

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

И. А. БАГОЦКАЯ и академик А. Н. ФРУМКИН

**ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ
НА ПРОНИКНОВЕНИЕ ВОДОРОДА В ЖЕЛЕЗО
И МЕХАНИЗМ ВОДОРОДНОГО ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЯ**

Исследование влияния различных добавок на проникновение выделяющегося при электролизе водорода в металл и изучение передачи перенапряжения через тонкие металлические мембраны могут пролить свет на механизм выделения водорода ⁽¹⁾. Особый интерес представляет случай железа. Рядом авторов изучалось влияние примесей как в самом железе, так и в растворе на скорость диффузии водорода и на водородную хрупкость ⁽²⁾. Н. И. Кобозев и В. В. Моисланова ⁽³⁾ пришли к выводу, что уменьшение энергии связи адсорбированного атома водорода с металлом должно приводить к увеличению перенапряжения и одновременно к увеличению проникновения водорода в металл. Фишер и Хайлинг ⁽⁴⁾ изучали влияние атомарного водорода, диффундирующего через железный стаканчик, внешняя поверхность которого катодно поляризовалась, на стационарный потенциал железа внутри стаканчика. При введении ингибиторов во внешний раствор сдвиг потенциала на внутренней поверхности происходил в том же направлении, что и на внешней. Отсюда авторы сделали вывод, что перенапряжение водорода на железе определяется давлением атомарного водорода на поверхности катода, повышение которого приводит к сдвигу потенциала в отрицательную сторону и к увеличению проникновения водорода. А. Н. Фрумкин и Н. А. Аладжалова ⁽⁵⁾ показали, что перенапряжение водорода на активном палладиевом электроде складывается из двух частей, одна из которых обусловлена стадией разряда, вторая — повышением концентрации адсорбированного водорода, связанным с медленностью диффузии молекулярного водорода от поверхности электрода в раствор. Только вторая часть перенапряжения передается на диффузионную сторону.

В настоящей работе изучалась передача перенапряжения водорода через железную мембрану с одновременным измерением количества диффундирующего через нее водорода при катодной поляризации в растворах чистого 1 N HCl и в присутствии ингибитора тетрабутиламмоний-сульфата в сочетании с бромистым калием ⁽⁶⁾. Измерения проводились в приборе, схема которого дана на рис. 1, аналогичном прибору, применявшемуся в работах ^(3, 5). Мембрана из спектрально чистого железа толщиной 0,1—0,07 мм, предварительно восстановленная в водороде при 600° и откачанная в вакууме при 800°, зажималась в плоском шлифе между сосудами А и Б. Края шлифа смазывались вакуумной смазкой для обеспечения герметичности. Рабочая односторонняя поверхность мембраны равнялась 1 см². Количество диффундирующего водорода измерялось по продвижению мениска раствора в горизонтальной бюретке В с делениями в 0,01 см³. Температура раствора в диффузионной ячейке поддерживалась при 22° с помощью водяной рубашки, питаемой от ультра-термостата. Соляная кислота дважды перегонялась, бромистый калий дважды перекристаллизовывался и прокаливался, тетрабутиламмоний-сульфат дважды перекристаллизовывался из водно-спиртовой смеси. Из-

мерения проводились при силе тока $30 \cdot 10^{-3}$ и $3 \cdot 10^{-3}$ а. Анодом служила платина в разбавленном растворе серной кислоты. Анод отделялся от

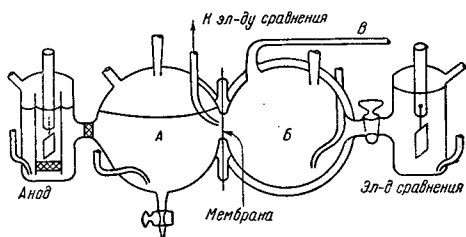


Рис. 1

катода двумя стеклянными фильтрами. Через ячейку анода во время опыта продувался водород. Потенциалы электродов измерялись относительно водородных электродов в тех же растворах. Перед началом опыта в диффузионную ячейку Б наливался насыщенный водородом раствор $1\text{ N HCl} + 0,005\text{ M (NR}_4)_2\text{SO}_4 + 0,5\text{ N KBr}$ ($R = n\text{-C}_4\text{H}_9$) при помощи приспособлений,

не изображенных на рисунке. Тетрабутиламмонийсульфат в сочетании с бромистым калием понижал саморастворение железа (6), что позволяло измерять количество диффундирующего водорода. После того как стационарный потенциал железа принимал мало меняющееся со временем значение, в поляризационную ячейку А вводился насыщенный водородом раствор 1 N HCl и на железо накладывалась катодная поляризация. Количество диффундировавшего водорода, перенапряжение водорода с поляризационной стороны и потенциал диффузионной стороны измерялись каждые 10 мин. Действие ингибитора на диффузию изучалось на одной и той же мембране, причем ингибитор добавлялся к 1 N HCl в поляризационной ячейке после установления стационарного режима диффузии.

Результаты измерений приведены на рис. 2 и 3. По оси абсцисс отложено время с момента начала катодной поляризации поляризационной стороны мембраны. Из приведенных рисунков видно, что при наложении катодной поляризации скорость диффузии сравнительно медленно возрастает со временем до наступления некоторого стационарного режима. Возрастание количества диффундирующего водорода не сопровождается существенным изменением потенциала с диффузионной стороны. Изменение этого потенциала не превышало 3—5 мв, и даже эти маленькие сдвиги зависели, повидимому, не от диффузии водорода, а от дефектов в разделении обеих частей ячейки, позволявших небольшой части поляризующего тока проникать из поляризационной части ячейки в диффузионную. Перенапряжение водорода с поляризационной стороны мембраны при постоянной силе тока медленно нарастает со временем. При 10-кратном уменьшении силы поляризующего тока происходит резкое падение перенапряжения и скорости диффузии. При повторном увеличении силы тока после ее уменьшения стационарный режим диффузии и повышенное перенапряжение устанавливаются без задержки (рис. 2), но потенциал диффузионной стороны продолжает оставаться неизменным. Добавление ингибитора к раствору в поляризационной ячейке приводит к постепенному значительному нарастанию перенапряжения на поляризационной стороне мембраны, со временем доходящему до 400 мв (рис. 3). Диффузия водорода после добавления ингибитора начинает медленно падать. Медленность падения количества диффундирующего водорода и возрастания перенапряжения во времени при прибавлении ингибитора указывает на медленность процесса адсорбции ингибитора*. Небольшое возрастание

* Медленность адсорбционного процесса заставляет предположить, что как для процесса разряда иона водорода, так и для проникновения водорода в глубь решетки определяющее значение имеют отдельные активные места на поверхности железа, возможно, расположенные в микротрещинах. Возможно также, что адсорбция частиц ингибитора выводит в первую очередь из строя наиболее активные центры. Если предположить, что проникновение атома Н в металл наступает только в тех случаях, когда разряд иона водорода происходит на этих наиболее активных центрах, то можно объяснить замедление диффузии водорода в присутствии ингибитора.

диффузии при высоких концентрациях ингибитора (рис. 3) в первое время после его прибавления, вероятно, связано с присутствием в ингибиторе остатков загрязнений. Это предположение подтверждается тем, что при добавлении к раствору 1 N HCl ингибитора, не подвергавшегося очистке, перекристаллизацией, количество диффундирующего водорода резко возросло. Повышение перенапряжения и изменение скорости диффузии при введении ингибитора не приводят к изменению потенциала с диффузионной стороны.

Таким образом, мы не могли подтвердить опытных данных Фишера и Хайлинга (4). В противоречии с их выводами, а также с выводами Кобозева и Монблановой, не существует прямой связи между величиной перенапряжения и проникновением водорода в железо. К аналогичному

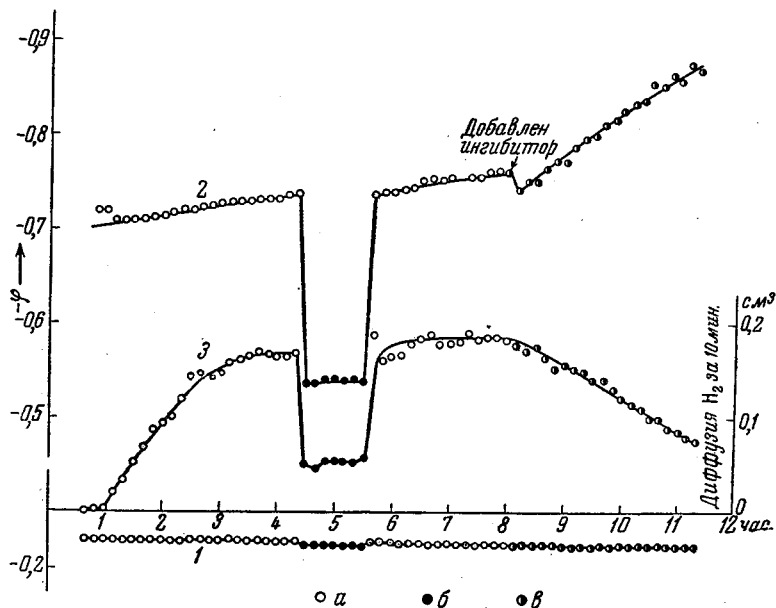


Рис. 2. 1 — потенциал диффузионной стороны мембраны; 2 — потенциал поляризационной стороны мембраны; 3 — количество водорода, диффундирующего за 10 мин. а — при силе тока $30 \cdot 10^{-3}$ а в 1 N HCl; б — при силе тока $3 \cdot 10^{-3}$ а в 1 N HCl; в — при силе тока $30 \cdot 10^{-3}$ а в 1 N HCl + 0,0015 M $(NR_4)_2 SO_4$ + 0,16 N KBr

выводу пришел З. А. Иофа с сотрудниками (7), изучая действие тетрабутиламмонийсульфата + KJ в кислой среде на водородную хрупкость.

В то время как диффундирующий через мембрану и превращающийся на ее диффузионной стороне в молекулы H_2 атомарный водород не оказывал влияния на потенциал диффузионной стороны, при выделении на поверхности электрода в том же растворе водорода током со скоростью, равной скорости диффузии водорода, для чего требовалась сила тока от $2 \cdot 10^{-3}$ до $4 \cdot 10^{-3}$ а, потенциал диффузионной стороны сдвигался на 170 мв. Из этого сопоставления следует, что потенциал железного электрода в неравновесных условиях зависит не от скорости удаления атомарного водорода и, следовательно, не от концентрации или характера связи адсорбированного водорода, которые эту скорость определяют, а практически лишь от скорости стадии разряда.

Нами были проведены также опыты с добавками мышьяка. В соответствии с литературными данными (2) было найдено, что добавление As в поляризационную ячейку повышало скорость диффузии водорода (в 2—3 раза) и что при добавлении мышьяка саморастворение железа в 1 N HCl сильно замедляется. Однако при наполнении диффузионной

ячейки растворами 1 *N* HCl, содержащими As в концентрациях 10^{-4} — 10^{-6} *M* с добавкой органического ингибитора или без таковой, сдвига потенциала под влиянием диффундирующего водорода, как и в случае растворов без добавки As, не наблюдалось. Этот результат заставляет усомниться в том, что, как это часто предполагается, увеличение диффузии водорода, наблюдаемое в присутствии As, связано с замедлением стадии удаления водорода с поверхности.

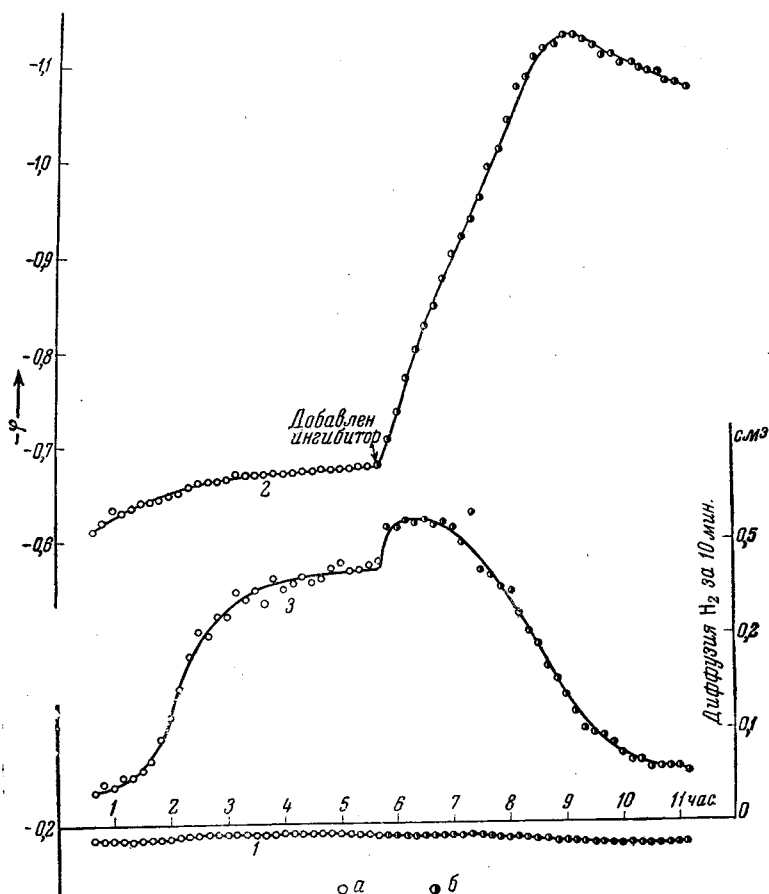


Рис. 3. 1 — потенциал диффузионной стороны мембраны; 2 — потенциал поляризационной стороны мембраны; 3 — количество водорода, диффундирующего за 10 мин. а — при силе тока $30 \cdot 10^{-3}$ а в 1 *N* HCl; б — при силе тока $30 \cdot 10^{-3}$ а в 1 *N* HCl + 0,01 *M* $(\text{NR}_4)_2 \text{SO}_4$ + 1 *N* KBr

Вопрос о влиянии диффундирующего атомарного водорода на потенциал железа, покрытого пассивирующей пленкой, как, например, в растворе щелочи, нами будет рассмотрен в другом сообщении.

Пользуемся случаем выразить благодарность стеклодуву П. В. Щелкову.

Поступило
24 VII 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Н. Фрумкин, ЖФХ, **10**, 568 (1937). ² Д. Алексеев, М. Полукаров, Zs. Elektrochem., **32**, 248 (1926); Л. Сабинина, Л. Полонская, ЖФХ, **6**, 107 (1935); F. Kober, H. Ploum, Zs. Elektrochem., **39**, 55 (1933); С. А. Балезин, Д. Я. Соловей, ДАН, **75**, 811 (1950); С. С. Носырева, Сталь, **6**, 542 (1948). ³ Н. И. Кобозев, В. В. Монбланова, ЖФХ, **6**, 308 (1935). ⁴ H. Fischer, H. Heiling, Zs. Elektrochem., **54**, 184 (1950). ⁵ А. Фрумкин, Н. Аладжалова, ЖФХ, **18**, 493 (1944). ⁶ З. А. Иофа, Э. И. Ляховецкая, К. Шарифов, ДАН, **84**, 543 (1952). ⁷ З. А. Иофа, Э. И. Ляховецкая, ДАН, **86**, 577 (1952).