

И. А. БАГОЦКАЯ

ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ И ОКИСЛИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА
ДИФФУНДИРУЮЩЕГО АТОМАРНОГО ВОДОРОДА НА ПОВЕРХНОСТИ
ПОЛЯРИЗОВАННОГО ЭЛЕКТРОДА В ЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРАХ

(Представлено академиком А. Н. Фрумкинм 24 IV 1956)

В предыдущей работе (1), посвященной исследованию влияния диффундирующего атомарного водорода на потенциал поляризованного железного электрода в 5 н растворе NaOH, нами было показано, что при низких значениях перенапряжения водорода η атомарный водород проявляет восстановительные свойства, увеличивая η . По мере увеличения η восстановительные свойства его все менее сказываются, и при $\eta \sim 0,4$ в атомарный водород практически не влияет на η . При еще большей катодной поляризации мы наблюдали слабое окислительное действие атомарного водорода — диффузия атомарного водорода сопровождалась понижением η на диффузионной стороне на несколько милливольт. Этот эффект, вероятно, можно было бы увеличить, повышая η и сохраняя при этом отношение скорости потока диффундирующего водорода I к поляризующему току на диффузионной стороне i прежним. Однако в условиях проводимых нами опытов мы не могли это осуществить, будучи ограниченными в возможности дальнейшего повышения I .

Сдвиг потенциала в отрицательную сторону под влиянием диффундирующего водорода зависит от торможения реакции разряда $H_2O + e \rightarrow H_{адс} + OH'$ вследствие увеличения заполнения поверхности $H_{адс}$ и ускорения обратной реакции — ионизации адсорбированного водорода. Сдвиг потенциала в положительную сторону определяется увеличением скорости электрохимической десорбции $H_{адс} + H_2O + e \rightarrow H_2 + OH'$ и замедлением обратной реакции. Целью настоящей работы было создание условий, при которых можно было бы достаточно четко выявить окислительные свойства диффундирующего атомарного водорода. Для этого в первую очередь было использовано отравление диффузионной стороны железной мембраны следами свинца. Методика измерений оставалась прежней (1). Результаты измерений влияния диффундирующего водорода на η на железе, отравленном свинцом, в растворе 5 н NaOH приведены на рис. 1. По оси абсцисс отложено время в часах, по оси ординат — η на диффузионной стороне. Черными кружками обозначены значения η в отсутствие диффузии, белыми — при наличии диффузии. η на железе, отравленном свинцом, было на 50—90 мв больше, чем на чистом железе, так что такой электрод следует

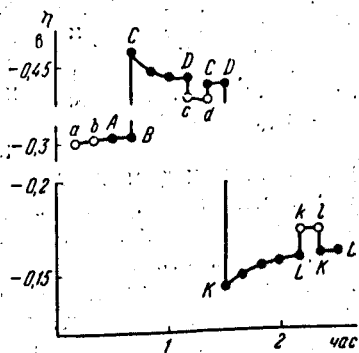


Рис. 1. Влияние диффундирующего водорода на η на железе, отравленном свинцом в 5 н NaOH. $ab - i = 5 \cdot 10^{-5}$ а/см², $I = 20 \cdot 10^{-4}$ а/см²; $AB - i = 5 \cdot 10^{-5}$ а/см², $I = 0$; $CD - i = 5 \cdot 10^{-4}$ а/см², $I = 0$; $cd - i = 5 \cdot 10^{-4}$ а/см², $I = 15 \cdot 10^{-4}$ а/см²; $KL - i = 5 \cdot 10^{-6}$ а/см², $I = 0$; $kl - i = 5 \cdot 10^{-6}$ а/см², $I = 8 \cdot 10^{-4}$ а/см²

рассматривать как железный, а не как свинцовый. Из рисунка видно, что при $\eta = 0,160$ в под влиянием диффундирующего водорода значение η повышалось на 11 мв, при $\eta = 0,440$ в понижалось на 10 мв и при промежуточном значении η не изменялось. Следует заметить, что в настоящей работе мы не наблюдали постоянства отношения I/i при различных поляризациях диффузионной стороны. Приблизительно постоянным было I , следовательно, отношение I/i с ростом поляризации падало.

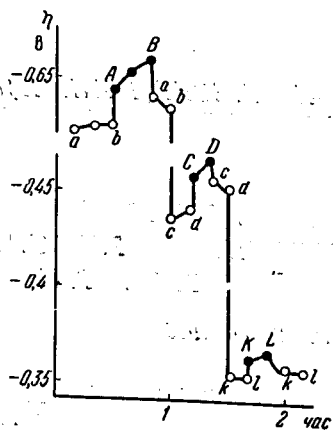


Рис. 2. Влияние диффундирующего водорода на η в случае гальванического осадка олова в 1 н NaOH. $ab - i = 5 \cdot 10^{-4}$ а/см², $I = 10 \cdot 10^{-4}$ а/см²; $AB - i = 5 \cdot 10^{-4}$ а/см², $I = 0$; $cd - i = 5 \cdot 10^{-5}$ а/см², $I = 5 \cdot 10^{-4}$ а/см²; $CD - i = 5 \cdot 10^{-5}$ а/см², $I = 0$; $kl - i = 1,2 \cdot 10^{-2}$ а/см², $I = 2 \cdot 10^{-4}$ а/см²; $KL - i = 1,2 \cdot 10^{-5}$ а/см², $I = 0$; $\varphi_{ст} = -0,22$ в.

Далее нами было исследовано влияние диффундирующего атомарного водорода на потенциал электрода, на котором были высажены гальванические осадки олова и цинка. Для этого перед опытом на железные мембраны наносили из ванн, не содержащих поверхностно-активных веществ (2), гальванические осадки олова толщиной $3 \cdot 10^{-5}$ см и цинка толщиной $3 \cdot 10^{-4}$ см. Осадок с поляризационной стороны мембраны удалялся соляной кислотой. Мембрана промывалась дважды перегнанной водой и высушивалась фильтровальной бумагой. Опыты проводились в растворе 1 н NaOH. В случае осадка олова при $i = 5 \cdot 10^{-4}$ а/см² η было на 0,240 в выше, чем на чистом железе (рис. 2), а в случае осадка цинка на 0,330 в (рис. 3). В присутствии осадков олова и цинка диффундирующий водород понижает η ; в случае цинка этот

эффект больше и достигает 60—70 мв. По мере уменьшения η окислительные свойства атомарного водорода проявляются все меньше. Наши измерения при низких значениях η были ограничены стационарным потенциалом осадка в растворе щелочи.

При нанесении более толстых осадков олова и цинка η существенно не возрастало по сравнению с η на тонких слоях, но диффузия водорода падала, и эффект действия диффундирующего атомарного водорода уменьшался. Следует иметь в виду, особенно в случае гальванических осадков, что диффундирующий водород может рекомбинировать и выделяться в глубоких порах и трещинах, поверхность которых не соприкасается с электролитом и, следовательно, не является зоной электрохимических реакций (3). В этом случае диффундирующий водород не будет влиять на потенциал электрода. Это явление придает нашим измерениям полуколичественный характер. Мы можем сравнивать эффект действия атомарного водорода на η при различных значениях его, но не можем определить абсолютное значение при данном η . Мы пытались

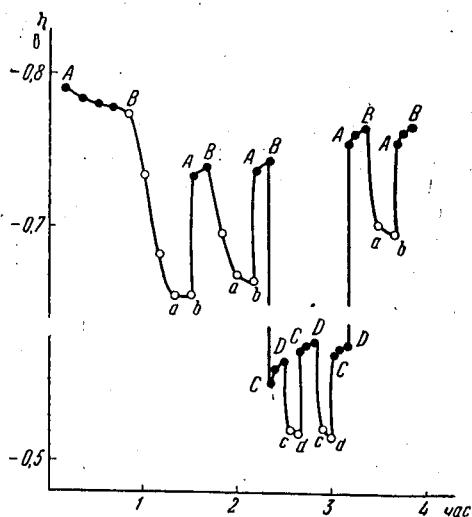


Рис. 3. Влияние диффундирующего водорода на η в случае гальванического осадка цинка в 1 н NaOH. $AB - i = 5 \cdot 10^{-4}$ а/см², $I = 0$; $ab - i = 5 \cdot 10^{-4}$ а/см², $I = 12 \cdot 10^{-4}$ а/см²; $CD - i = 5 \cdot 10^{-5}$ а/см², $I = 0$; $cd - i = 5 \cdot 10^{-5}$ а/см², $I = 7 \cdot 10^{-4}$ а/см².

определить влияние диффундирующего водорода на η на амальгаме олова и цинка, высаживая ртуть на гальваническом осадке олова и цинка. η на

полученных таким образом амальгамах было близко к η на ртути, однако атомарный водород через такие слои не проходил. Выделение диффундирующего водорода на диффузионной стороне всегда сопровождалось отслаиванием осадка с поверхности железа и снижением η . Аналогичное явление наблюдалось при нанесении гальванического осадка свинца на диффузионную сторону железной мембраны.

Если стандартно обработанную железную мембрану перед опытом протравить в растворе кислоты, а затем в течение 10 мин. катодно поляризовать в насыщенном HgO растворе 5 н NaOH, то η на таком электроде при $i = 5 \cdot 10^{-4}$ а/см² возрастает по сравнению с чистым железом на 0,2 в*.

Результаты изучения влияния атомарного водорода на отравленный ртутью железный электрод приведены на рис. 4. Из рисунка видно, что на таком электроде при высоких значениях η весьма сильно проявляются окислительные свойства атомарного водорода, например, при $i = 5 \cdot 10^{-4}$ а/см² и $\eta = 0,62$ в атомарный водород снижает η на 0,14 в**. По мере уменьшения η окислительные свойства атомарного водорода падают, и при значениях потенциала, близких к обратимому водородному электроду, атомарный водород ведет себя как восстановитель, повышая η . Если ртуть на железо высаживать более длительное время, например 30 мин., то η на таком электроде оказывается на 0,35 в выше, чем на чистом железе при $i = 5 \cdot 10^{-4}$ а/см², и снижение η под влиянием диффундирующего водорода достигает 0,25 в. На таком электроде прекращение диффузии не приводит, однако, к полному возвращению η к исходному значению. Это, вероятно, связано с частичным освобождением поверхности от ртути во время опыта.

Исследование влияния заполнения поверхности электрода $H_{адс}$ на кинетику электрохимического выделения водорода на ртути, серебре и меди в 1 н H₂SO₄ было проведено иным методом Геришером и Мелем⁽⁴⁾. Заполнение поверхности изменялось во времени при постоянном наложенном потенциале в результате прохождения тока. Авторы пришли к выводу, что в случае серебра заполнение поверхности облегчает процесс выделения водорода.

В кислых растворах нам пока не удалось обнаружить влияние диффундирующего водорода на η на вышеуказанных электродах. Ранее⁽¹⁾ мы в случае чистого железа объясняли это явление быстрым удалением диффундирующего водорода с поверхности электрода путем рекомбинации. Однако следует также иметь в виду, что в кислой среде, из-за меньшей смачиваемости

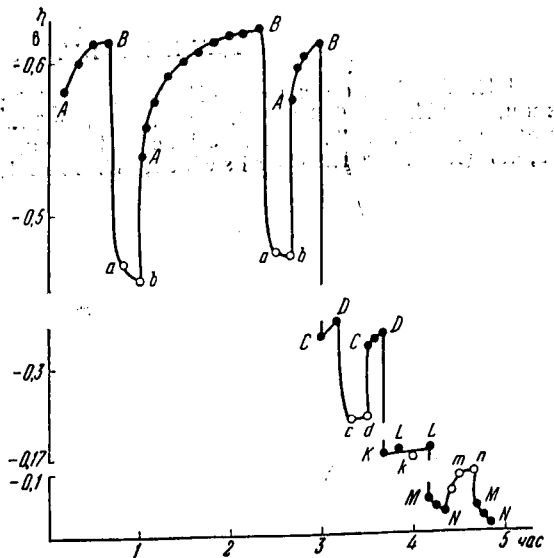


Рис. 4. Влияние диффундирующего водорода на η на железе, отравленном ртутью в 1 н NaOH. $AB - i = 5 \cdot 10^{-4}$ а/см², $I = 0$; $ab - i = 5 \cdot 10^{-4}$ а/см², $I = 40 \cdot 10^{-4}$ а/см²; $CD - i = 5 \cdot 10^{-8}$ а/см², $I = 0$; $cd - i = 5 \cdot 10^{-6}$ а/см², $I = 35 \cdot 10^{-4}$ а/см²; $KL - i = 5 \cdot 10^{-7}$ а/см², $I = 0$; $kl - i = 5 \cdot 10^{-7}$ а/см², $I = 25 \cdot 10^{-4}$ а/см²; $MN - i = 0$, $I = 0$; $mn - i = 0$, $I = 7 \cdot 10^{-4}$ а/см²

* Первые опыты по влиянию диффундирующего водорода на стационарный потенциал железа, отравленного ртутью в растворе щелочи в нашей лаборатории были проведены С. Д. Левиной.

** По устному сообщению Г. А. Цыганова (Институт химии АН УзССР), он также наблюдал сдвиг в положительную сторону потенциала диффузионной стороны железной мембраны, отравленной ртутью, под влиянием диффундирующего водорода в растворе щелочи.

поверхности, пузырьки, образующиеся в местах выделения диффундирующего водорода, могут блокировать устья пор и затруднять продвижение атомарного водорода по поверхности электрода к местам, на которых идет реакция (3).

Пользуюсь случаем выразить глубокую благодарность акад. А. Н. Фрумкин за советы и ценное обсуждение изложенной работы.

Институт физической химии
Академии наук СССР

Поступило
24 IV 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ И. А. Багоцкая, ДАН, 107, № 6 (1956); И. А. Багоцкая, А. Н. Фрумкин, ДАН, 92, 979 (1953). ² В. И. Лайнер, Н. Т. Кудрявцев, Основы гальваностегии, 1953. ³ M. Stackelberg, H. Bischoff, Z. Electrochem., 59, 467 (1955). ⁴ H. Gerischer, W. Mehl, Z. Electrochem., 59, 1049 (1955).