

является неблагоприятным фактором. Это, вероятно, обусловлено тем, что при увеличении скорости развертки потенциала поляризации катодные и анодные процессы не успевают пройти в полном объеме. На вольтамперограммах, полученных на стеклоуглеродном электроде, при концентрациях электролита 10^{-4} , 10^{-5} моль/л выходы по току малы. При концентрации электролитов 10^{-3} моль/л наблюдается практически классическая вольтамперограмма с высокими выходами по току. Максимальный выход по току характерен для системы $\text{Me} - \text{Tl}_2\text{SO}_4$. Пики анодного окисления, соответствующие потенциалу $(-0,4-0,6\text{В})$, обусловлены растворением таллия – процессами ионизации.

На рисунках 4-6 представлены поляризационные кривые исследуемых систем, полученные с вращающимся электродом. С ростом скорости вращения электрода выход по току и плотности тока несколько снижаются. Известно, что перемешивание электролита в процессе электролиза приводит к обогащению ионами металла слоя электролита, прилегающего к катоду, т.е. к поддержанию их концентрации в этом слое на более высоком уровне [3]. Поэтому перемешивание (при сохранении всех прочих условий электролиза постоянными) оказывает либо отрицательное влияние на качество катодного осадка, или практически не оказывает заметного влияния. Кроме катодной плотности тока, концентрации электролита, температуры, перемешивания существенное влияние имеет введение в электролит специальных добавок. В частности, кислотность среды должна быть минимальная в тех электролитах, в которых возможно совместное выделение на катоде водорода и металла, т.е. при осаждении металла, имеющего более электроотрицательный потенциал, чем водород (например, таллий). С уменьшением концентрации водорода в растворе потенциал разряда водорода становится более электроотрицательным, выход металла по току растет. Однако концентрация протонов хотя и должна быть минимальной, но достаточной чтобы предупредить повышение концентрации OH^- ионов в слое электролита, прилегающего к катоду, в противном случае, возможно образование окисных соединений металлов. Кроме того, по известным литературным данным электрохимическое анодное поведение таллия в щелочной среде осложнено пассивированием анода в результате образования на аноде темно-коричневого осадка оксида таллия Tl_2O_3 .

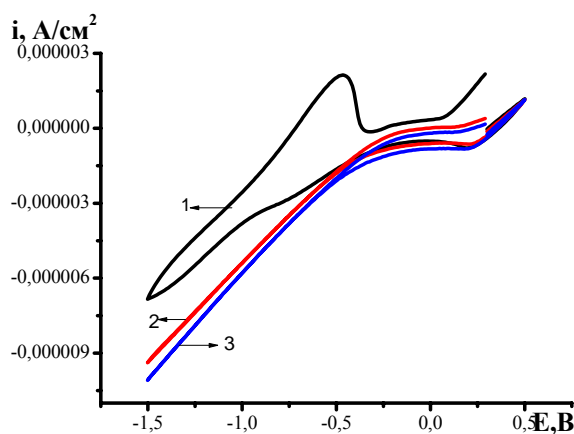


Рисунок 4 - Циклическая поляризационная кривая Tl_2SO_4 на стеклоуглеродном электроде при разных скоростях вращений (1-без вращений, 2-500 об/мин, 3-1000 об/мин), $v = 20 \text{ мВ/с}$, $c = 10^{-4}$ моль/л

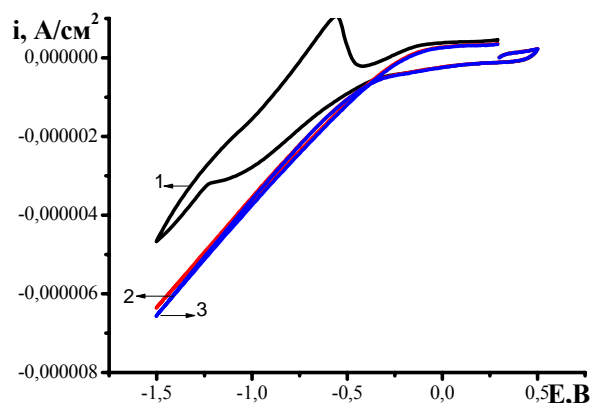


Рисунок 5 - Циклическая поляризационная кривая TlNO_3 на стеклоуглеродном электроде при разных скоростях вращений (1-без вращений, 2-500 об/мин, 3-1000 об/мин) $v = 20 \text{ мВ/с}$, $c = 10^{-4}$ моль/л