

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Г. А. ЦЫГАНОВ и Н. И. ТУГОВ

**О ПЕРЕДАЧЕ ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЯ ЧЕРЕЗ МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ
ПЕРЕГОРОДКИ**

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 23 VII 1954)

В последнее время вопрос о передаче перенапряжения через металлические перегородки был вновь поднят Фишером и Хайлингом ⁽¹⁾. Согласно их наблюдениям, диффузия электролитического водорода через железные перегородки в растворах кислот сопровождается передачей перенапряжения водорода с поляризационной стороны перегородки на ее диффузионную сторону. Величина передаваемого перенапряжения при больших плотностях поляризующего тока и стимулирующих добавках к электролиту достигает 0,4 в. Значительная часть этой величины — около 0,3 в — передается быстро и обнаруживается уже первым измерением потенциала диффузионной стороны перегородки.

Фишер и Хайлинг считают, что наблюдаемое ими явление передачи перенапряжения через железные перегородки свидетельствует о замедленности реакции рекомбинации атомов водорода на поверхности железа. В своих опытах Фишер и Хайлинг видят подтверждение правильности рекомбинационной теории перенапряжения водорода.

В опытах Фишера и Хайлинга добавками, усиливающими передачу перенапряжения через железные перегородки, явились вещества, повышающие перенапряжения выделения водорода на железе. Соответственно этому Фишер и Хайлинг заключают, что веществами, стимулирующими диффузию электролитического водорода через железные перегородки, могут быть все вещества, повышающие перенапряжение выделения водорода.

Ошибочность последнего заключения была с полной очевидностью показана недавно И. А. Багоцкой и А. Н. Фрумкиным ⁽²⁾.

Нам представляется, что кроме того, ошибочно и само заключение Фишера и Хайлинга о якобы наблюдаемом ими явлении передачи перенапряжения водорода через железные перегородки.

Поскольку диффузионная сторона железных перегородок в опытах Фишера и Хайлинга непосредственно соприкасалась с раствором кислоты, то уже до начала поляризации перегородки потенциал на ее диффузионной стороне должен быть равен по величине стационарному потенциалу железа в растворе кислоты, который примерно на 0,3 в отрицательнее потенциала обратимого водородного электрода в этом же растворе ⁽³⁾, стр. 291).

При поляризации перегородки в результате процесса диффузии водорода через перегородку на поверхности диффузионной стороны перегородки появляется атомарный водород, который может затруднить реакцию разряда ионов водорода. Вследствие этого стационарный потенциал в растворе кислоты может сместиться еще несколько дальше в сторону отрицательных значений потенциала ⁽³⁾, стр. 313).

Таким образом, наблюдаемый Фишером и Хайлингом эффект передачи перенапряжения водорода через железные перегородки в растворах

кислот является, вероятно, ничем иным, как процессом установления на диффузионной стороне железных перегородок величины потенциала, соответствующей значению стационарного потенциала железа в растворе кислоты.

Естественно с этой точки зрения ожидать отсутствия эффекта «передачи» перенапряжения водорода, если наблюдать диффузию электролитического водорода через железные перегородки не в растворах кислот, а в растворах щелочей.

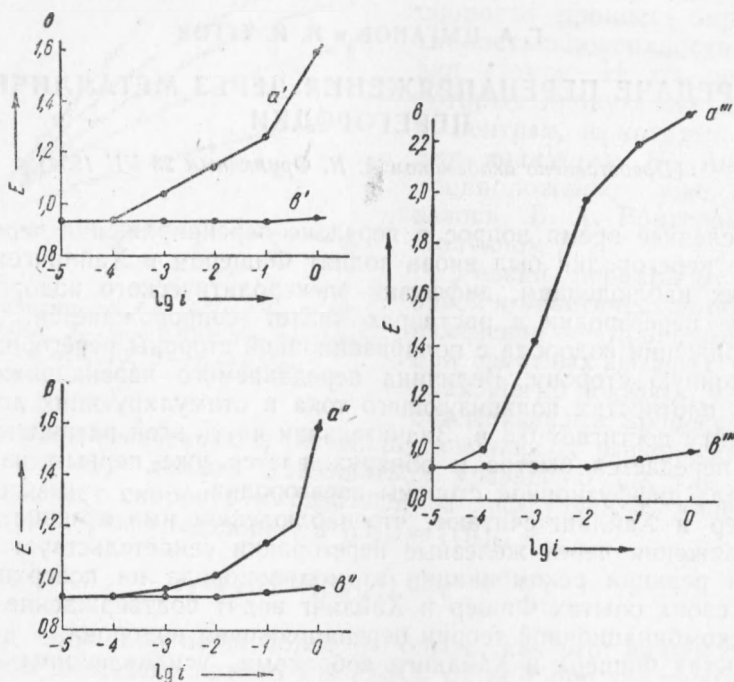


Рис. 1

Ниже излагаются результаты проведенных нами опытов по измерению потенциалов диффузионной стороны железных перегородок в концентрированных растворах едкого кали в условиях диффузии через них электролитического водорода.

Перегородки вырезались из листового армо-железа (0,13 мм). Опыты проводились в V-образной ячейке, разделенной перегородкой на две симметричные части (4). Как поляризационная, так и диффузионная части ячейки заливались раствором едкого кали концентрации 300 г/л. Температура электролита поддерживалась равной 50°. Потенциалы поляризационной и диффузионной сторон перегородки измерялись прямым компенсационным методом по отношению к окисно-ртутному электроду сравнения. На каждой плотности поляризующего тока перегородка выдерживалась в течение 5 час.

Результаты опытов представлены на рис. 1. Кривая a' показывает значения потенциала поляризационной стороны перегородки для различных плотностей поляризующего тока в чистом электролите. Аналогичные кривые a'' и a''' соответствуют случаю, когда электролит содержит небольшие количества (0,1 г/л) стимулирующей добавки пиридина (a') и иодистой ртути (a'').

Как видно из табл. 1, в присутствии стимулирующих добавок пиридина и иодистой ртути скорость диффузии электролитического водорода через перегородку значительно увеличивается (плотность поляризующего тока 0,5 а/см²).

Кривые b' , b'' и b''' рис. 1 показывают значения потенциала диффузионной стороны перегородки для различных плотностей поляризующего тока. Значения этих потенциалов во всех случаях очень мало зависят от плотности поляризующего тока и практически лежат в области потенциалов обратимого водородного электрода ($-0,930$ в).

Таким образом, эффекта «передачи» перенапряжения водорода через железные перегородки в растворах щелочей не наблюдается. Это дает дополнительные основания заключить, что Фишер и Хайлинг наблюдали не настоящий эффект передачи перенапряжения водорода через железные перегородки, а процесс установления стационарного потенциала на диффузионной стороне железных перегородок в растворах кислот.

Таблица 1

Стимулирующие добавки 0,1 г/л	Скорость диффузии водорода $\times 10^4$ см ³ /см ² мин.
—	23
Пиридин	47
Иодистая ртуть :	53

Поступило
14 VII 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. Fischer, H. Heiling, Zs. Elektrochem., 54, 184 (1950). ² И. А. Багоцкая, А. Н. Фрумкин, ДАН, 92, 979 (1953). ³ А. Н. Фрумкин, В. С. Багоцкий, З. А. Иофа, Б. Н. Кабанов, Кинетика электродных процессов, 1952. ⁴ Н. И. Тугов, Г. А. Цыганов, Докл. АН Уз.ССР, 2, 38 (1953).