не изменяется после поляризации. Повидимому, в случае никеля, так же как и железа, „активирование“ вызывается, главным образом, увеличением значения константы k , в то время как у цинка и меди большую роль играет также увеличение общей поверхности электрода.

Некоторый интерес представляют данные, полученные нами в сильно кислых растворах.

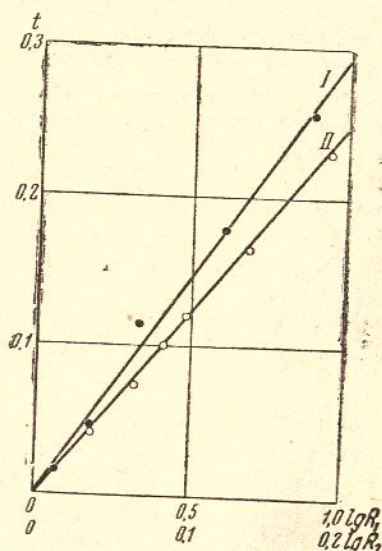


Рис. 12. Анодная осциллограмма на никелевом электроде в кислом растворе сульфата никеля (1N H₂SO₄).

в координатах уравнения замедленного разряда¹ при предположении ($z = 1$), т. е. что никель функционирует, как водородный электрод. $J = 16,8 \cdot 10^{-6}$ А; I — включение, II — выключение

$$* R_1 = \frac{10^{\frac{\Delta E}{b}} \left(10^{\frac{\Delta E_{\infty}}{b}} - 1 \right)}{10^{\frac{\Delta E_{\infty}}{b}} - 10^{\frac{\Delta E}{b}}}; \quad R_2 = \left(10^{\frac{-\Delta E}{b}} - 10^{\frac{-\Delta E_0}{b}} \right)$$

В растворе NiSO_4 (концентрация $2M$) в $1N$ серной кислоте получаются хорошо воспроизводимые, симметричные анодные и катодные осциллограммы. В отличие от обычно наблюдавшихся в наших работах осциллограмм, на кривых отсутствуют максимумы, свидетельствующие об изменениях поверхности электродов во время электролиза. Кривые включения и выключения настолько симметричны, что сумма тангенсов углов наклона кривой включения и выключения для каждого потенциала давала постоянную величину (Брандес [8], Кабанов и Юдкевич [13]), как видно из приведенной таблицы.

Емкость электрода, рассчитанная как из анодного, так и из катодного процесса, была достаточно постоянной и соответствовала $22-23 \mu\text{F}$.

В то же время кривые плохо укладывались в наши уравнения при предположении участия в процессе двувалентных ионов. При предположении, что валентность ионов $Z=1$, получилось вполне удовлетворительное согласие с уравнением (рис. 12 и 13).

Очевидно, в электрохимическом процессе при столь высокой концентрации кислоты принимают участие в основном не ионы никеля, а ионы водорода, т. е. в данном случае мы исследовали поляризацию водородного электрода на никеле.

Из наших данных вытекает, что процесс поляризации водорода на никеле подчиняется уравнениям замедленного разряда, что находится

Таблица 4
Анодная осциллограмма; $J = 16,8 \cdot 10^{-6} \text{ A}$

ΔE	$\text{tg } \alpha$	$\text{tg } \beta$	$\text{tg } \alpha + \text{tg } \beta$
0	3,6	0	3,6
0,05	3,1	1,2	4,2
0,06	2,7	1,5	4,2
0,07	2,4	2,0	4,4
0,08	1,9	2,4	4,3
0,09	1,4	2,8	4,2

Выражаем глубокую благодарность В. А. Ройтеру, под руководством которого была проведена эта работа.

Выводы

1. Исследована зависимость потенциала поляризации от времени при включении и выключении катодной и анодной поляризации на медном и никелевом электродах.

2. Установлено подчинение этой зависимости уравнениям, выведенным на основании теории замедленного разряда, для меди — в под-

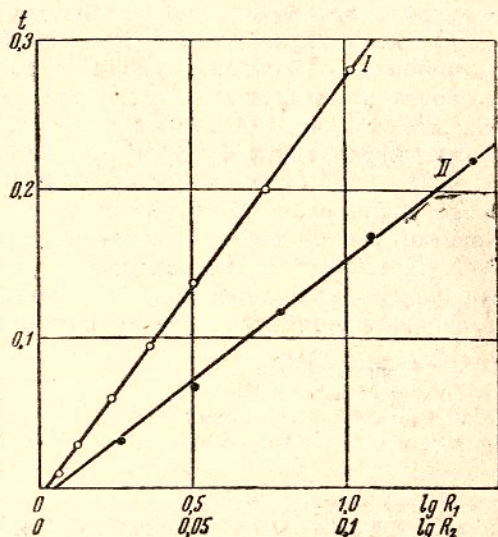


Рис. 13. Катодная осциллограмма на никелевом электроде в кислом растворе сульфата никеля в координатах уравнения замедленного разряда. $J = 16,8 \cdot 10^{-6} \text{ A}$; I — включение; II — выключение

в соответствии с данными недавно опубликованной работы Луковцева, Левиной и Фрумкина [17].

Константа уравнения, численная для этого случая, лежит в пределах $0,04-0,07$ (что соответствует скорости ионизации — разряда при равновесном потенциале $\sim 10^{-12} \text{ г-ион/см}^2 \cdot \text{сек}$), т. е. приблизительно в 100 раз выше, чем у никеля, и настолько же ниже, чем у меди и цинка.

кисленном растворе сернокислой меди (катодные и анодные осциллограммы включения и выключения) и для никеля—в растворе хлористого никеля, подкисленного борной кислотой (катодные и анодные осциллограммы выключения).

3. Отмечена аналогия в поляризационных свойствах меди и цинка, с одной стороны, и никеля и железа, с другой. Аналогия эта появляется не только в характере осциллограмм, характере изменения поверхности в процессе работы электрода и т. д., но и в величинах констант скорости ионизации и разряда при равновесном потенциале. Величины эти имеют для меди тот же порядок, что для цинка (10^{-10} г-ион/см²·сек) и для никеля тот же, что и для железа (10^{-13} — 10^{-11} г-ион/см²·сек).

4. В присутствии в растворе желатины поляризация медного электрода значительно повышается, подчиняясь закону замедленного разряда. Константы скорости и емкость электрода при этом понижаются.

5. В кислых растворах сульфата никеля последний функционирует как водородный электрод, подчиняясь закону замедленного разряда. Порядок величин констант скорости 10^{-12} г-ион/см²·сек.

Днепропетровск
Академия наук УССР
Институт физической химии
им. акад. Л. В. Писаржевского

Поступило в редакцию
28 мая 1940 г.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Ройтер, Юза, Полуян, Журнал физич. химии, **13**, 605, 1939.
2. Ройтер, Полуян, Юза, Журнал физич. химии, **13**, 805, 1939.
3. Erdey-Gruz u. Volmer, Z. physik. Chem., **150**, 203, 1930.
4. Le Blanc, Die elektrom. Kräfte d. Polar., 1910 Kern a. Rowen Trans. Am. Electrochem. Soc., Sept. 1929; Foerster u. Gäbler, Z. Elektrochem., **36**, 197, 1930, Самарцев, Z. physik. Chem., **168**, 45, 1933 и др.
5. Gordon, Proc. Roy. Soc. Can., **3**, 116, 1924; Boulach, Trans. Electrochem. Soc.; **74**, 399, 1938.
6. Erdey-Gruz u. Volmer, Z. physik. Chem., **157**, 165, 1931.
7. Erdey-Gruz u. Frankl, Z. physik. Chem., **A 178**, 266, 1937.
8. Brandes, Z. physik. Chem., **142**, 97, 1929.
9. Есин и Левин, Журнал общей химии, **5**, 1302, 1935.
10. Есин и Антропов, Журнал общей химии, **7**, 2719, 1937.
11. Есин, Антропов и Левин, Журнал физич. химии, **9**, 269, 1937.
12. Agar a. Bowden, Proc. Roy. Soc. Lond., **169**, 206, 1938.
13. Ксенофонов, Проскурнин, Городецкая, Журнал физич. химии, **12**, 410, 1938; Кабанов и Юдкевич, Журнал физич. химии, **13**, 813, 1939.
14. Le Blanc, loc. cit.; Foerster, Elektrochem. wässer. Lös., 1923; Foerster u. Krüger, Z. Elektrochem., **33**, 406, 1927; Georgi, Z. Elektrochem., **38**, 681, 1932.
15. Hoekstra, Disse. tat. Amsterd., 1932.
16. Есин и Лошкарёв, Журнал физич. химии, **13**, 186, 1939.
17. Луковцев, Левина, Фрумкин, Журнал физич. химии, **13**, 916, 1939.