

ВЛИЯНИЕ ДИФФУНДИРУЮЩЕГО АТОМАРНОГО ВОДОРОДА НА ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЕ ВОДОРОДА η НА ЖЕЛЕЗЕ И НАНЕСЕННЫХ НА НЕГО ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ОСАДКАХ В РАСТВОРЕ ЩЕЛОЧИ И КИСЛОТЫ

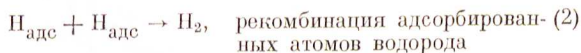
А. И. Оше и И. А. Багоцкая

Электрохимическое выделение водорода может протекать через следующие промежуточные стадии:

в кислой среде —
разряд иона водорода



Удаление адсорбированного водорода:



в щелочной среде —



В этом процессе $\text{H}_{\text{адс}}$ является промежуточным продуктом. Поэтому исследование влияния искусственного увеличения концентрации атомарного водорода на поверхности электрода на кинетику электрохимического выделения его может позволить в ряде случаев сделать вывод о механизме этой реакции.

Теоретически вопрос об исследовании механизма электролитического выделения водорода методом введения дополнительных количеств атомарного водорода на поверхность электрода был рассмотрен А. Н. Фрумкиным [1]. Им было показано, что повышение η под влиянием дополнительных количеств атомарного водорода указывает на медленный процесс удаления $\text{H}_{\text{адс}}$ по реакции рекомбинации или электрохимической десорбции, понижение η — на медленный процесс разряда и быстрое удаление по механизму электрохимической десорбции.

Ранее нами было исследовано влияние атомарного водорода на кинетику электрохимического выделения его на чистом железе Армко [2], на железе, отравленном ртутью и свинцом, а также на гальванических осадках цинка и олова [3], нанесенных на железо в растворе щелочи.

Источником атомарного водорода в проводимых нами исследованиях служил атомарный водород, получающийся на одной стороне железной мембраны при катодной поляризации ее в растворе электролита и диффундирующий на противоположную сторону, являющуюся исследуемым электродом. Было установлено, что влияние атомарного водорода на η на всех исследованных нами электродах в растворе щелочи зависит от поляризации электрода. При низких значениях η диффундирующий водород повышает η (чистое железо Армко и железо, отравленное свинцом и ртутью). По мере увеличения η тормозящее действие атомарного водорода на кинетику электрохимического выделения его падает и при еще больших значениях η атомарный водород ускоряет этот процесс (железо, отравленное свинцом и ртутью, и гальванические осадки олова и цинка, нанесенные на железо). В растворах кислот, содержащих ингибитор (тетрабутиламмонийсульфат в сочетании с бромистым калием) или мышьяк, мы практически не наблюдали влияния диффундирующего водорода на η на чистом железе Армко [4].

В настоящей работе нами было исследовано влияние диффундирующего водорода на η на гальванических осадках никеля и меди, нанесенных на железо, в 1N растворе NaOH и на чистом и отравленном свинцом и ртутью железе и гальванических осадках олова, никеля и меди в 1N растворе H_2SO_4 . Методика измерений оставалась прежней [3].

Экспериментальная часть

Исследование влияния диффундирующего водорода на η на гальванических осадках никеля и меди в 1N растворе NaOH. Гальванические осадки никеля и меди, толщиной 10^{-5} см, наносились на диффузионную сторону мембраны из железа Армко из ванны, не содержащих поверхностно-активных

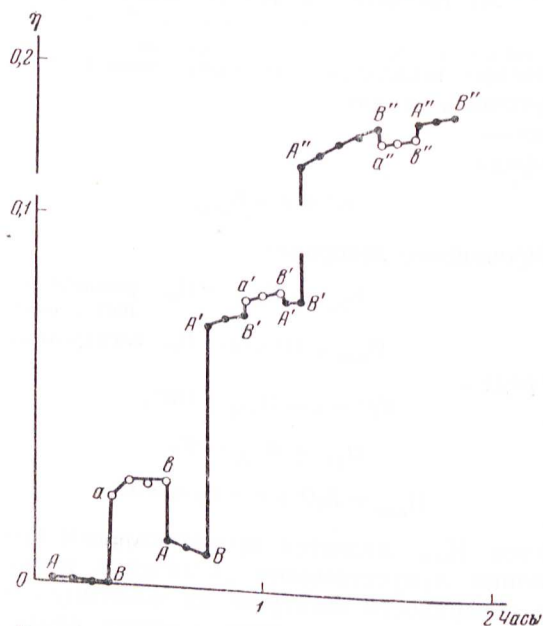


Рис. 1. Влияние диффундирующего водорода на η на гальваническом осадке никеля в 1N NaOH. $AB - i = 0, i' = 0$; $ab - i = 0, i' = 1 \cdot 10^{-3} \text{ A/cm}^2$; $A'B' - i = 8 \cdot 10^{-6} \text{ A/cm}^2, i' = 0$; $a'b' - i = 8 \cdot 10^{-6} \text{ A/cm}^2, i' = 1 \cdot 10^{-3} \text{ A/cm}^2$; $A''B'' - i = 8 \cdot 10^{-5} \text{ A/cm}^2, i' = 0$; $a''b'' - i = 8 \cdot 10^{-5} \text{ A/cm}^2, i' = 1 \cdot 10^{-3} \text{ A/cm}^2$. Здесь и далее черные точки дают значения η при отсутствии диффузии, белые — при наличии ее

веществ [5]. Так как гальванические осадки Ni и Cu прочно сцепляются с железом и удалить их механически с поляризационной стороны водород в металл было невозможно и они мешали проникновению атомарного водорода в металл с поляризационной стороны, то перед нанесением осадков поляризационную сторону мембраны мы покрывали тонким слоем парафина, который затем удалялся механически.

Данные по влиянию диффундирующего атомарного водорода на η на гальванических осадках Ni и Cu в 1N растворе NaOH приведены на рис. 1 и 2. Черными кружками обозначены значения η в отсутствие диффузии, белыми — при наличии ее. i' — скорость диффузии водорода, выраженная в электрических единицах, i — катодная поляризация диффузионной стороны. Из рис. 1 видно, что стационарный потенциал никеля, обратимому водородному электроду, сдвигается под влиянием диффундирующего водорода в отрицательную сторону. На гальваническом осадке никеля при низкой катодной поляризации η повышается

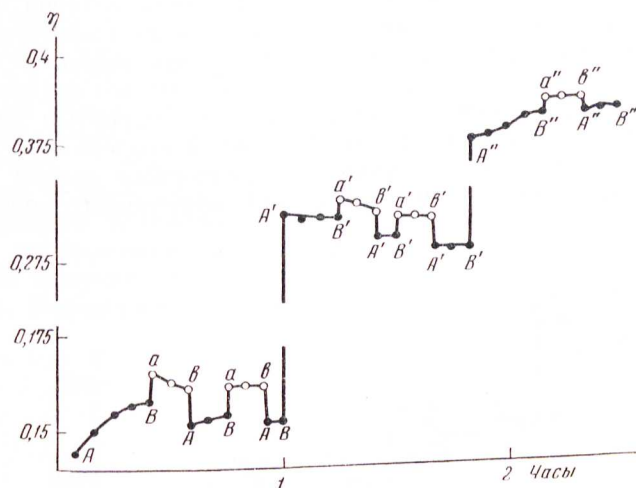


Рис. 2. Влияние диффундирующего водорода на η на гальваническом осадке меди в 1N NaOH. $AB - i = 8 \cdot 10^{-5} \text{ A/cm}^2$, $i' = 0$; $ab - i = 8 \cdot 10^{-5} \text{ A/cm}^2$, $i' = 8 \cdot 10^{-3} \text{ A/cm}^2$; $A'B' - i = 8 \cdot 10^{-4} \text{ A/cm}^2$, $i' = 0$; $a'b' - i = 8 \cdot 10^{-4} \text{ A/cm}^2$, $i' = 8 \cdot 10^{-3} \text{ A/cm}^2$; $A''B'' - i = 3,2 \cdot 10^{-3} \text{ A/cm}^2$, $i' = 0$; $a''b'' - i = 3,2 \cdot 10^{-3} \text{ A/cm}^2$, $i' = 5 \cdot 10^{-3} \text{ A/cm}^2$

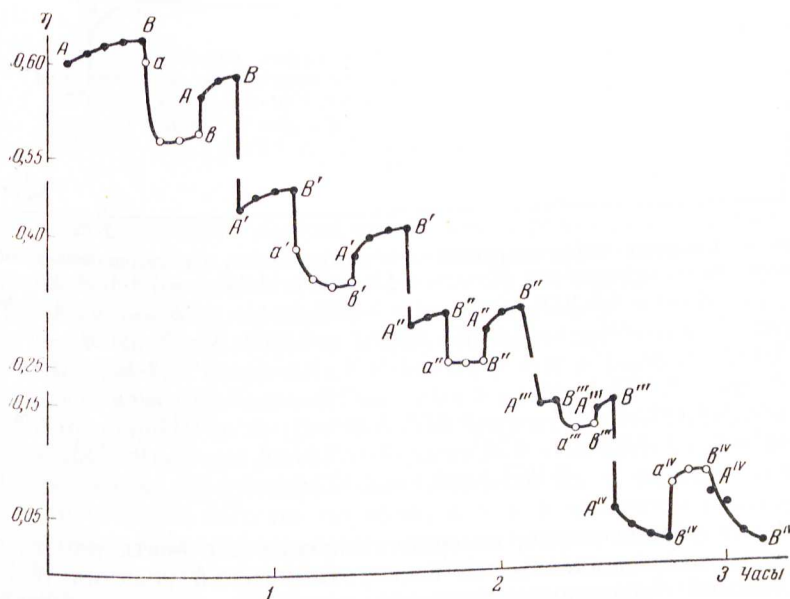


Рис. 3. Влияние диффундирующего водорода на η на гальваническом осадке никеля, отравленном ртутью, в 1N NaOH. $AB - i = 8 \cdot 10^{-4} \text{ A/cm}^2$, $i' = 0$; $ab - i = 8 \cdot 10^{-4} \text{ A/cm}^2$, $i' = 1,6 \cdot 10^{-3} \text{ A/cm}^2$; $A'B' - i = 8 \cdot 10^{-5} \text{ A/cm}^2$, $i' = 0$; $a'b' - i = 8 \cdot 10^{-5} \text{ A/cm}^2$, $i' = 1,6 \cdot 10^{-3} \text{ A/cm}^2$; $A''B'' - i = 8 \cdot 10^{-6} \text{ A/cm}^2$, $i' = 0$; $a''b'' - i = 8 \cdot 10^{-6} \text{ A/cm}^2$, $i' = 1 \cdot 10^{-4} \text{ A/cm}^2$; $A'''B''' - i = 8 \cdot 10^{-7} \text{ A/cm}^2$, $i' = 0$; $a'''b''' - i = 8 \cdot 10^{-7} \text{ A/cm}^2$, $i' = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ A/cm}^2$; $A^{IV}B^{IV} - i = 0$, $i' = 0$; $a^{IV}b^{IV} - i = 0$, $i' = 9 \cdot 10^{-4} \text{ A/cm}^2$

под влиянием диффундирующего водорода, а при высокой — понижается. На гальваническом осадке меди диффундирующий водород всегда повышал η (рис. 2). Следует заметить, что в случае гальванических осадков Ni и Cu изменения η под влиянием диффундирующего водорода хотя и малы, но вполне достоверны. Небольшое абсолютное значение эффектов диффундирующего водорода на диффузионной стороне — с другой, как это имеет место особенно в случае гальванического осадка меди, пористостью осадка, когда основная часть диффундирующего водорода реком-

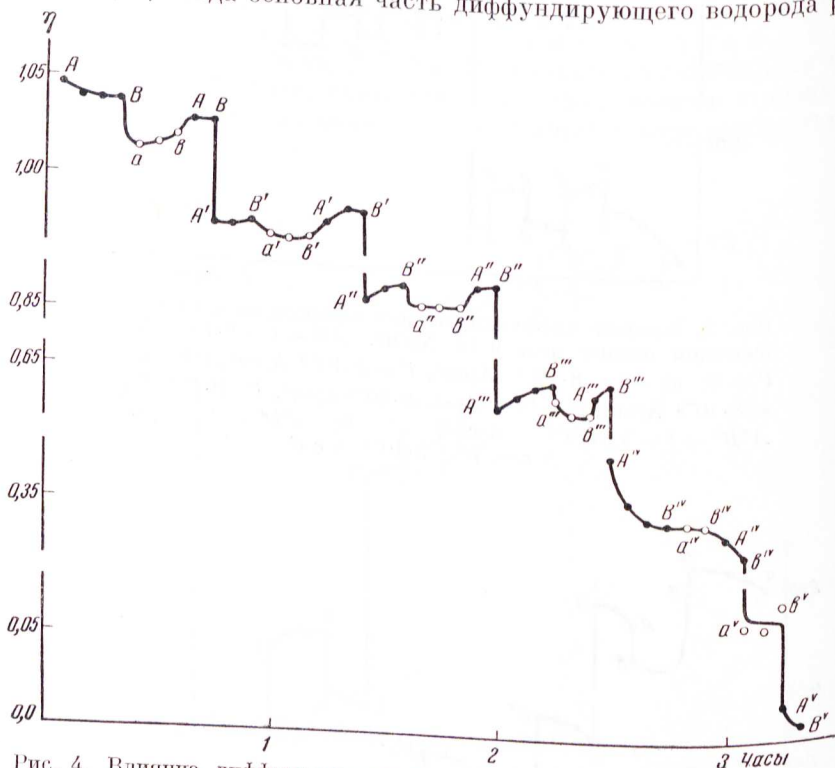


Рис. 4. Влияние диффундирующего водорода на η на гальваническом осадке меди, отравленном ртутью, в 1N NaOH. $AB - i = 4,8 \cdot 10^{-3}$ А/см², $i' = 0$; $ab - i = 4,8 \cdot 10^{-3}$ А/см², $i' = 4 \cdot 10^{-3}$ А/см²; $A'B' - i = 2,4 \cdot 10^{-3}$ А/см², $i' = 0$; $a'b' - i = 2,4 \cdot 10^{-3}$ А/см², $i' = 3 \cdot 10^{-3}$ А/см²; $A''B'' - i = 8 \cdot 10^{-4}$ А/см², $i' = 0$; $a''b'' - i = 8 \cdot 10^{-4}$ А/см², $i' = 2 \cdot 10^{-3}$ А/см²; $A'''B''' - i = 8 \cdot 10^{-5}$ А/см², $i' = 0$; $a'''b''' - i = 8 \cdot 10^{-5}$ А/см², $i' = 1 \cdot 10^{-3}$ А/см²; $A^{IV}B^{IV} - i = 8 \cdot 10^{-6}$ А/см², $i' = 0$; $a^{IV}b^{IV} - i = 8 \cdot 10^{-6}$ А/см², $i' = 1 \cdot 10^{-3}$ А/см²; $A^VB^V - i = 8 \cdot 10^{-7}$ А/см², $i' = 0$; $a^Vb^V - i = 8 \cdot 10^{-7}$ А/см², $i' = 2 \cdot 10^{-3}$ А/см².

бинирует в глубоких порах, не соприкасающихся с раствором и, следовательно, не являющихся зоной электрохимической реакции [6]. Если гальванический осадок никеля отравить ртутью катодной поляризацией в 5 N растворе NaOH, насыщенном HgO, то при $i = 8 \cdot 10^{-4}$ А/см² η на таком электроде становится на 0,250 V выше, чем на чистом гальваническом осадке никеля. Понижение η в этом случае под влиянием диффундирующего водорода увеличивается и достигает 30 mV (рис. 3). При отравлении ртутью гальванического осадка меди путем погружения пластины на короткий срок в металлическую ртуть * перенапряжение водорода при $i = 8 \cdot 10^{-4}$ А/см² возрастает на 0,5V, и диффундирующий

* Отравлять гальванический осадок меди ртутью путем катодной поляризации в 5N растворе NaOH, насыщенном HgO, мы не могли, так как амальгама меди, смоченная раствором на воздухе, очень быстро окисляется.

водород не повышает η , как это имело место в случае чистого гальванического осадка меди, а понижает его, хотя по абсолютной величине эффект остается маленьким (рис. 4).

Исследование влияния диффундирующего водорода на η в 1N растворе H_2SO_4 . На чистом железе, железе, отравленном свинцом, и на гальванических осадках олова и меди мы не обнаружили влияния диффундирующего водорода на η в 1N растворе H_2SO_4 *. Следует заметить, что после замены в атмосфере водорода кислого раствора в диффузионной ячейке щелочным мы наблюдали влияние диффундирующего водорода на η , например, на железе, отравленном свинцом, и на гальваническом осадке олова. В кислом растворе нам не удавалось получить железный электрод, достаточно сильно отравленный ртутью. Повышение η на железе при отравлении его ртутью** и

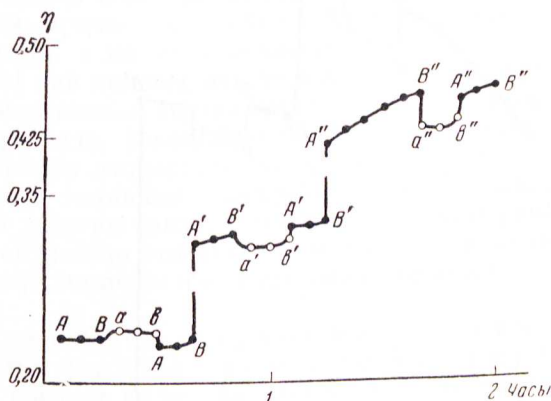


Рис. 5. Влияние диффундирующего водорода на η на гальваническом осадке никеля в 1N H_2SO_4 . AB — $i = 8 \cdot 10^{-5}$ А/см², $i' = 0$; ab — $i = 8 \cdot 10^{-5}$ А/см², $i' = 1,6 \cdot 10^{-3}$ А/см²; A'B' — $i = 8 \cdot 10^{-5}$ А/см², $i' = 0$; a'b' — $i = 8 \cdot 10^{-4}$ А/см², $i' = 5 \cdot 10^{-3}$ А/см²; A''B'' — $i = 2,8 \cdot 10^{-3}$ А/см², $i' = 0$; a''b'' — $i = 2,8 \cdot 10^{-3}$ А/см², $i' = 7 \cdot 10^{-3}$ А/см².

кислых[†] растворах было всегда ниже, чем в растворах щелочи. Однако нам все-таки удалось наблюдать влияние диффундирующего водорода на η на железе, отравленном ртутью (рис. 5). Из рисунка видно, что диффундирующий водород понижает η на таком электроде тем больше, чем выше η и чем больше скорость диффузии водорода. По абсолютной величине эти эффекты были намного меньше, чем в растворе щелочи. На гальваническом осадке никеля мы также наблюдали влияние диффундирующего водорода на η (рис. 6). При низких η диффундирующий водород повышал его, при высоких — понижал. По абсолютной величине эффекты влияния диффундирующего водорода на η на гальваническом осадке никеля были того же порядка, как и в щелочном растворе.

Полученные экспериментальные данные подтверждают, что диффундирующий атомарный водород может как повышать, так и понижать перенапряжение водорода, и что механизм электрохимического выделения водорода и соотношение между скоростями отдельных стадий этой реакции меняется с перенапряжением. Понижение перенапряжения водорода под влиянием дополнительных количеств атомарного водорода при больших значениях η , как было показано теоретически, имеет место при

* Проводить измерения на гальваническом осадке цинка в растворе кислоты мы не могли, поскольку $\varphi_{ст}$ цинка настолько отрицателен, что при поляризации электрода мы нашей методикой не могли создать достаточного потока диффундирующего водорода.

** Отравление диффузионной стороны железной мембраны и нанесение на нее гальванических осадков при проведении опытов в кислом растворе проводились таким же способом, как и при проведении опытов в щелочном растворе.

реакции замедленного разряда (1) в кислых растворах и (4) в щелочных и удалении адсорбированного водорода по механизму электрохимической десорбции (3) в кислом растворе и (5) в щелочном растворе, если константа скорости реакции десорбции превышает константу скорости разряда. Этот вывод сохраняет свою силу и в качестве критерия для сравнения скоростей первой и второй стадий. В этом случае следует исходить из соотношения токов обмена первой и второй стадий $(i_0)_I$ и $(i_0)_{II}$. Понижение η под влиянием избыточного водорода будет иметь место, если $(i_0)_I < (i_0)_{II}$. Повышение η под влиянием дополнительных количеств атомарного водорода указывает на удаление адсорбированного водорода с поверхности электрода по реакции рекомбинации (2) или на удаление

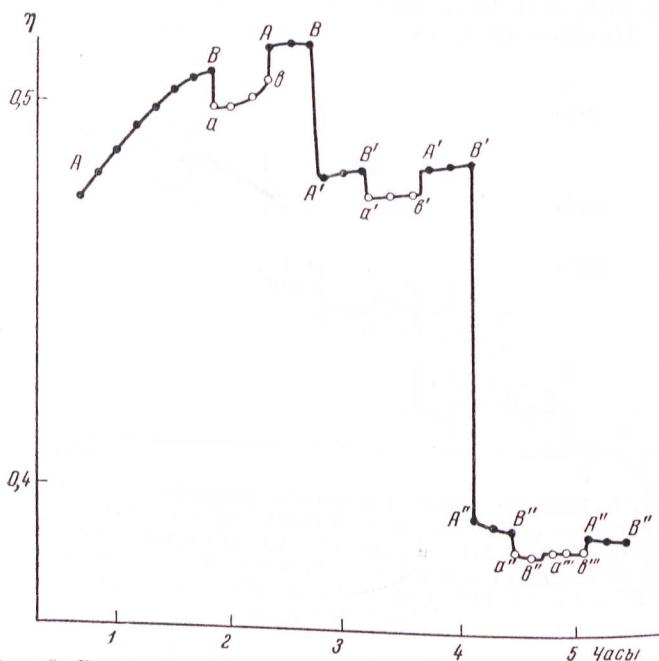


Рис. 6. Влияние диффундирующего водорода на η на железе, отравленном ртутью, в 1N H_2SO_4 . $AB - i = 1 \cdot 10^{-2}$ А/см², $i' = 0$; $ab - i = 1 \cdot 10^{-2}$ А/см², $i' = 9 \cdot 10^{-3}$ А/см², $A'B' - i = 5 \cdot 10^{-3}$ А/см², $i' = 0$; $a'b' - i = 5 \cdot 10^{-3}$ А/см², $i' = 6,5 \cdot 10^{-3}$ А/см²; $A''B'' - i = 1 \cdot 10^{-3}$ А/см², $i' = 0$; $a''b'' - i = 1 \cdot 10^{-3}$ А/см², $i' = 1,4 \cdot 10^{-3}$ А/см²; $a''b'' - i = 1 \cdot 10^{-3}$ А/см², $i' = 0,9 \cdot 10^{-3}$ А/см².

по механизму электрохимической десорбции, так что только на основании такого повышения η нельзя сделать однозначного вывода о механизме электролитического выделения водорода.

Полное отсутствие влияния диффундирующего водорода на η на чистом железе, на железе, отравленном свинцом, и на гальванических осадках олова и меди и малость эффектов на железе, отравленном ртутью, в кислых растворах, возможно, связаны с большой, по сравнению с щелочными растворами, скоростью рекомбинации атомарного водорода. Это предположение находится в согласии с данными работы [7]. В этой работе было показано, что емкость железного электрода по водороду в кислых растворах при достаточно высоких η близка к емкости двойного электрического слоя, в то время как в щелочных растворах она достигает значительной величины. Кроме того, следует иметь в виду, что из-за меньшей смачиваемости поверхности электродов в кислых растворах по сравнению со щелочными, в кислых растворах более значительная доля диффундирующего водорода

может рекомбинировать в порах, не соприкасающихся с раствором и, следовательно, не являющихся зоной электрохимической реакции [6].

Недавно в работе [8] было исследовано влияние заполнения поверхности электрода адсорбированным водородом на кинетику электрохимического выделения его на меди, серебре и ртути в кислом растворе. В этих опытах исследуемые электроды погружались в раствор при постоянном наложенном потенциале и измерялось изменение тока во времени до установления стационарного значения. При этом предполагалось, что в исходный момент времени концентрация адсорбированного водорода на поверхности электрода равнялась нулю. При прохождении тока на поверхности электродов появлялся $H_{адс}$, который в зависимости от механизма процесса по-разному влиял на ток, проходящий через электрод. Гершпер и Мел [8] пришли к заключению, что на серебре и меди удаление адсорбированного водорода происходит по механизму электрохимической десорбции, причем на серебре стадия десорбции протекает быстрее стадии разряда, а на меди медленнее.

Гершпером [9] при помощи метода потенциальных кривых была проведена полуквантитативная оценка зависимости свободной энергии активации реакций разряда, рекомбинации и электрохимической десорбции от энергии адсорбции атомарного водорода на металлах и предсказан на основании этого механизм электрохимического выделения водорода в зависимости от энергии связи. Однако как в экспериментальной, так и в теоретической работе эти авторы не уделили внимания зависимости механизма электрохимического выделения водорода от поляризации электродов.

Количественное изучение снижения перенапряжения под влиянием диффундирующего водорода. Как следует из теории, развитой А. Н. Фрумкин, в отличие от эффекта повышения η , понижение его под влиянием диффундирующего водорода однозначно указывает на то, что η на таком электроде в щелочных растворах определяется замедленным разрядом молекул воды на свободных от адсорбированного водорода участках поверхности, а удаление происходит по механизму электрохимической десорбции. Количественное изучение этого эффекта дает поэтому возможность сравнить выводы теории с экспериментом.

В качестве объекта исследования было выбрано железо, отравленное ртутью, на котором эффект снижения η достаточно велик и хорошо воспроизводим. Перед опытом мембрана из железа Армко, восстановленная в водороде, травилась в разбавленном растворе HCl , промывалась дважды перегнанной водой и отравлялась ртутью катодной поляризацией в течение 10 мин. в 5 N растворе $NaOH$, насыщенном HgO , током 10 mA/cm^2 . Для повышения точности измерений были приняты специальные меры для предотвращения изменения температуры раствора при прохождении тока с поляризационной стороны мембраны (пропускание небольших токов и т. д.), так что колебание температуры в поляризационной ячейке не превышало 0,1°.

Нами определялось влияние величины потока диффундирующего водорода i' на η при поляризации электрода током постоянной величины. На рис. 7 приведены значения η на отравленном ртутью железе, поляризуемом катодно током $8 \cdot 10^{-4}$ A/cm^2 ($\eta = 0,705V$) при соотношениях i'/i , равных 5,17; 2,47; 1,15; 0,58; 0,08. Разные потоки диффундирующего водорода достигались изменением катодной поляризации поляризационной стороны. Поскольку η на диффузионной стороне мембраны до начала диффузии и после прекращения ее не всегда совпадало по величине, вычисление передачи перенапряжения $\Delta\eta$ производилось по отношению к интерполированному значению η в отсутствие диффузии, соответствующему на графике моменту измерения передачи перенапряжения. При этом предполагалось, что в отсутствие диффузии η во времени изменяется

линейно. Экспериментальные точки на графике изображены в виде прямоугольников, половина длины сторон которых выражает среднюю абсолютную погрешность измерения i'/i и $\Delta\eta$. Из рисунка видно, что при малых значениях отношения i'/i $\Delta\eta$ растет почти линейно с i'/i , при больших отношениях i'/i рост $\Delta\eta$ замедляется и величина эта стремится к предельному значению. Увеличение $\Delta\eta$ с ростом потока диффундирующего водорода при поляризации электрода током постоянной величины находится в согласии с теорией и объясняется увеличением тока, идущего

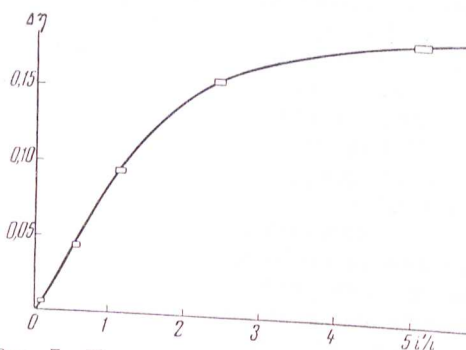


Рис. 7. Понижение переполяризации $\Delta\eta$ на отравленном ртутью железном электроде в 1N NaOH в зависимости от скорости диффузии водорода i' при постоянной катодной поляризации электрода током $i = 8 \cdot 10^{-4}$ А/см² и $\eta = 0,705$ В

на электрохимическую десорбцию, и уменьшением доли тока, идущего на разряд на свободных местах. Замедление роста $\Delta\eta$ с дальнейшим увеличением i' и наступление предела $\Delta\eta$ можно объяснить тем, что с увеличением i' начинает играть все более заметную роль ионизация $H_{адс}$, а также увеличивается доля водорода, удаляющегося по рекомбинационному механизму (скорость рекомбинации $\sim [H_{адс}]^2$, а скорость электрохимической десорбции $\sim [H_{адс}]$).

Нами также изучалась зависимость $\Delta\eta$ от i'/i на одном электроде при поляризации его различными плотностями тока, т. е. при

разных исходных значениях η . На рис. 8 приведены кривые зависимости $\Delta\eta$ от i'/i при $\eta = 0,430$ В и $i = 2 \cdot 10^{-5}$ А/см²; $\eta = 0,590$ В и $i = 2 \cdot 10^{-4}$ А/см² и $\eta = 0,730$ В и $i = 2 \cdot 10^{-3}$ А/см². Из графика видно, что ход кривых при различных η примерно одинаков, однако сами эффекты, если их сравнивать при постоянном i'/i , тем больше, чем больше η . Увеличение $\Delta\eta$ с ростом η при $i'/i = \text{const}$ также находится в согласии с теорией и может быть

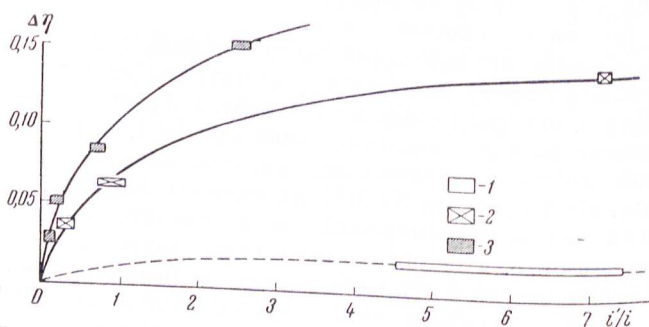


Рис. 8. Понижение переполяризации водорода $\Delta\eta$ на отравленном ртутью железном электроде в 1N NaOH в зависимости от скорости диффузии водорода i' при различных катодных поляризациях электрода. 1 — $i = 2 \cdot 10^{-5}$ А/см²; $\eta = 0,430$ В; 2 — $i = 2 \cdot 10^{-4}$ А/см², $\eta = 0,590$ В; 3 — $i = 2 \cdot 10^{-3}$ А/см², $\eta = 0,730$ В

объяснено замедлением стадии ионизации и ускорением стадии электрохимической десорбции с ростом η на электроде. Для каждого постоянного отношения i'/i согласно теории следует ожидать наступления предела роста $\Delta\eta$ с ростом η , когда η делается «большим», т. е. когда скоростью реакций, при которых образуются ионы H^+ , можно пренебречь по сравнению со скоростью реакций разряда и десорбции.

Измерить $\Delta\eta$ при высоких η в том же интервале изменения i'/i , в котором проводились измерения $\Delta\eta$ при низких η , мы не могли, так как из-за трудности измерения малых объемов диффундирующего водорода достоверные результаты можно было получить только при таких больших i'/i , создать которые при высоких перенапряжениях при помощи данной методики было невозможно. Поэтому при высоких η , $\Delta\eta$ измерялось при меньших i'/i , чем при более низких η .

Результаты измерений передачи перенапряжения $\Delta\eta$ в зависимости от i'/i при высоких значениях перенапряжения: $\eta = 0,800$ В и $i = 5 \cdot 10^{-3}$ А/см², $\eta = 0,825$ В и $i = 7 \cdot 10^{-3}$ А/см² и $\eta = 0,860$ В и $i = 1 \cdot 10^{-2}$ А/см² приведены на рис. 9. При еще более высоких η определить $\Delta\eta$ было невозможно, так как мы не могли

в этих условиях обеспечить соблюдение условия $i'/i = \text{const}$. Как видно из графика, при отношении $i'/i = 0,2$ и $\eta > 0,800$ В, $\Delta\eta$ не увеличивается с ростом η до 0,860 В. Представляло интерес сравнить наблюдаемые на опыте при высоких η значения $\Delta\eta$ с вычисленными теоретически в предположении, что разряд на свободных от адсорбированного водорода участках поверхности идет медленно, в то время как удаление адсорбированных атомов по механизму электрохимической десорбции идет беспрепятственно. В этом случае, который соответствует максимальному действию диффундирующего водорода на величину η , заполнение поверхности всегда остается малым, и изменением его при определении величины η из скорости разряда можно пренебречь. В отсутствие диффундирующего водорода ток разряда на свободных участках поверхности равен $i/2$. При наличии диффундирующего водорода он уменьшается на величину x , т. е. становится равным $(i/2) - x$, а ток разряда на адсорбированных атомах водорода по реакции электрохимической десорбции увеличивается на ту же величину и становится равным $(i/2) + x$. Количество молекул водорода, выделяющихся с диффузионной стороны, равно $(i + i')/2$. Так как затрата одного электрода по реакции электрохимической десорбции сопровождается образованием одной молекулы H_2 , то $(i/2) + x = (i + i')/2$, откуда $x = i'/2$. Максимальное снижение η при введении на поверхность металла диффундирующего водорода, таким образом, равняется

$$\Delta\eta = b \lg \left(\frac{(i/2) - (i'/2)}{i/2} \right) = b \lg (1 - (i'/i)).$$

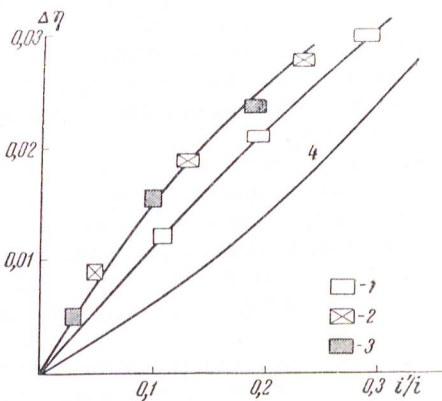


Рис. 9. Понижение перенапряжения водорода $\Delta\eta$ на отравленном ртутью железном электроде в 1N NaOH в зависимости от скорости диффузии водорода i' при различных катодных поляризациях электрода: 1 — $i = 5 \cdot 10^{-3}$ А/см², $\eta = 0,800$ В; 2 — $i = 7 \cdot 10^{-3}$ А/см², $\eta = 0,825$ В; 3 — $i = 1 \cdot 10^{-2}$ А/см², $\eta = 0,860$ В; 4 — теоретическая кривая

На рис. 9 приведена кривая зависимости $\Delta\eta$ от i'/i , вычисленная теоретически по вышеприведенному уравнению, предполагая, что весь диффундирующий водород принимает участие в процессе электрохимической десорбции. Константа b , необходимая для вычисления $\Delta\eta$, определялась в каждом опыте из наклона поляризационной кривой. Как видно из рисунка, вычисленные теоретически величины $\Delta\eta$ оказываются меньше наблюдаемых на опыте, несмотря на то, что при выводе были использованы предположения, позволившие вычислить максимальные эффекты. Этот интересный факт не нашел еще пока объяснения.

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

Выводы

1. Исследовано влияние диффундирующего атомарного водорода на η при различных катодных поляризациях на гальванических осадках никеля и меди в щелочном растворе и на чистом железе, железе, отравленном свинцом и ртутью, и на гальванических осадках олова, никеля и меди в кислом растворе.

2. Установлено изменение знака действия диффундирующего водорода на η в зависимости от η на гальваническом осадке никеля в кислом и щелочном растворе. При низких η диффундирующий водород повышал η . С увеличением поляризации электрода повышение η уменьшалось и переходило в эффект снижения η под влиянием диффундирующего водорода. На гальваническом осадке меди в щелочном растворе наблюдалось только повышение η .

3. На железе, отравленном ртутью, в растворе кислоты диффундирующий водород понижал η при исследованных нами поляризациях. Изменение η под влиянием диффундирующего водорода на железе, отравленном ртутью, в кислом растворе намного меньше, чем в щелочном.

4. Проведено количественное исследование понижения η под влиянием диффундирующего водорода на железе, отравленном ртутью, в щелочном растворе.

5. Показано, что в согласии с теорией снижение η при постоянной поляризации с увеличением потока диффундирующего водорода вначале растет, а затем стремится к пределу. С увеличением поляризации при постоянном i'/i снижение перенапряжения вначале растет, а затем приближается к пределу.

6. Наблюденные на опыте эффекты снижения перенапряжения при больших перенапряжениях больше вычисленных теоретически.

Академия наук СССР
Институт физической химии
Москва

Поступила
22.II.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Фрумкин, Ж. физ. химии, **31**, 1775, 1957.
2. И. А. Багоцкая, Докл. АН СССР, **107**, 843, 1956.
3. И. А. Багоцкая, Докл. АН СССР, **110**, 397, 1956.
4. И. А. Багоцкая, А. Н. Фрумкин, Докл. АН СССР, **92**, 979, 1953.
5. В. И. Лайнер, Н. Т. Кудрявцев, Основы гальваностегии, 1953.
6. M. Stackelberg, P. Weber, Z. Electrochem., **56**, 806, 1952.
7. В. Э. Паст, З. А. Иофа, Докл. АН СССР, **106**, 1050, 1956.
8. H. Gerischer, W. Mehl, Z. Electrochem., **59**, 1049, 1955.
9. H. Gerischer, Z. Phys. Chem., **8**, 137, 1956.

THE EFFECT OF ATOMIC HYDROGEN PASSING THROUGH A MEMBRANE ON THE HYDROGEN OVERVOLTAGE ON IRON AND ITS GALVANIC COATINGS IN ACID AND ALKALI SOLUTION

A. I. Oshe and I. A. Bagotskaya (Moscow)

Summary

The effect on the hydrogen overvoltage of atomic hydrogen passing through a thin iron membrane has been investigated for the case of pure and mercury poisoned galvanic nickel and copper deposits in acid and alkali and of mercury poisoned iron in acid solutions. It has been shown that depending upon the composition of the solution, the nature of the electrode and the η value, the diffusing hydrogen may either raise or lower η . The retarding action on the electrochemical hydrogen evolution is manifested chiefly at low, and the accelerating effect at high values of η . A quantitative study has been made of the drop in the η value under the influence of diffusing hydrogen for an iron electrode poisoned by mercury in a solution of acid or alkali, with respect to the electrode polarization and the rate of hydrogen inflow.