

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

М. Я. ФИОШИН, Л. Н. ИВАНОВА и член-корреспондент АН СССР Н. А. ИЗГАРЫШЕВ

**ИЗМЕНЕНИЕ ПОТЕНЦИАЛА ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА
НА НИКЕЛЕВОМ КАТОДЕ В ПРИСУТСТВИИ НЕКОТОРЫХ
ДОБАВОК**

Изучение электродных процессов в присутствии добавок, способных изменять значения потенциалов катода и анода, является интересным и важным теоретическим и практическим вопросом.

В промышленных условиях электролиз водных растворов довольно часто протекает в присутствии поверхностно-активных веществ, которые могут попадать в электролизер из сырья, смазки, электродов (например, графитовых) и т. д. Нередко поверхностно-активные вещества служат причиной повышения напряжения на электролизере вследствие влияния их на катодный или анодный процессы. С этим фактом столкнулись, например, А. Г. Печерская и В. В. Стендер при попытке осуществить в промышленном масштабе способ снижения потенциала выделения водорода, давший положительные результаты в лаборатории (¹). Отсутствие ожидаемого эффекта понижения потенциала выделения водорода в результате применения вольфрам-никелевого сплава авторы объяснили отравлением активных центров катода, действующего как катализатор для процесса выделения водорода, в результате адсорбции на них поверхностно-активных веществ. Широко известна роль поверхностно-активных веществ как ингибиторов коррозии, что также возбуждает интерес к изучению их влияния на процессы выделения водорода и кислорода (^{2, 3}). Среди многочисленных добавок, исследованных за последнее время, выделяется класс веществ, действие которых в кислой среде на процесс выделения водорода не удалось объяснить с точки зрения общепринятых теорий. Речь идет о соединениях, которые сами участвуют в электрохимической реакции, в результате чего наблюдается снижение потенциала выделения или перенапряжения водорода. К этому классу веществ, являющихся катализаторами процесса выделения водорода, относятся соединения, содержащие амино- (^{4, 5}) и сульфгидрильные группы (^{6, 7}), а также вещества, при диссоциации которых образуется ион аммония (например, сульфат аммония) (⁸).

Следует отметить, что механизм действия добавок, снижающих перенапряжение водорода, изучен еще очень мало и в довольно ограниченных условиях. Кроме того, выводы относительно каталитического действия некоторых органических веществ на процесс выделения водорода вызывают сомнение ввиду способности этих веществ восстанавливаться на катоде с образованием иногда целого ряда продуктов, которые также могут быть ответственными за изменение потенциала катода (⁹).

В качестве объектов исследования нами было избрано несколько веществ: анилин, *n*-толуидин, *o*-хлоранилин, дифениламин и метиламин, которые вводились в 1 *n* серную кислоту в виде сульфатов. Кроме того, в качестве добавки применялся сульфат аммония. Все добавки подвергались многократной перекристаллизации или перегонке. Химически чистая серная кислота перегонялась один раз, а вода дважды. Слой плотного

никеля осаждался на платиновую пластинку, обратная сторона которой была заплавлена стеклом, а поляризованная сторона предварительно покрыта медью. На плотное покрытие никелем в некоторых случаях наносилась никелевая губка из раствора следующего состава: $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ — 0,1 н; $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ — 20 г/л; NaCl — 10 г/л. Раствор и пространство над ним насыщались водородом.

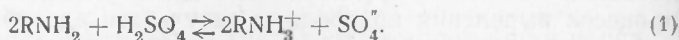
В литературе отсутствуют сведения о влиянии поверхностно-активных веществ на процесс выделения водорода в зависимости от степени неоднородности поверхности катода. Выделение водорода на губчатом свинце в присутствии поверхностно-активных добавок исследовали лишь Л. Ванюкова и Б. Кабанов⁽¹⁰⁾, однако роль степени дисперсности губки эти авторы не изучали. Нами проделано несколько опытов по измерению потенциала выделения водорода на никелевых губках, полученных при плотностях тока 5 и 30 а/дм².

Данные об изменении потенциала выделения водорода на гладком никелевом катоде в присутствии некоторых аминов приведены в табл. 1. Изменение потенциала ΔE определялось при плотности тока $5 \cdot 10^{-2}$ а/см² и содержании серноокислых солей аминов $1 \cdot 10^{-3}$ мол/л*.

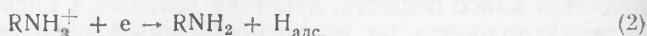
Таблица 1

Добавка	Анилин	п-Толуидин	о-Хлоранилин	Дифенил-амин	Метиламин
ΔE	—0,112	—0,104	—0,093	—0,078	—0,069

Из данных табл. 1 следует, что на гладком никеле в присутствии аминов имеет место снижение потенциала выделения водорода. Это явление может быть объяснено участием аминов в электрохимической реакции на катоде. Амины в кислом растворе образуют ионы типа $\text{R} \cdot \text{NH}^+$



Ионы RNH_3^+ разряжаются на катоде при более положительных значениях потенциала, чем H^+ . Происходит электродная реакция с образованием атомарного водорода:



Возможность протекания такой реакции на ртутном катоде была показана и другими авторами⁽⁵⁾.

Как было установлено ранее⁽⁸⁾, на ртутном катоде может происходить реакция (2) и с участием иона NH_4^+ .



Таким образом, ионы RNH_3^+ и NH_4^+ служат своеобразными переносчиками протонов.

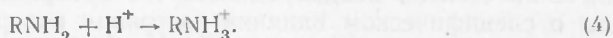
Интересны данные о зависимости потенциала выделения водорода от концентрации добавок, представленные в табл. 2.

Таким образом, с ростом концентрации добавок обнаруживается во всех случаях тенденция к изменению направления сдвига потенциала выделения водорода в сторону более отрицательных значений. Это особенно характерно проявляется при изменении концентрации метиламина и сульфата аммония. Резкий скачок потенциала происходит при изменении концентрации этих добавок с 0,1 до 1 мол/л.

* Отрицательный знак перед значением ΔE говорит о том, что потенциал в присутствии добавки сдвигается в сторону более положительных значений.

Дозавка конц., мол/л	Анилин		Метиламин			Дифениламин		Сульфат аммония				
	$1 \cdot 10^{-3}$	насыщ.	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-1}$	1,0	$1 \cdot 10^{-3}$	насыщ.	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-1}$	$5 \cdot 10^{-1}$	1,0	2,0
ΔE	-0,112	0,006	-0,062	0	0,368	-0,078	-0,060	-0,082	-0,054	-0,025	0,355	0,465

Столь резкое изменение потенциала связано, повидимому, с появлением в двойном слое свободных молекул метиламина или аммиака, образовавшихся в результате реакций (2) или (3). При низких концентрациях добавок свободные амины или NH_3 , возникающие в результате реакций (2) или (3), взаимодействуют с ионами водорода:



При высоких концентрациях добавок протекание реакции (4), повидимому, осложняется вследствие падения концентрации ионов водорода у катода. Наиболее вероятным является существование у катода нескольких адсорбционных слоев. Первый слой состоит из молекул аминов или NH_3 . Последующие слои, плотность которых увеличивается с ростом концентрации добавок, состоят из ионов RNH_3^+ или NH_4^+ . Наличие плотных ионных слоев создает затруднения для проникновения ионов водорода к катоду и, следовательно, протекания реакции (4).

Протекание реакции (2) или (3) также затруднено вследствие наличия на катоде адсорбционного слоя из RNH_2 или NH_3 . При снятии поляризационной кривой в 1 н растворе серной кислоты, содержащем 1 мол/л метиламина, по достижении плотности тока $6 \cdot 10^{-3}$ а/см² происходит почернение поверхности гладкого никелевого катода. Это явление связано с разрушением никеля под действием молекул метиламина и с последующим осаждением металла на катоде уже в виде губки. В том, что у катода возможно образование свободных молекул амина, убеждает нас и следующий опыт. Пластика, покрытая гальваническим никелем, будучи погружена в 1 н раствор серной кислоты, содержащий метиламин, не подвергается коррозии. При погружении такой же пластики в водный раствор метиламина наблюдается довольно значительное разрушение никеля. Повидимому, коррозия в этом случае происходит в результате действия молекулярного метиламина.

Остается неясным, как происходит взаимодействие метиламина с никелем, приводящее к разрушению последнего. Повидимому, здесь протекает какая-то реакция, в которой никель играет роль восстановителя. Возможно, что эта реакция связана с разложением метиламина на аммиак и метан, но это предположение нуждается в проверке.

Интересно отметить, что возрастание потенциала выделения водорода находится в зависимости от силы добавляемых аминов, являющихся основаниями. Наиболее сильное основание из числа изученных добавок — метиламин (константа диссоциации $4,38 \cdot 10^{-4}$; константа диссоциации анилина $3,82 \cdot 10^{-10}$, а NH_4OH $1,79 \cdot 10^{-5}$). Соответственно величине константы диссоциации наиболее эффективно повышает потенциал выделения водорода метиламин, в гораздо меньшей степени анилин.

Отмеченная закономерность также говорит в пользу существования у поверхности катода свободных молекул добавки. Характерно, что в нашем случае не подтверждается заключение В. С. Багоцкого и И. Е. Яблоковой (8) о влиянии иона аммония на процесс выделения водорода только при $\text{pH} > 5$. Из наших данных следует, что разряд ионов аммония на никелевом катоде может происходить и при более низких значениях pH электролита.

Нами было изучено также влияние добавок на потенциал выделения водорода на губчатом никеле, полученном при плотности тока 5 и 30 а/дм². Обнаружено, что способность аминов снижать потенциал выделения водорода на гладком никеле в большинстве случаев не проявляется на губчатом металле, даже при низких концентрациях добавок. Исключение составляет лишь анилин, в присутствии которого наблюдается понижение потенциала выделения водорода на губке, полученной при плотности тока 5 а/дм². На никелевой губке, осажденной при 30 а/дм², в присутствии всех изученных добавок потенциал выделения водорода несколько выше, чем без добавки. Изучение процесса выделения водорода на губчатых осадках металла в присутствии поверхностно-активных добавок является сложной задачей, при решении которой необходимо учитывать изменение условий адсорбции этих добавок, происходящее как вследствие падения потенциала катода, так и в результате резкого увеличения степени неоднородности его поверхности. Окончательные выводы о специфическом влиянии состояния поверхности катода на процесс выделения водорода в присутствии добавок могут быть сделаны в результате более глубокого изучения свойств губчатой поверхности металла и при учете природы вводимых добавок.

Характерно, что воспроизводимость результатов поляризационных измерений на губчатом катоде лучше, чем на гладком. Это ранее было уже отмечено Л. Ванюковой и Б. Кабановым для свинцовой губки (¹⁰).

Зависимость потенциала выделения водорода от логарифма плотности тока хорошо передается прямыми линиями, имеющими разные углы наклона.

Поступило
7 VII 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Г. Печерская, В. В. Стендер, ДАН, 75, № 6, 831 (1950).
- ² В. А. Кузнецов, З. А. Иофа, ЖФХ, 21, в. 2, 201 (1947). ³ С. Д. Бесков, Докторская диссертация, МХТИ, 1952.
- ⁴ Е. Knobloch, Chem. Abstr., 42, 1829 (1943).
- ⁵ А. Н. Фрумкин, Е. П. Андреева, ДАН, 90, № 3, 417 (1953).
- ⁶ R. Brdicka, Coll. Trav. Chim., 8, 356 (1936).
- ⁷ С. Г. Майрановский, М. Б. Нейман, ДАН, 87, № 5, 805 (1952).
- ⁸ В. С. Багоцкий, И. Е. Яблокова, Тр. совещ. по электрохим., 1953, стр. 64.
- ⁹ Р. Негасуменко, J. Šlender, Coll. Trav. Chim., 6, 204 (1934).
- ¹⁰ Л. Ванюкова, Б. Кабанов, ЖФХ, 14, в. 12, 1620 (1940).