

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДИФФУНДИРУЮЩЕГО АТОМАРНОГО ВОДОРОДА НА КИНЕТИКУ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ВЫДЕЛЕНИЯ ЕГО

И. А. Багоцкая, Л. Д. Ковба и А. Н. Оше

Исследование передачи перенапряжения через стенки железного сосуда. Наши более ранние исследования [1—4] по влиянию диффундирующего водорода на кинетику электрохимического выделения его проводились на железной мембране, зажатой в плоском шлифе между двумя сосудами. Крайя шлифа смазывались вакуумной смазкой для обеспечения герметичности и избежания электролитического контакта между двумя сторонами мембраны. Такая конструкция прибора позволяла проводить количественные измерения скорости диффузии водорода. Однако непосредственное соприкосновение электрода со смазкой является нежелательным и всегда возникает вопрос, не влияет ли в какой-то степени смазка на наблюдаемые нами явления*. Потому представляло интерес, хотя бы качественно, проверить влияние диффундирующего водорода на η в более чистых условиях.

Для этого был сконструирован прибор, изображенный на рис. 1. Выштампованная из армко-железа чашечка, диаметром 2 см, высотой около 1 см и толщиной стенок 0,1—0,07 мм, на железных ручках приваривалась к платиновому контакту. Внешняя поверхность чашечки служила поляризационной стороной, внутренняя — диффузионной.

После заполнения ячейки 1 газообразным водородом внутрь чашечки из сосуда 2 и 3 передавливался насыщенный водородом раствор 1N NaOH. На внутреннюю поверхность чашечки накладывалась катодная поляризация при помощи платинового анода 4, и систематически во времени измерялся потенциал диффузионной стороны Φ_d относительно электрода сравнения 5. Краны 6 и 7 были закрыты. Высота столба жидкости внутри стаканчика была порядка 2—3 мм. После того как Φ_d принимал во времени устойчивое значение, в ячейку 1 из сосуда 8 перекачивался насыщенный водородом раствор 2N $H_2SO_4^{**}$, содержащий следы $Pb(NO_3)_2$ таким образом, что он прикасался с доннышком чашечки, которое подвергалось кратковременной анодной поляризации при помощи вспомогательного электрода 9 через кран 10 с последующей катодной поляризацией током $1 \cdot 10^{-2}$ А***. Через раствор в ячейке 1 все время пропус-

* Следует заметить, что соприкосновение электрода со смазкой в наших опытах имело место как во время диффузии водорода, так и без нее, и изменение потенциала электрода происходило только в результате появления диффундирующего водорода на диффузионной стороне. Кроме того, специальными опытами было исследовано влияние используемой нами смазки на η в растворе H_2SO_4 . Опыты проводились следующим образом: во времени измерялось η в растворе чистой H_2SO_4 на железном электроде, приваренном к платиновому контакту. Затем в раствор вводилась стеклянная палочка, смазанная смазкой, и продолжалось измерение η . При этом раствор все время перемешивался током водорода. В результате оказалось, что введение в раствор стеклянной палочки, смазанной вакуумной смазкой, не приводит к заметному изменению η .

** В ячейку 1 наливался раствор H_2SO_4 , а не HCl с целью снижения возможности образования электролитического контакта между двумя сторонами чашечки.

*** Из ранее опубликованных нами работ [2] известно, что кратковременная анодная поляризация электрода с последующей катодной поляризацией приводит к быстрой диффузии водорода. Следы $Pb(NO_3)_2$ также способствуют диффузии.

кался водород. Для прекращения диффузии водорода раствор кислоты, соприкасающийся с внешней поверхностью чашечки, заменялся насыщенным водородом раствором щелочи из сосуда 11, и прекращалась катодная поляризация. Для повторного вызова диффузии водорода щелочной раствор в ячейке 1 вновь заменялся кислым, и внешняя поверхность активировалась анодной поляризацией с последующим наложением катодной поляризации. Измерять количества диффундирующего водорода в описанном приборе мы не могли, поскольку внутренние и внешняя поверхности чашечки находились в контакте через газовую фазу. Опыты проводились на неотравленном армо- железе и на железе, отравленном ртутью. Как и в предыдущих работах, железная чашечка, обезжиренная бензолом и кипячением в крепкой щелочи, восстанавливалась

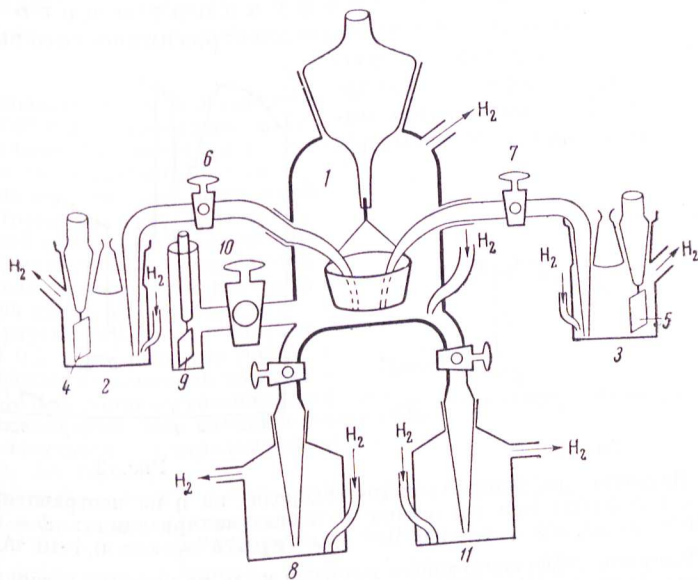


Рис. 1

в водороде при 700° и откачивалась в вакууме при 850° . В опытах с железом, отравленным ртутью, чашечка, приготовленная вышеописанным способом, перед опытом травилась в растворе HCl и катодно поляризовалась током $0,5 \text{ A}$ в течение 10 мин. в растворе 5 N NaOH , насыщенном HgO . Налет ртути с внешней поверхности чашечки снимался ваткой, смоченной HCl , чашечка тщательно промывалась дважды перегнанной водой и высушивалась.

Результаты измерений на неотравленном железе приведены на рис. 2, а на железе, отравленном ртутью, — на рис. 3. Черными кружками обозначены значения η в отсутствие диффузии водорода, светлыми — при наличии ее. Из рисунков видно, что диффузия водорода на неотравленном железе в исследованном интервале поляризаций сопровождается увеличением потенциала диффузионной стороны $\Delta\eta$, причем с ростом катодной поляризации $\Delta\eta$ уменьшается. На железе, отравленном ртутью, диффундирующий водород понижает η тем больше, чем выше катодная поляризация электрода. Разный знак действия диффундирующего водорода на η на чистом и отравленном ртутью железе доказывает, что наблюдаемые эффекты не обусловлены электролитическим контактом между диффузионной и поляризационной сторонами чашечки. Приведенные данные качественно соответствуют результатам, полученным нами на железных мембранах, однако количественно эффекты, наблюдаемые в опытах с чашечкой, несколько меньше, и не так ярко выражено влияние катодной поляризации диффузионной стороны на передачу перенапряжения, особенно на неотравленном железе. Это, по-видимому, связано с малыми потоками диффундирующего водорода из-за низкой катодной поляризации поляризационной

стороны *. Кроме того, измерениям на железной чашечке мешали следы кислорода, который диффундировал к внутренней поверхности из газовой фазы (объем газа в ячейке 1 был велик, около 120 см^3 , а слой электролита в чашечке относительно тонок, 2—3 мм). С этим, вероятно, связано то, что в отсутствие катодной поляризации диффузионной стороны, т. е. при стационарном потенциале, наблюдать передачу перенапряжения нам не удавалось.

Определение увеличения скорости электрохимического выделения водорода при постоянном η под влиянием диффундирующего водорода. Количественно ускорение реакции электрохимического выделения водорода под влиянием диффундирующего атомарного водорода изучалось нами ранее [4] по изменению потенциала электрода под влиянием диф-

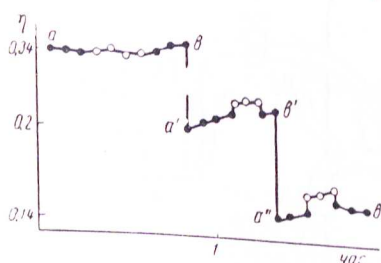


Рис. 2

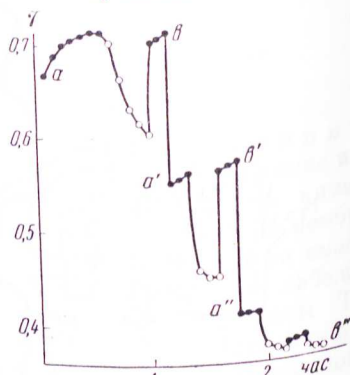


Рис. 3

Рис. 2. Влияние диффундирующего водорода на η на неотравленном железе в 1 N NaOH при различных катодных поляризациях: $ab - i_0 = 1,6 \cdot 10^{-4} \text{ А/см}^2$; $a'b' - i_0 = 1,6 \cdot 10^{-5} \text{ А/см}^2$ и $a''b'' - i_0 = 0,4 \cdot 10^{-6} \text{ А/см}^2$.

Рис. 3. Влияние диффундирующего водорода на η на железе, отравленном ртутью, в 1 N NaOH при различных катодных поляризациях: $ab - i_0 = 1,6 \cdot 10^{-4} \text{ А/см}^2$; $a'b' - i_0 = 1,6 \cdot 10^{-5} \text{ А/см}^2$; $a''b'' - i_0 = 0,4 \cdot 10^{-6} \text{ А/см}^2$.

фундирующего водорода при постоянной катодной поляризации. Было показано, что по мере увеличения катодной поляризации железного электрода, отравленного ртутью, в растворе щелочи сдвиг потенциала в положительную сторону $\Delta\eta$ сначала возрастает при постоянном отношении i'/i_0 , затем стремится к предельному значению (i' — скорость диффузии атомарного водорода, i_0 — катодная поляризация электрода). При высоких значениях η , когда $\Delta\eta$ при $i'/i_0 = \text{const}$ не зависит от η , $\Delta\eta$ вначале растет с i' , а затем приближается к предельному значению. На основании теории А. Н. Фрумкина [5] снижение перенапряжения $\Delta\eta$ под влиянием диффундирующего водорода при высоких поляризациях электрода и малых потоках диффундирующего водорода, когда можно пренебречь обратными реакциями, должно быть равно

$$\Delta\eta = b \lg(1 - i'/i_0).$$

Определенное на опыте значение $\Delta\eta$ оказалось выше теоретического и соответствовало примерно удвоенному потоку диффундирующего водорода. Это соответствует тому, что каждый атом диффундирующего водо-

* Так как в этих опытах диффузионная и поляризационная стороны имели контакт через газовую фазу, то измерения проводились при закрытом кране 10. Это ограничивало возможность увеличения катодной поляризации электрода, и плотность тока, текущего на внешнюю поверхность чашечки, была меньше, чем в опытах с мембраной.

рода облегчает разряд двух молекул воды. На основании существующих теоретических представлений этот экспериментальный факт пока с трудом поддается объяснению. Поэтому представляло интерес непосредственно определить увеличение скорости реакции электрохимического выделения водорода Δi под влиянием диффундирующего водорода при постоянном перенапряжении ($\Delta i = i - i_0$, где i_0 — скорость электрохимического выделения водорода в отсутствие диффундирующего водорода и i — при наличии его) и, кроме того, получить количественные данные на других электродах, на которых диффундирующий водород также ускоряет реакцию электрохимического выделения его. В качестве такого электрода нами был выбран железный электрод, покрытый гальваническим осадком цинка.

Перед нанесением осадков электроды из армо-железа восстанавливались в водороде при 700° и прокалывались в вакууме при 850°. Отравление ртутью производилось, как и ранее [4], катодной поляризацией электрода в растворе $5N\ NaOH + HgO$ током $0,01A/cm^2$ в течение 10 мин. Перед нанесением гальванического осадка цинка на диффузионную сторону поляризационная сторона мембраны покрывалась слоем парафина, травилась в HCl и на нее наносился гальванический осадок цинка катодной поляризацией током $0,02A/cm^2$ в течение 20 сек., 2, 10 и 40 мин. В гальванической ванне, не содержащей поверхностноактивных веществ [6]. После этого парафин механически снимался, пластинка с поляризационной стороны очищалась соляной кислотой, промыслась дважды перегнанной водой и высушивалась. Измерения на железе, отравленном ртутью, проводились в 0,5 и 3*N* растворе $NaOH$, а на гальваническом осадке цинка в 0,5 и 4*N* растворе $NaOH$. Растворы готовились в приборе, описанном нами в дважды перегнанной воде. Измерения проводились в приборе, описанном ранее [3, 4]. При сопоставлении диффузионной стороны мембраны с раствором щелочи на нее накладывалась катодная поляризация током $1 \cdot 10^{-3}A/cm^2$, и определялся потенциал электрода. Электродом сравнения всегда служил окиснортутный электрод в растворе 5*N* $NaOH$.

После установления постоянного значения потенциала электрода Φ_d при заданной катодной поляризации его, вызывалась диффузия водорода, которая сопровождалась сдвигом Φ_d в положительную сторону. Обычно после прекращения диффузии водорода потенциал диффузионной стороны электрода был положительнее своего исходного значения и не возвращался к нему со временем. Это явление, по-видимому, связано с частичной очисткой поверхности электрода от цинка и ртути или распаданием решетки его под влиянием диффундирующего водорода. После двух- и трехкратного повторения диффузии водорода этот эффект уменьшался, и различие между исходным и конечным значением Φ_d не превышало 1—2 mV.

Непосредственное определение ускорения реакций электрохимического выделения водорода Δi под влиянием диффундирующего водорода при $\Phi_d = const$ проводилось следующим образом: после начала диффузии водорода потенциал электрода, предварительно тренированного вышеописанным способом, поддерживался постоянным и определялась сила тока i , текущего на электрод при заданной скорости диффузии водорода i' . Контроль за Φ_d в течение всего опыта осуществлялся непрерывно при помощи компенсационной схемы. Величина i' регулировалась катодной поляризацией поляризационной стороны. Количество диффундирующего водорода определялось нами по разности между объемом водорода, выделяющегося в течение 5 мин. с диффузионной стороны мембраны, во время диффузии водорода и без нее. При выражении скорости диффузии водорода в электрических единицах мы исходили из количества водорода, выделяющегося с диффузионной стороны мембраны при определенной катодной поляризации ее в отсутствие диффундирующего водорода. Герметичность прибора определялась в конце опыта по постоянству положения мениска раствора в горизонтальной бюретке при $i_0 = 0$. На железном электроде, отравленном ртутью, измерения проводились при $i' \ll i_0$ и таких значениях η , при которых, по данным [4], снижение под влиянием диффундирующего водорода достигает предельного значения и перестает увеличиваться с дальнейшим ростом η .

Результаты измерений $(\Delta i/i')_{cr}^*$, характеризующие активности диффундирующего водорода на данном электроде (среднее значение величин из большого числа опытов), приведены в таблице.

* Как упоминалось выше, потенциал электрода при постоянной катодной поляризации его после прекращения диффузии водорода был на 1—2 mV положительнее исходного значения. Это эквивалентно увеличению i_0 после прекращения диффузии водорода при потенциостатическом измерении. Потому при вычислении Δi представлялось значение i_0 , являющееся средней величиной между i_0 до начала диффузии и после прекращения ее.

Электрод	Раствор	Толщ. осадка, см	η *	$(\Delta i/i')_{cp}$
Fe + Hg	3N NaOH	**	0,800	1,72
	0,5N NaOH		0,790—0,875	1,37
Fe + Zn	4N NaOH	$1,8 \cdot 10^{-5}$	0,610	0,24
			0,770	0,33
		$1,1 \cdot 10^{-4}$	0,675—0,685	0,24
			0,725—0,735	0,22
			0,760	0,23
		$5,4 \cdot 10^{-4}$	0,730	0,25
			0,780	0,29
	0,5N NaOH	$2,1 \cdot 10^{-3}$	0,720	0,03
		$1,8 \cdot 10^{-5}$	0,690	0,1
			0,800	0,16

* Значения потенциала окислительного электрода в 5N NaOH относительно водородного электрода в растворах щелочи разной концентрации определялись нами на опыте.

** Указать количество ртути, нанесенной на железо, мы не можем, так как значительная часть тока при отравлении железного электрода ртутью шла на выделение водорода.

Из таблицы видно, что величина $\Delta i/i'$ на железе, отравленном ртутью, больше единицы и увеличивается с концентрацией щелочи. На гальваническом осадке цинка во всех исследованных случаях $\Delta i/i'$ меньше единицы*. Возрастающее η при всех прочих равных условиях не сопровождалось одновозрастно увеличением $\Delta i/i'$. Этот факт указывает на то, что наши измерения на гальваническом осадке цинка проводились при достаточно высоком η , когда $(\Delta i/i')_{i=\text{const}}$ и, следовательно, $(\Delta i/i')_{\eta=\text{const}}$ уже перестают зависеть от η и достигают своего предельного значения. Увеличение толщины осадка цинка в 30 раз (от $1,8 \cdot 10^{-5}$ до $5,4 \cdot 10^{-4}$ см) в 4N NaOH практически не влияет на величину $(\Delta i/i')$, и только дальнейший рост толщины осадка приводит к существенному уменьшению $\Delta i/i'$. Аналогичное явление было замечено на железном электроде, отравленном ртутью. Если железный электрод очень сильно отравить ртутью, то диффузия водорода через таковой электрод не сопровождается снижением η при $i = \text{const}$ и соответствующим увеличением силы тока, текущего на электрод, при $\eta = \text{const}$. Низкие значения величины $\Delta i/i'$ при относительно «больших» количествах ртути и цинка, наносимых на диффузионную сторону мембраны, связаны, вероятно, с тем, что в этих случаях почти весь диффундирующий атомарный водород рекомбинирует в глубоких порах и не попадает в зону электрохимической реакции. С этим обстоятельством, возможно, связано и уменьшение величины $\Delta i/i'$ с понижением концентрации щелочи в растворе, из-за уменьшения смачиваемости поверхности**. Следует отметить, что постоянство $\Delta i/i'$ в довольно широком интервале изменения толщины осадка цинка указывает на высокую подвижность атомов водорода на поверхности исследуемого электрода, позволяющую им диффундировать по поверхности от мест выхода из железа к местам протекания электрохимической реакции, учитывая, что металлические цинк и ртуть атомарный водород не пропускают. Расхождение между $(\Delta i/i')_{i=\text{const}} \approx 2$ [4], возможно, связано с ошибкой при вычислении

* На гальваническом осадке цинка ускорение реакции электрохимического выделения водорода Δi наблюдалось при скоростях диффузии водорода i' , близких к току катодной поляризации электрода i_0 .

** Другой причиной уменьшения $\Delta i/i'$ с понижением концентрации щелочи может быть ускорение реакции рекомбинации $\text{H}_{\text{адс}} + \text{H}_{\text{адс}} \rightarrow \text{H}_2$, что приведет к уменьшению количества атомарного водорода, участвующего в реакции электрохимической десорбции.

$(\Delta i/i')_{i=\text{const}}$ из-за неточного значения коэффициента b . Кроме того, следует иметь в виду, что опыты по определению $(\Delta i/i')_{i=\text{const}}$ проводились в растворах «х. ч.» щелочи, не подвергавшихся специальной очистке.

Влияние скорости диффузии водорода i' , катодной поляризации электрода и рН раствора на величину $\Delta\eta$ на неотравленном железе и гальваническом осадке никеля в растворах щелочи. Учитывая высокую активность диффундирующего атомарного водорода в отношении ускорения реакции электрохимического выделения его на железе, отравленном ртутью, в растворах щелочи, представляло интерес количественное изучение повышения перенапряжения под влиянием диф-

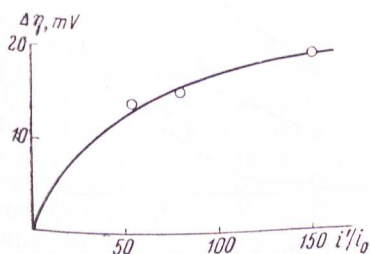


Рис. 4

Рис. 4. Повышение перенапряжения $\Delta\eta$ в зависимости от потока диффундирующего водорода при постоянной катодной поляризации железного электрода током $i_0 = 2,6 \cdot 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ ($\eta = 0,130$) в 1N NaOH

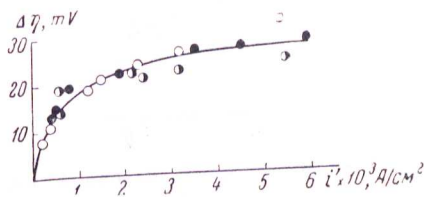


Рис. 5

Рис. 5. Смещение стационарного потенциала гальванического осадка никеля, нанесенного на железо, в отрицательную сторону в зависимости от количества диффундирующего водорода i' в 1N NaOH. Точки относятся к разным опытам

фундирующего водорода. В качестве объектов исследования были выбраны армко-железо при низких катодных поляризациях и гальванический осадок никеля, нанесенный на железо, при стационарном потенциале в растворах щелочи. При выборе объектов исследования и условий проведения опытов мы руководствовались возможностью наблюдения диффундирующего эффектов повышения перенапряжения под влиянием диффундирующего водорода. Методика измерения и подготовка электродов к опыту оставались прежними.

Гальванический осадок никеля наносился на диффузионную сторону из ванны, не содержащей поверхностноактивных веществ [6]. Поляризационная сторона мембраны при этом была покрыта парафином. Толщина осадка никеля составляла $1 \cdot 10^{-4} \text{ см}$. На железе измерения проводились в растворах щелочи квалификации «х. ч.» на гальваническом осадке никеля — в растворах щелочи, полученной разложением амальгамы натрия в дважды перегнанной воде.

На гальваническом осадке никеля в растворах «х. ч.» щелочи наблюдалось резкое нарастание $\Delta\eta$ во времени, что, вероятно, связано с высвобождением из раствора на поверхность электрода железа, соли которого содержатся в заметных количествах в щелочи квалификации «х. ч.»*. Результаты измерений на железе в растворах «х. ч.» щелочи и щелочи, полученной разложением амальгамы водой, практически совпадают. Так как количественно мы могли измерять потоки диффундирующего водо-

* Эффект повышения перенапряжения под влиянием диффундирующего водорода в растворах щелочи на чистом железе выше, чем на гальваническом осадке никеля.

рода не ниже $2 \cdot 10^{-4} \text{ A/cm}^2$, а сами опыты проводились при низких катодных поляризациях электрода, когда $\Delta\eta$ относительно велико, то в проведенном нами исследовании i' было на много больше. На рис. 4 и 5 приведены данные по зависимости $\Delta\eta$ от скорости диффузии водорода i' на железе при постоянной катодной поляризации электрода током $2,6 \cdot 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ ($\eta = 0,130$) и на гальваническом осадке никеля при стационарном потенциале *. Из рисунков видно, что при постоянной катодной поляризации электрода повышение перенапряжения на железе и гальваническом осадке никеля** вначале растет с i' , а затем стремится к предельному значению.

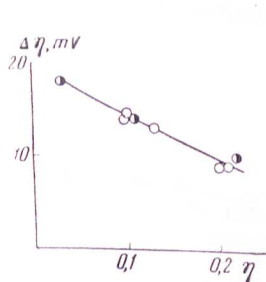


Рис. 6. Влияние катодной поляризации железного электрода в 1N NaOH на повышение перенапряжения $\Delta\eta$ под влиянием диффундирующего водорода при $i'/i = 50$

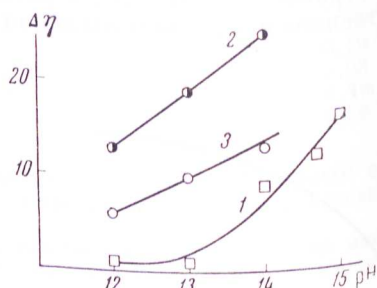


Рис. 7. Влияние pH раствора на повышение перенапряжения $\Delta\eta$: 1—на железе при $\eta = 0,200 \text{ В}$ и $i'/i = 50$ и 2, 3— на гальваническом осадке никеля при различных потоках диффундирующего водорода ($2 - i' = 4 \cdot 10^{-3} \text{ A/cm}^2$; $3 - i' = 0,4 \cdot 10^{-3} \text{ A/cm}^2$)

Из теории А. Н. Фрумкина следует, что повышение перенапряжения под влиянием диффундирующего водорода связано с медленным удалением $\text{H}_{\text{адс}}$ по механизму рекомбинации или электрохимической десорбции. При этом $\Delta\eta$ должно непрерывно возрастать с i' при условии, если $\Delta\eta$ невелико и можно пренебречь влиянием изменения потенциала электрода из-за передачи перенапряжения на сам эффект $\Delta\eta$. Следует заметить, что увеличение перенапряжения под влиянием диффундирующего водорода намного меньше возрастания перенапряжения, которое имело бы место, если бы весь диффундирующий водород был получен на диффузионной стороне путем увеличения катодной поляризации ее. Так, на железе при $i'/i_0 = 50$, $\Delta\eta = 19 \text{ mV}$ (рис. 4), в то время как при увеличении катодной поляризации диффузионной стороны в 50 раз при $b \approx 0,12$, $\Delta\eta = 0,120 \lg 50 \approx 200 \text{ mV}$. На рис. 6 приведена зависимость $\Delta\eta$ от η на железе в растворе 1N NaOH при $i'/i = 50$. Из рисунка следует, что в соответствии с теорией, с увеличением η на электроде $\Delta\eta$ падает вследствие уменьшения поляризации $\text{H}_{\text{адс}}$. Коэффициент наклона кривой $(\partial(\Delta\eta)/\partial\eta)_{i'/i}$ порядка 0,05. Учитывая столь низкое значение $(\partial(\Delta\eta)/\partial\eta)_{i'/i}$, можно показать, что стремление $\Delta\eta$ к пределу с ростом i' (рис. 4 и 5) нельзя полностью свести к уменьшению передачи перенапряжения из-за сдвига потенциала электрода в отрицательную сторону под влиянием диффундирующего водорода. На железе и гальваническом осадке никеля повышение перенапряжения под влиянием диффундирующего водорода возрастает с увеличением pH раствора (рис. 7).

* На гальваническом осадке никеля измерения проводились лишь при стационарном потенциале, так как увеличение перенапряжения на нем под влиянием диффундирующего водорода даже при низких катодных поляризациях становится столь малым, что изучать его количественно представляется затруднительным.

** Уменьшение $\Delta\eta$ с ростом η наблюдалось нами ранее на железе в 5 N NaOH при $i'/i = 5$ [2].

Из приведенного экспериментального материала следует, что наблюдается известная аналогия между влиянием количества диффундирующего водорода и рН раствора на повышение перенапряжения на неотравленном железе и гальваническом осадке никеля и снижение перенапряжения на железе, отравленном ртутью, несмотря на то, что количественно эти эффекты гораздо меньше. К этому вопросу мы вернемся в следующей статье, где остановимся на истолковании наблюдаемых явлений с привлечением некоторых других данных.

Пользуемся случаем выразить глубокую благодарность акад. А. Н. Фрумкину за ценные советы при выполнении настоящей работы.

Выводы

1. Исследовано влияние диффундирующего водорода на перенапряжение η на чистом железе и железе, отравленном ртутью, в растворах 1N NaOH в условиях отсутствия соприкосновения электрода с вакуумной смазкой. Измерения проводились на железном сосуде, внешняя поверхность которого служила поляризационной, а внутренняя — диффузионной сторонами. Полученные результаты качественно соответствуют данным, полученным на железных мембранах: на неотравленном железе диффундирующий водород повышает η , а на отравленном ртутью — понижает его.
2. Непосредственно определено увеличение скорости реакции электрохимического выделения водорода в присутствии диффундирующего атомарного водорода при $\eta = \text{const}$ на железе, отравленном ртутью, и гальваническом осадке цинка, нанесенном на железо.
3. Показано, что на железе, отравленном ртутью, в растворах щелочи величина $\Delta i/i'$ больше единицы, а на гальваническом осадке цинка $\Delta i/i'$ меньше единицы (Δi — увеличение скорости электрохимического выделения водорода при постоянном потенциале электрода под влиянием диффундирующего атомарного водорода, i' — скорость диффузии водорода). С увеличением концентрации щелочи $\Delta i/i'$ возрастает.
4. Количественно изучено влияние потока диффундирующего водорода, потенциала электрода и рН раствора на повышение перенапряжения под влиянием диффундирующего водорода на чистом железе и гальваническом осадке никеля, нанесенном на железо, в растворах щелочи. Показано, что повышение перенапряжения при постоянной катодной поляризации электрода вначале растет с потоком диффундирующего водорода, а затем стремится к пределу. С увеличением η и уменьшением рН раствора $\Delta \eta$ падает.

Академия наук СССР
Институт электрохимии

Поступила
25.IX.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. И. А. Багоцкая, А. Н. Фрумкин, Докл. АН СССР, 92, 979, 1953.
2. И. А. Багоцкая, Докл. АН СССР, 107, 843, 1956.
3. И. А. Багоцкая, Докл. АН СССР, 110, 397, 1956.
4. А. И. Оше, И. А. Багоцкая, Ж. физ. химии, 32, 1379, 1958.
5. А. Н. Фрумкин, Ж. физ. химии, 31, 1775, 1957.
6. В. И. Лайнер, Н. Т. Кудрявцев, Основы гальваностегии, 1953.

INVESTIGATION OF THE EFFECT OF DIFFUSING ATOMIC HYDROGEN ON THE KINETICS OF ITS ELECTROCHEMICAL EVOLUTION

I. A STUDY OF THE TRANSMISSION OF VOLTAGE THROUGH THE WALLS OF AN IRON VESSEL

I. A. Bagotskaya, L. D. Kovba and A. I. Oshe (Moscow)

Summary

The diffusing —atomic hydrogen — effected increase^{*} in the rate of the electrochemical evolution of hydrogen Δi on mercury poisoned iron and on a galvanic zinc deposit on iron in 1 *N* NaOH solution at constant electrode polarization has been quantitatively determined. It has been shown that for mercury poisoned iron $\Delta i/i'$ is greater than unity (i' being the rate of hydrogen diffusion), whereas for zinc the values are less than unity.

It has been found that the increased overvoltage $\Delta\eta$ due to diffusing hydrogen on iron and on a galvanic nickel coating deposited on the latter first grows with i' in 1 *N* NaOH solution and then approaches a limiting value. With increase in the cathodic polarization of the iron electrode and decrease in the pH value of the solution $\Delta\eta$ decreases.

The results of measurements carried out with an iron vessel poisoned and not poisoned by mercury, provided there is no contact of the electrode with vacuum grease, are in qualitative agreement with those obtained with iron diaphragms.