

ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ
НА СКОРОСТЬ ДИФфуЗИИ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО ВОДОРОДА
ЧЕРЕЗ ЖЕЛЕЗО

А. И. Оше

Известно, что добавки ряда поверхностно-активных веществ сильно влияют на скорость проникновения электролитического водорода в металлы и, в частности, в железо. Относительно механизма этого влияния в литературе отсутствует единая точка зрения.

Одни исследователи объясняют действие поверхностно-активных веществ их влиянием на концентрацию адсорбированного поверхностью металла атомарного водорода [1]; другие — влиянием последних на энергию активации процесса проникновения электролитического водорода, являющуюся функцией энергии связи металл — водород [2]. Согласно представлениям, развиваемым в упомянутых работах, основанных на предположении, что перенапряжение водорода на металле определяется стадией комбинации адсорбированного атомарного водорода, увеличивать скорость проникновения могут лишь добавки, повышающие перенапряжение водорода. Однако в ряде работ было показано, что в общем случае такой зависимости не существует [3—6]. Так, З. А. Иофа и Э. И. Ляховецкая [3], а также И. А. Багоцкая и А. И. Фрумкин [4], наблюдали в присутствии повышающего перенапряжения сульфата тетрабутиламмония в сочетании с КВг резкое уменьшение скорости проникновения водорода в железо. З. А. Иофа и Э. И. Ляховецкая объяснили эти данные тем, что уменьшение скорости наводороживания связано с уменьшением концентрации адсорбированного атомарного водорода из-за ускорения его удаления по механизму электрохимической десорбции, а увеличение перенапряжения — с замедлением скорости разряда, определяющей собой перенапряжение на железе. И. А. Багоцкая и А. И. Фрумкин высказали предположение, что проникновение водорода в металл происходит в наиболее активных точках его поверхности, которые блокируются адсорбирующимися веществами в первую очередь, что вызывает замедление проникновения.

Имеющийся в настоящее время экспериментальный материал не дает возможности окончательно остановиться на определенном механизме влияния поверхностно-активных добавок. Поэтому необходимо дальнейшее накопление экспериментального материала по этому вопросу.

Целью настоящей работы явилось одновременное исследование влияния поверхностно-активных добавок и ионов разного знака заряда на скорость диффузии электролитического водорода через железные мембраны и на перенапряжение водорода на железе. Из неорганических добавок нами были выбраны анионы галогенидов; из органических — в качестве молекулярного незаряженного соединения камфара $C_{15}H_{10}O$, анион β -нафталинсульфоновой кислоты $C_{10}H_7O_3S^-$ и катион тетрабутиламмония $\{(C_4H_9)_4N\}^+$.

Экспериментальная часть

Методика. Методика работы была подобна методике, применявшейся в работе И. А. Багоцкой и А. И. Фрумкина [4]. Железная мембрана зажималась в плоском шлифе между двумя сосудами*. Видимая рабочая односторонняя поверхность мембраны со контактами между обеими сторонами мембраны края плоского шлифа смазывались вакуумной смазкой. Специальными опытами было показано, что смазка не влияет на перенапряжение водорода на железе. Одна сторона мембраны (будем в дальнейшем называть ее поляризационной) поляризовалась катодно при помощи вспомогательного анода,

* Считаю своим долгом поблагодарить стеклодува П. В. Щёлкова за конструирование и изготовление сложной стеклянной ячейки, в которой проводились измерения.

отделенного от основного сосуда двумя фильтрами, препятствующими проникновению из анодного сосуда продуктов электролиза. Часть возникающего при электролизе водорода проникала в железо, диффундировала через него и выделялась с противоположной (диффузионной) стороны мембраны в ячейку, заполненную раствором $0,1\text{ N HCl} + 0,05\text{ N KBr} + 5 \cdot 10^{-3}\text{ N}[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_2\text{SO}_4$. Сульфат тетрабутиламмония с KBr вводился для уменьшения коррозии железа в кислоте. Количество диффундирующего водорода измерялось по продвижению мениска раствора в горизонтальной бюретке (цена деления $0,01\text{ см}^3$). Для измерения потенциала поляризационной и диффузионной сторон мембраны к ним подводились капилляры Лутгина от вспомогательных электродов сравнения (водородный электрод в том же растворе, что и измеряемый электрод).

Мембраны изготавливались из спектрально чистого железа в виде диска диаметром 6 см и толщиной $0,07\text{--}0,08\text{ мм}$. Мембраны обезжиривались бензолом, свободным от тиофена, зачищались тонким стеклянным порошком, кипятились $10\text{--}15\text{ мин.}$ в крепкой щелочи и многократно промывались водопроводной, а затем дважды перегнанной водой. Высушенная мембрана помещалась в ячейку из кварцевого стекла, где прокаливалась сначала в атмосфере водорода в течение 2 час. при 600°C , водород откачивался, и при непрерывном откачивании мембрана прокаливалась еще час при 860°C и охлаждалась до комнатной температуры.

Растворы, применявшиеся в наших опытах, готовились на дважды перегнанной воде. Растворы кислот готовились из дважды перегнанных концентрированных кислот. Неорганические соли трижды перекристаллизовывались из солей квалификации «х.ч.» и прокашивались в течение $1\text{--}2\text{ час.}$ на воздухе (KCl и KBr — при $600\text{--}500^\circ\text{C}$) или в токе водорода (KJ — при 400°C). Органические вещества также перекристаллизовывались два-три раза; β -нафталинсульфоновая кислота — из воды, тетрабутиламмоний-сульфат — из бензола. Камфара очищалась двукратным сублимированием. О чистоте органических реактивов судили по их точке плавления.

Температура раствора в поляризационной ячейке поддерживалась равной $20 \pm 0,5^\circ\text{C}$, для чего прибор погружался в водяной термостат.

Опыты проводились следующим образом. В наполненную водородом диффузионную ячейку из сосуда для предварительного насыщения перекачивался насыщенный водородом раствор $0,1\text{ N KCl} + 5 \cdot 10^{-3}\text{ M}[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_2\text{SO}_4 + 0,05\text{ N KBr}$, и прибор оставлялся на $15\text{--}17\text{ час.}$, в течение которых потенциал диффузионной стороны принимает постоянное значение. По мениску раствора в горизонтальной бюретке контролировалась герметичность прибора и скорость саморастворения железа. После этого в наполненную водородом поляризационную ячейку вводился насыщенный водородом раствор $1\text{ N H}_2\text{SO}_4$. В момент соприкосновения мембраны с раствором на электрод накладывалась катодная поляризация током $30\text{--}100\text{ мА/см}^2$, и через каждые 10 мин. при помощи катодного вольтметра измерялись перенапряжение водорода на поляризационной стороне мембраны, η , и количество водорода, продиффундировавшее за 10 мин. , v . В течение всего опыта через раствор в поляризационной ячейке пропускаться водород. Через $2\text{--}3\text{ часа}$ скорость диффузии принимала значение, которое, как показали контрольные опыты, в серной кислоте сохранялось постоянным по крайней мере в течение $5\text{--}6\text{ час.}$, в соляной кислоте оно немного уменьшалось. После установления стационарной скорости диффузии в поляризационную ячейку добавлялся насыщенный водородом раствор $1\text{ N H}_2\text{SO}_4$, содержащий исследуемую добавку, и измерение η и v продолжалось. Раствор KJ для предотвращения окисления ионов йода кислородом воздуха насыщался водородом и лишь после этого вводился в поляризационную ячейку, содержащую кислоту.

Результаты измерений. На рис. 1—3 и в табл. 1 приведены результаты измерений скорости диффузии и η на железе, поляризуемом катодно в $1\text{ N H}_2\text{SO}_4$ током 30 мА при введении солей галоидов в 1 N концентрации. Измерявшееся нами перенапряжение на диффузионной стороне мембраны на рисунках не приводится, так как, в согласии с данными И. А. Багоцкой и А. Н. Фрумкина [4], оно оказалось не зависящим от скорости диффузии. Как видно из рисунков, при добавлении соли

Таблица 1

Влияние солей галоидов на скорость диффузии электролитического водорода через железо и на η на нем при катодной поляризации током 30 мА/см^2 в $1\text{ N H}_2\text{SO}_4$

Соль	Концентрация, N	v_1/v_0	Δt , мин.	v_2/v_0	$\Delta\eta$, V
KCl	1	1,55	380 ± 60	$\geq 1,0$	0,14
KBr	1	1,58	190 ± 60	0,95	0,16
KJ	1	1,82	100 ± 10	0,76	0,19
KJ	0,1	1,50	100 ± 20	0,80	0,16
KJ	0,01	1,13	30 ± 5	0,84	0,12

галоида скорость диффузии во времени проходит через максимум, а η непрерывно увеличивается.

В таблице, данные в которой являются средними из 3—4 опытов, приведены следующие величины: v_1/v_0 — отношение наибольшей скорости диффузии в присутствии добавки, v_1 , к стационарной скорости диффузии в чистой кислоте, v_0 ; Δt — промежуток времени от введения соли галоида до мо-

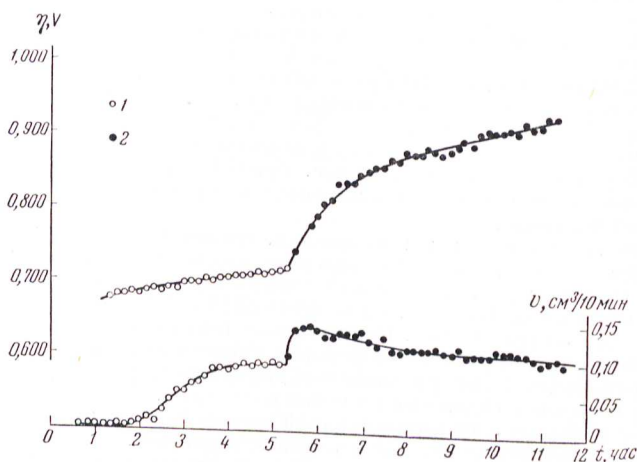


Рис. 1. Изменение во времени скорости диффузии (нижняя кривая) и перенапряжения водорода (верхняя кривая) на Fe: 1—1 N H_2SO_4 ; 2—1 N H_2SO_4 + 1 N KCl

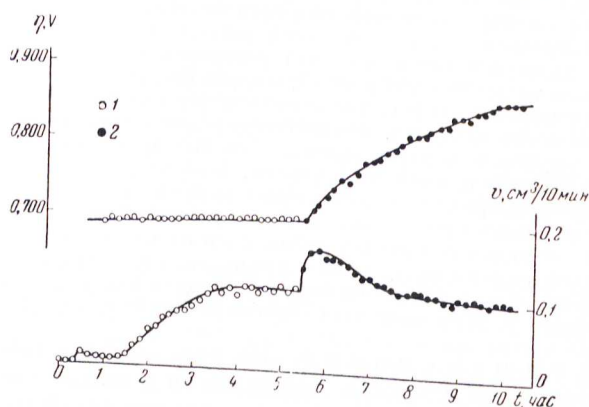


Рис. 2. Изменение во времени скорости диффузии и перенапряжения на Fe: 1—1 N H_2SO_4 ; 2—1 N H_2SO_4 + 1 N KBr

мента, когда скорость диффузии, пройдя максимум, становится равной скорости диффузии в чистой кислоте; v_2/v_0 — отношение скорости диффузии, установившейся в присутствии добавки после прохождения максимума, v_2 , к v_0 ; $\Delta\eta$ — максимальное увеличение η в присутствии добавки. Из таблицы и рисунков видно, что влияние ионов галоидов закономерно изменяется в последовательности Cl^- , Br^- , I^- : величина отношения v_1/v_0 возрастает; максимум скорости диффузии становится все более острым (Δt уменьшается); стационарная скорость диффузии в случае Cl^- остается больше стационарной скорости диффузии в чистой кислоте, в случае Br^- — примерно равна ей и в случае I^- — заметно меньше ее; $\Delta\eta$ увеличивается в последовательности Cl^- , Br^- , I^- . В случае I^- в наших опытах

η проходило во времени через максимальное значение, после чего наблюдался медленный спад его.

Влияние концентрации галонда на скорость диффузии изучалось на примере КJ. Результаты опытов представлены на рис. 3—5 и в табл. 1. Из рисунков и таблицы видно, что с ростом концентрации КJ его действие усиливается (v_1/v_0 , Δt и $\Delta \eta$ увеличиваются, а v_2/v_0 уменьшается).

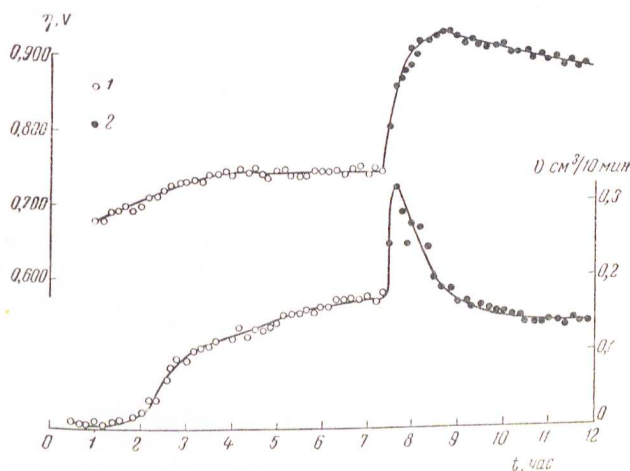


Рис. 3. Изменение во времени скорости диффузии и перенапряжения на Fe: 1 — 1 N H_2SO_4 ; 2 — 1 N H_2SO_4 + 1 N KJ

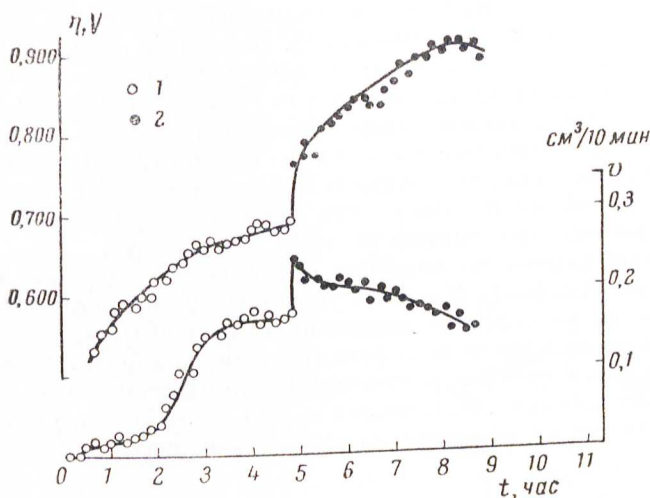


Рис. 4. Изменение во времени скорости диффузии и перенапряжения на Fe: 1 — 1 N H_2SO_4 ; 2 — 1 N H_2SO_4 + 0,1 N KJ

Следует отметить, что прохождение через максимум скорости диффузии в присутствии солей галондов нельзя объяснить антагонистическим действием ионов и образовавшихся из них молекул галондов. В случае Cl^- и Br^- образование Cl_2 и Br_2 в наших условиях совершенно невозможно. Для случая J^- , как показали специальные опыты, введение в раствор вместе с КJ следов J_2 приводит вместе с увеличением скорости диффузии к резкому снижению (а не к повышению) перенапряжения, которое затем, по мере

восстановления J_2 , постепенно исчезает. Этот факт находится в согласии с данными В. В. Лосева.

Влияние на скорость диффузии концентрации кислоты при постоянной концентрации галоида изучалось на примере $0,1\text{ N KJ}$ в H_2SO_4 $0,2\text{ N}$; $1,0\text{ N}$ и $5,0\text{ N}$ концентрации. Было установлено, что действие KJ с ростом концентрации кислоты увеличивается.

Наши опыты с анионами галоидов производились в приборе из электровакуумного стекла. Впоследствии было обнаружено, что из этого стекла

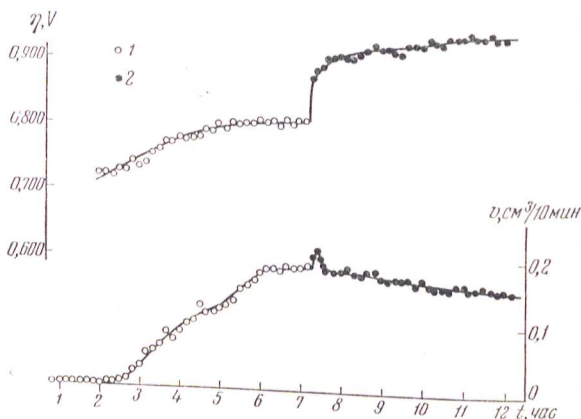


Рис. 5. Изменение во времени скорости диффузии и перенапряжения на Fe: 1— $1\text{ N H}_2\text{SO}_4$; 2— $1\text{ N H}_2\text{SO}_4 + 0,01\text{ N KJ}$

вымывается какая-то примесь, увеличивающая скорость проникновения и η на железе (по-видимому, мышьяк*). Поэтому в опытах с органическими добавками мы перешли к работе в приборе из стекла пирекс. Контрольные опыты по влиянию галоидов на η и на скорость диффузии, проведенные в приборе из стекла пирекс, качественно подтвердили правильность результатов, полученных ранее в приборе из электровакуумного стекла**. В приборе из стекла пирекс скорость диффузии в чистой кислоте была значительно меньшей по величине, что затрудняло измерения и заставляло перейти к работе при плотности тока 100 mA/cm^2 .

Результаты опытов по влиянию органических добавок представлены в табл. 2 и на рис. 6—8. В наших условиях все органические добавки не влияли заметно на скорость проникновения электрического водорода в железо и почти не влияли на перенапряжение водорода. Однако если добавки вводились в раствор в сочетании с галоидной солью, то они оказывали заметное действие. Как можно видеть из табл. 2 и рисунков, эти вещества, несмотря на различие их природы и знака заряда, действовали

* Полярографический анализ раствора $1\text{ N H}_2\text{SO}_4$, находившегося двое суток в контакте с осколками электровакуумного стекла, показал присутствие в нем примеси, потенциал восстановления которой находится в области от $-0,6$ до $-0,7\text{ V}$. Учитывая состав электровакуумного стекла, мы предположили, что этой примесью является As , потенциал восстановления которого лежит как раз в этой области потенциалов. Предельный ток восстановления примеси был порядка тока зарядки; следовательно, ее концентрация в таком, стоявшем двое суток растворе, не превышала $1 \cdot 10^{-5}\text{ N}$.

** Скорость диффузии в приборе из стекла пирекс при введении соли галоида также проходила через максимум. Через максимум в этом же приборе скорость диффузии проходила и в том случае, если соль галоида добавлялась после введения в раствор As_2O_3 в концентрации примерно $1 \cdot 10^{-5}\text{ N}$ (в расчете на раствор). В присутствии мышьяка в такой небольшой концентрации скорость диффузии была очень велика (до $1\text{ cm}^3/10\text{ мин. с } 1\text{ cm}^2$ поверхности железа). Такая большая чувствительность метода может найти применение для обнаружения очень малых количеств этого яда.

одинаково: усиливали действие галоида. Если органические добавки вводились в раствор, после того как скорость диффузии в присутствии соли галоида проходила через максимум, они дополнительно уменьшали скорость диффузии и увеличивали перенапряжение. Камфара, вследствие ее

Таблица 2

Влияние органических добавок в отсутствие и при наличии анионов галоидов на скорость диффузии электролитического водорода через железо и на η на нем при $i = 100 \text{ mA/cm}^2$ в $1 \text{ N H}_2\text{SO}_4$

Добавка	v_2/v_0	$\Delta\eta, V$
Камфара (насыщенный раствор)	1	0,015
Камфара (насыщенный раствор) + + 1 N KJ	0,3	0,670
0,02 N $\{(C_4H_9)_4N\}_2SO_4$	1	0,0
0,02 N $\{(C_4H_9)_4N\}_2SO_4$ + 1 N KBr	0,35	0,23
0,02 N $C_{10}H_8O_3S$	1	0,015
0,02 N $C_{10}H_8O_3S$ + 1 N KBr	0,51	0,20

плохой растворимости, обычно вводилась заранее, до введения галоидной соли, в этом случае наблюдалось также значительно большее, чем при действии одной соли галоида, увеличение скорости диффузии и перенапряжение водорода. У других добавок этот эффект был выражен настолько нечетко, что мы не сочли возможным его привести.

В присутствии органического вещества в сочетании с солью галоида наблюдались значительные колебания потенциала. Последнее следует объяснить, по-видимому, ухудшением в этом случае смачиваемости поверхности железа раствором и увеличением прилипания пузырьков водорода, частично экранирующих электрод, что приводит к увеличению реальной плотности тока, и, следовательно, перенапряжения водорода на оставшихся свободными местах. Однако объяснить все наблюдавшееся в наших опытах повышение перенапряжения таким образом нельзя, так как для этого в случае, например, камфары пришлось бы допустить, что остается не занятой пузырьками только примерно 0,01% поверхности электрода.

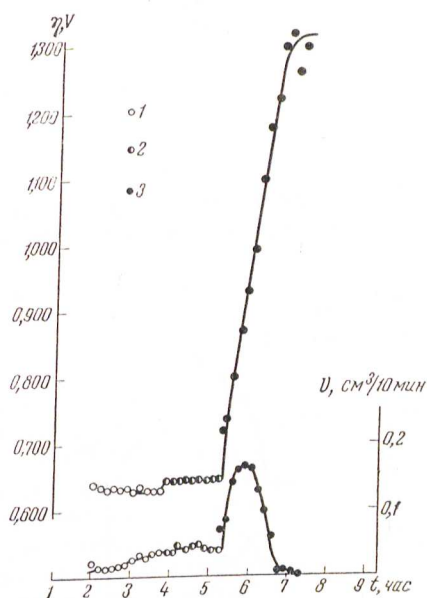


Рис. 6. Изменение во времени скорости диффузии и перенапряжения на Fe: 1—1 N H_2SO_4 ; 2—1 N H_2SO_4 + камфара (насыщенный раствор); 3—1 N H_2SO_4 + 1 N KJ + камфара (насыщенный раствор)

Обсуждение результатов

В ряде работ было показано, что в присутствии ионов галоидов электрохимические характеристики металлов во времени изменяются [7]. З. А. Иофа и Л. А. Медведева [8] наблюдали в соляной кислоте, а также в H_2SO_4 + KJ уменьшение во времени скорости саморастворения железа. Я. М. Колотыркин с сотрудниками [9] показал, что емкость свинцового, кадмиевого и таллиевого электродов в присутствии галоидных анионов

во времени уменьшается. Эти явления были объяснены упрочнением во времени связи галоид-металл. Нами, в отличие от работ предыдущих авторов, было обнаружено, что в некоторых случаях во времени изменяется также направление действия анионов галоидов (вначале галоиды увеличивают скорость диффузии, затем уменьшают ее). При этом изменение перенапряжения водорода происходит не всегда симбатно с изменением скорости диффузии. Таким образом явление оказалось более сложным, чем его представляли раньше.

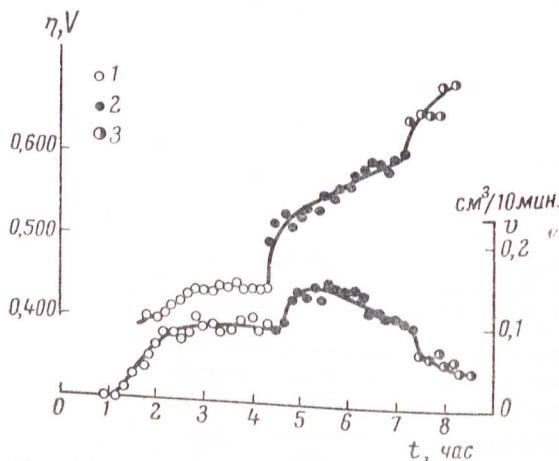


Рис. 7. Изменение во времени скорости диффузии и перенапряжения на Fe: 1—1 N H₂SO₄; 2—1 N H₂SO₄ + 1 N KBr; 3—1 N H₂SO₄ + 1 N KBr + 0,02 N{(C₄H₉)₄N}₂SO₄

В литературе неоднократно высказывалась мысль о возможности внедрения внутрь кристаллической решетки металлов различных атомов и

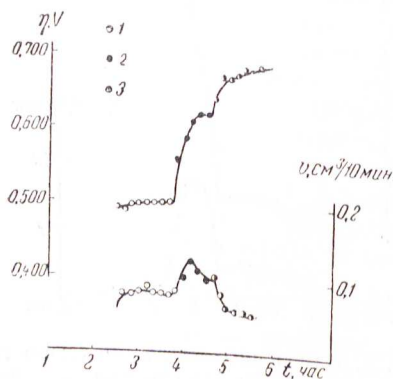


Рис. 8

Рис. 9. Электрокапиллярные кривые на Fe: 1—1 N H₂SO₄; 2—1 N H₂SO₄ + 1 N KBr; 3—1 N H₂SO₄ + 1 N KBr + 0,02 N β-нафталинсульфоновая кислота

Рис. 9. Электрокапиллярные кривые на Hg: 1—1 N H₂SO₄; 2—1 N H₂SO₄ + 1 N KBr; 3—1 N H₂SO₄ + камфара (насыщенный раствор); 4—1 N H₂SO₄ + 1 N KBr + камфара (насыщенный раствор)

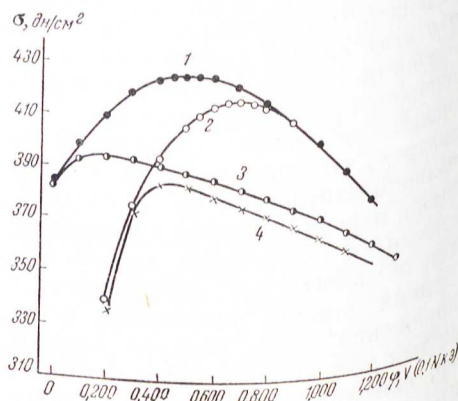


Рис. 9

ионов (кислорода, мышьяка, анионов галоидов и т. д.). Э. А. Иофа с сотрудниками [10] показал, что адсорбция анионов галоидов на железе увеличивается во времени и при повышении температуры. Это явление было объяснено проникновением ионов галоидов в глубь кристаллической решетки железа.

Н. А. Балашова [14] прямыми опытами с радиоактивными J и Br показала, что ионы и атомы галоидов способны проникать в платину на значительную глубину.

Если учесть эти факты, то прохождение в случае железа скорости диффузии электролитического водорода во времени через максимум можно попытаться объяснить следующим образом. Адсорбирующиеся на поверхности железа анионы галоидов повышают перенапряжение, внедряясь в поверхностный слой металла, нарушают его кристаллическую решетку. Последнее облегчает проникновение водорода в металл. Последующее за этим более глубокое внедрение анионов галоидов в кристаллическую решетку железа может привести к блокированию анионами галоидов каналов, по которым водород диффундирует внутрь железа, и, вследствие этого, — к уменьшению скорости диффузии.

Отсутствие заметного действия на скорость проникновения электролитического водорода в железо исследованных нами органических добавок в 1N H_2SO_4 , по-видимому, связано с малой их адсорбируемостью на железе в области потенциалов, при которых производились измерения, что подтверждается их слабым влиянием на перенапряжение водорода. Проявление действия органических веществ в сочетании их с анионами галоидов происходит, по-видимому, вследствие увеличения их адсорбции на поверхности железа, на что указывает также значительно большее увеличение перенапряжения водорода, превышающее сумму эффектов органической добавки и аниона галоидов, взятых в отдельности.

Для выяснения взаимного влияния адсорбции органических добавок и анионов галоидов были сняты электрокапиллярные кривые на ртути. Как видно из рис. 9, в присутствии камфары наблюдается адсорбция Br^- не только на положительной, но и на отрицательной ветви электрокапиллярной кривой, чего не наблюдается в растворе, не содержащем органических поверхностно-активных веществ, т. е. камфара и Br^- в случае поверхности ртути взаимно усиливают свою адсорбируемость.

Увеличение эффекта действия органических добавок в присутствии анионов галоидов отмечалось неоднократно и ранее рядом исследователей. Так, из коррозионной литературы известно, что действие органических ингибиторов становится более эффективным, если они применяются в сочетании с галоидными солями [12]. З. А. Иофа с сотрудниками [13] показал, что органические катионы в сочетании с анионами галоидов влияют на ход поляризационных кривых железа в серной кислоте значительно сильнее, чем те же вещества, взятые в отдельности. Увеличение снижения емкости, измеренной переменным током, в присутствии катиона тетрабутиламмония в сочетании с KBr наблюдал В. В. Лосев [14].

Было предложено объяснение увеличения адсорбции на железе органических катионов в присутствии анионов галоидов, основанное на том, что при адсорбции анионов галоидов точка нулевого заряда поверхности железа сдвигается в сторону более положительных значений [7, 10]. Поверхность при этом приобретает более отрицательный заряд, что облегчает адсорбцию на ней органических катионов.

При истолковании наших данных при помощи изложенного выше объяснения мы встретились с затруднениями. Камфара — незаряженное молекулярное соединение, поэтому для объяснения усиления ее действия в присутствии анионов галоидов пришлось предположить, что в растворе она находится в виде положительно заряженных комплексов, которые могут образовываться, например, в результате присоединения к ней протонов кислоты. Тогда действие камфары должно было бы усиливаться с ростом концентрации кислоты, чего на опыте не наблюдается. В случае анионов β -нафталинсульфоновой кислоты сдвиг в присутствии анионов галоида точки нулевого заряда железа в сторону более положительных значений должен способствовать ее десорбции и, следовательно, в противоречии с опытом, уменьшению ее действия. Усиление действия органи-

ческих молекулярных веществ и анионов под влиянием анионов галоидов наблюдал также при изучении процессов электрокристаллизации металлов А. Т. Петренко [15]. Для истолкования всех этих фактов следует предположить, что наряду с изменением заряда поверхности металла в присутствии анионов галоида происходит еще некоторая гидрофобизация поверхности, способствующая адсорбции на ней органических частиц [7].

Таким образом совместное действие органических добавок и анионов галоидов на скорость проникновения электролитического водорода в железо, выражающееся в первоначальном дополнительном увеличении скорости диффузии и последующем более глубоком ее спаде, можно связать со взаимным увеличением адсорбции органических добавок и анионов галоидов.

Выражаю глубокую благодарность акад. А. Н. Фрумкину за ценные советы при выполнении настоящей работы и обсуждении полученных результатов и И. А. Багоцкой за помощь и указания при выполнении экспериментальной части. Считаю также своим приятным долгом поблагодарить проф. З. А. Иофа за предоставление установки в МГУ и за ценные методические советы при снятии электрокапиллярных кривых.

Выводы

1. Изучалось влияние анионов галоидов и органических добавок различной природы и знака заряда, взятых как в отдельности, так и в сочетании с анионами галоидов, одновременно на перенапряжение водорода и на скорость диффузии электролитического водорода через мембраны из спектрально чистого железа при катодной поляризации в растворе 1 N H_2SO_4 .

2. Показано, что скорость диффузии в присутствии анионов галоидов проходит во времени через максимум, тогда как перенапряжение возрастает, причем эффект закономерно усиливается в ряду: Cl^- , Br^- , I^- , а также с ростом концентрации галоидов и концентрации кислоты.

3. Камфара, анион β -нафталинсульфоновой кислоты и катион тетрабутиламмония в отсутствие анионов галоидов на скорость диффузии не влияют и почти не влияют на перенапряжение водорода. Введенные в раствор совместно с анионами галоидов эти добавки, несмотря на различие их знака заряда и природы, действуют одинаково, а именно, усиливают действие анионов галоида.

4. Высказано предположение о возможном механизме действия анионов галоидов и поверхностно-активных добавок на скорость проникновения электролитического водорода в железо.

Академия наук СССР
Институт физической
химии

Поступила
17.III.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. F. Korber, H. Ploum, Z. Elektrochem., 39, 2521, 1933; A. Aten, F. Zieren, Z. Elektrochem., 49, 641, 1930; A. Aten, P. Blocker, Recueil trav. chim., 50, 943, 1931; H. Fisher, H. Heiling, Z. Elektrochem., 54, 184, 1950; M. H. Полукаров, Д. В. Алексеев, ЖРФХО, 58, 511, 1926; Z. Elektrochem., 32, 248, 1926.
2. Н. И. Кобозев и В. В. Монбланова, Ж. физ. химии, 6, 308, 1935. Л. Е. Сабинина и Л. А. Полонская, Ж. физ. химии, 6, 107, 1935;
3. З. А. Иофа и Э. И. Ляховецкая, Докл. АН СССР, 86, 577, 1952.
4. И. А. Багоцкая и А. Н. Фрумкин, Докл. АН СССР, 92, 979, 1953.
5. М. Смяловский, Б. Барановский, З. Шклярская-Смяловская, К. Скальчмовский, Г. Ангерштейн, А. Кунстеттер и др. Тр. 4-го Совещ. по электрохимии, 1958, Москва.
6. Н. И. Тугов, Канд. диссертация, Диффузия электролитического водорода через железные перегородки в щелочных растворах. Ташкент, 1954.
7. А. Н. Фрумкин, Успехи химии, 24, 933, 1955.

8. З. А. Иофа и Л. А. Медведева, Докл. АН СССР, 69, 213, 1949.
9. Я. М. Колотыркин, Докт. диссертация. Кинетика и механизм растворения металлов в кислых растворах электролитов. Москва, 1954; Я. М. Колотыркин и Н. Я. Бунэ, Ж. физ. химии, 21, 581, 1947, 29, 435, 1955; Докл. АН СССР, 100, 295, 1955; Я. М. Колотыркин и Л. А. Медведева, Ж. физ. химии, 25, 1355, 1951. Тр. Совещ. по электрохимии, Изд-во АН СССР, 369, 1953.
10. З. А. Иофа, Вестн. МГУ, 2, 175, 1956.
11. Н. А. Балашова, Z. phys. Chem., 207, 340, 1957; Ж. физ. химии, 32, 1958.
12. В. А. Кузнецов и З. А. Иофа, Ж. физ. химии, 21, 201, 1947; С. Д. Бесков, Уч. зап. каф. общ. анал. хим. МГПИ, 63, 129, 1951.
13. З. А. Иофа, Э. И. Ляховская и К. Шарифов, Докл. АН СССР, 84, 543, 1952; З. А. Иофа и Г. Б. Рождественская, Докл. АН СССР, 91, 1159, 1953.
14. В. В. Лосев, Докл. АН СССР, 88, 499, 1953.
15. А. Т. Петренко, Автореферат канд. диссертации, Новочеркасск, 1956.

THE EFFECT OF SURFACE ACTIVE SUBSTANCES ON THE RATE OF DIFFUSION OF ELECTROLYTIC HYDROGEN THROUGH IRON

A. I. Oshe (Moscow)

Summary

A study has been made of the effect of halide anions and of a number of organic addition agents of high molecular weight in combination with the former both on the hydrogen overvoltage η and on the rate of diffusion V of electrolytic hydrogen through iron membranes during cathodic polarization in 1N H_2SO_4 .

The addition of halide anions has been shown to lead to a passage of V through a maximum with time, whereas η increases. The effect grows in regular order in accordance with the series Cl^- , Br^- , I^- as well as with increasing halide and acid concentrations. Despite their belonging to different chemical species and their possessing opposite charges the organic additions intensify the halogen anion effect. A suggestion has been made as to the possible mechanism of this effect.