

ОЧЕРК ИСТОРИИ ОТЕЧЕСТВЕННОЙ ЭЛЕКТРОХИМИИ

Член-корр. АН СССР

Н. А. Изгарышев

Возникновение электрохимии — науки, устанавливающей связь химических и электрохимических явлений, — было предсказано еще в XVIII в. словами М. В. Ломоносова: «Без химии путь к познанию электричества закрыт» (1765 г.). Развитие электрохимии в России началось в начале XIX в. Всю историю отечественной электрохимии можно разделить на два периода. К первому периоду относится весь XIX в. и начало XX в. до Великой Октябрьской социалистической революции. После этой знаменательной даты в нашей стране началась эпоха бурного роста наук и, в частности, электрохимии.

ПЕРВЫЙ ПЕРИОД (ДО ВЕЛИКОЙ ОКТЯБРЬСКОЙ СОЦИАЛИСТИЧЕСКОЙ РЕВОЛЮЦИИ)

К началу XIX в. относятся открытия профессора В. В. Петрова [1] в области электрохимии. В 1803 г. он опубликовал свои труды по сооружению мощных гальванических батарей в книге под названием «Известия о гальвано-вольтовых опытах, которые произведены профессором физики Василием Петровым, посредством огромной наипаче батареи, состоящей иногда из 4200 медных и цинковых кружков и находящейся при С.-Петербургской медико-хирургической академии». С помощью этой батареи он одним из первых провел опыты по электролизу. Батарея В. В. Петрова во много раз превосходила по мощности столб Вольта и оказалась более пригодной для прикладных целей.

Первая теория электропроводности растворов создана русским ученым Ф. Гротгусом (1785—1822 гг.) [2], жившим в тогдашней Курляндской губернии. В основе теории лежала идея о цепочечном расположении положительных и отрицательных полюсов воды, т. е. отрицательных «атомов» кислорода и положительных — водорода. При разрядке этих «полюсов» от внешних источников тока получают водород и кислород.

Профессор Московского университета Ф. Ф. Рейс в 1807 г. открыл и первый подробно описал явление электроосмоса.

Профессор Лоренц (1882 г., Москва — Петербург), изучая электропроводность солей в водных и водно-спиртовых растворах, объяснял это явление тем, что молекулы солей распадаются на более простые молекулы.

Примерно в 1839 г. в Петербурге академик Борис Семенович Якоби [3] обнаружил, что растворение цинка не обязательно происходит только в кислотах, но что он растворяется также и в растворе NH_4Cl , если при помощи проводника электричества присоединить к цинку другой металл, например медь; одновременно с растворением цинка наблюдается течение

электрического тока. Таким образом, Б. С. Якоби, по существу, открыл возможность применения цинка как отрицательного электрода в различных растворах, а также построил первый цинк — медный элемент с раствором NH_4Cl .

В том же 1839 г. Якоби опубликовал сообщение о разработанном им методе гальванопластики — получения электролизом растворов металлических копий рельефных изделий. Поскольку гальванопластика является одним из методов электролитического осаждения металлов, то Б. С. Якоби можно считать создателем и гальваностегии.

В 1868 г. появились первые статьи Д. И. Менделеева [4], посвященные его «гидратной» теории растворов. Исследуя зависимость изменений удельного веса растворов ds от изменения концентрации dp изучаемых веществ, т. е. $\left(\frac{ds}{dp}\right)$, и откладывая на оси абсцисс p , а на оси ординат $\frac{ds}{dp}$, Д. И. Менделеев нашел, что в большинстве случаев кривые имеют отчетливо выраженные точки перехода (изломы), соответствующие определенным молекулярным соотношениям растворителя и растворенного вещества.

На основании этих соотношений, Д. И. Менделеев пришел к выводу, что в растворах образуются соединения определенного состава — гидраты. Так, в водных растворах серной кислоты могут образоваться: $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$; $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 150 \text{H}_2\text{O}$.

Таким образом, Д. И. Менделеев установил, что явление растворения в воде относится к химическим процессам гидратации, что имеет большое значение для всей теории растворов и электродных процессов.

Семидесятые и восьмидесятые годы XIX в. были периодом систематического изучения упругости паров растворов, а также температур кипения и затвердевания растворов. В это время Д. П. Коноваловым были выполнены весьма важные исследования по упругости паров летучих смесей (около 1884 г.), завершившиеся созданием термодинамической теории равновесия между жидкостью и паром в случае двухкомпонентных систем. На основе этих работ была построена современная теория дистилляции; эти же работы дали основные фактические предпосылки для учения о летучести и активности.

Действительно, можно установить явную преемственность между работами Д. П. Коновалова и позднее возникшим учением о летучести, разработанным школой Дж. Льюиса.

На базе учения о летучести получило термодинамическое обоснование также и учение об активности применительно к электрохимии.

Известная классическая теория электролитической диссоциации разрабатывалась также и русскими учеными, особенно И. А. Каблуковым [5]. В 1891 г. появилась его диссертация «Современные теории растворов в связи с учением о химическом равновесии». Между прочим в этом труде И. А. Каблуков сформулировал очень ценные соображения о необходимости объединения обеих теорий: гидратной теории Менделеева и теории электролитической диссоциации. Связь между этими двумя теориями устанавливалась в том, что не только молекулы, но и ионы являются гидратированными. Эту вполне правильную концепцию развивал также В. А. Кистяковский.

В дальнейшей своей деятельности И. А. Каблуков также неоднократно возвращался к тематике, связанной с теорией электролитической диссоциации, и еще раз дал полное обстоятельное изложение ее для водных и неводных растворов в своей книге «Основные начала физической химии» (выпуск II — Электрохимия).

Из его учеников особенно много дал для развития теории электролитической диссоциации применительно к неводным растворам А. Н. Саханов (1913—1916 гг.) [6], обосновавший учение о проводящих ток комплексах.

Из других русских ученых, содействовавших развитию теории электролитической диссоциации, отметим Н. Д. Зелинского, С. Г. Крапивина [7], А. В. Сперанского, исследовавших неводные и смешанные растворы (1896 г.); П. И. Вальдена [8], русского академика, профессора в Риге; В. А. Плотнокова (1908 г.) [9], глубоко изучившего связь электрохимических свойств в неводных растворах с явлениями комплексообразования и сольватации. Н. Д. Зелинский с успехом использовал метод измерения электропроводности и определения величины константы диссоциации для изучения явлений стереоизомерии в рядах предельных органических кислот, а также для изучения циклопарафиновых кислот.

Отметим, что классическая теория растворов подверглась серьезной ревизии после того, как была обнаружена неприменимость уравнения закона разбавления Оствальда к сильным электролитам и невозможность внести поправки в этот закон с точки зрения теории электролитической диссоциации. В дополнение к основным положениям этой теории был выдвинут тезис о полной диссоциации сильных электролитов при всех разбавлениях. Возникшая в дальнейшем электролитическая теория растворов трудами многих ученых была приведена в сравнительно стройную систему и внесла ряд ценных дополнений к теории электролитической диссоциации. В частности, удалось учесть электростатические и электродинамические взаимодействия ионов как при прохождении электрического тока через растворы, так и при отсутствии тока.

Однако для растворов слабых и средних электролитов и сильно разбавленных растворов положения и выводы теории электролитической диссоциации, защищавшиеся И. А. Каблуковым и другими русскими учеными, сохранили все свое значение. Дело в том, что в разбавленных растворах средние расстояния между ионами обычно очень велики и электростатические явления либо совсем не проявляются, либо оказывают весьма малое влияние на процессы, протекающие в этих растворах. Сохранились и применяются для расчетов и основные формулы классической теории растворов. Несомненно, что для этой группы электролитов имеет место диссоциация при разбавлении. В дальнейшем развитии теории электролитической диссоциации воскрес первоначально возникший в теории растворов термин «активность», заменивший в некоторых случаях величину степени диссоциации.

С 1901 г. стали появляться в печати исследования В. А. Кистяковского [10], посвященные изучению процессов на электродах из магния, железа, алюминия и хрома, т. е. из тех металлов, на которых электродные процессы протекают наиболее сложным образом. Характерные особенности всех четырех металлов он объяснил их способностью, в зависимости от условий, быть электрохимически активными или пассивными. В свою очередь, их пассивность он обосновал образованием пассивирующих пленок, формирующихся из окислов металлов, а активирование — частичным или полным разрушением этих пленок, которым он приписывал коллоидную структуру. Большое число работ Кистяковского, посвященное пассивным пленкам, дало много ценного фактического материала. Теория пассивности, основанная на признании существования защитных пленок, в настоящее время является общепринятой.

Работы В. А. Кистяковского опровергли теорию немецкого ученого Гитторфа, считавшего, что пассивирование объясняется переходом ме-

таллов во всем своем объеме из модификации активной в модификацию пассивную; значение защитных пленок им отвергалось.

Следует также отметить, что, повидимому, первый патент на метод получения хлора электролизом был выдан русским изобретателям Н. Глухову и Ф. Ващуку в 1879 г.

В XIX же веке наши ученые внесли также большой вклад в науку, изучая электролиз органических соединений [11]. В результате ими были разработаны некоторые способы электросинтеза. Так, Н. Н. Бекетов (1869 г.) при электролизе разбавленного раствора NaHCO_3 получил на катоде муравьиную кислоту. Ряд электросинтезов был выполнен Н. А. Бунге в 1870—1892 гг. (Киев). Н. Д. Зелинский и Н. А. Шилов исследовали явления при электролизе металлических производных нитросоединений (1894 г.). А. М. Бутлерову при разработке способа получения бутилена электролизом валерьяновокислой соли удалось осуществить знаменитый синтез триметилкарбинола.

В начале XX в. С. А. Фокин выполнил ряд синтезов путем электровосстановления и электрогидрогенизации. При этом он установил, что большую роль имеет природа металлов, взятых в качестве катодов. Электровосстановлению подвергались неопределенные жирные кислоты — фумаровая, коричная, кротоновая, ангеликовая, бромпроизводные неопределенных жирных кислот, нитробензол.

Вопросы электрогалогенирования органических кислот изучались Р. Трехцинским (1906 г.), которым были выполнены синтезы хлороформа и бромформа. Изучая электролиз полиметиленакарбоновых кислот, Н. Я. Демьянов установил, что электроокисление их приводит к образованию циклических кетонов и углеводов. Л. В. Писаржевский выполнял работы по электроокислению оксикарбоновых кислот в альдегиды.

Для неорганического электросинтеза имеют большое значение работы А. А. Яковкина (1899 г.), который изучил химические процессы, происходящие на аноде при электролизе хлоридов натрия и калия. Первый завод для электролиза хлористого натрия в целях изготовления хлора, гипохлоритов, хлоратов и щелочей был пущен в Славянске в 1901 г.

В 1906 г. Н. А. Пушин опубликовал результаты своих классических работ по изучению электродных потенциалов важнейших сплавов. Эти работы имеют большое значение для теории и для прикладных целей.

В 1912 г. Н. А. Изгарышев [12], определив степени диссоциации и концентрации ряда солей, а также числа переноса в чистых (безводных) спиртовых растворах, нашел впервые, с учетом всех поправок, диффузионные потенциалы между водными и неводными растворами и нормальные потенциалы для ряда металлов в метиловом спирте и впервые достоверно показал, что они определенно отличаются от соответствующих потенциалов в водных растворах.

В 1913 г. Н. А. Изгарышев, открыв и изучив явления пассивности и коррозии некоторых металлов в ряде неводных растворов и в их смесях с водой, дал объяснение этим случаям пассивности, основываясь на теории защитной коллоидной окисной пленки.

В 1913—1914 гг. тот же автор впервые изучил методом поляризационных кривых катодные и анодные процессы при электроосаждении и электрорастворении ряда металлов (цинк, кадмий, медь, никель и др.) в таких растворителях, как метиловый и этиловый спирты, ацетон, глицерин, и в их смесях с водой. При этом было установлено, что поляризационные кривые сильно различаются для водных и различных неводных растворов. Это явление было объяснено тем, что в воде ионы металлов образуют

гидраты, а в неводных растворителях — особые сольваты, т. е. комплексы другой природы, что специфическим образом влияет на поляризационные кривые и характер металлических кристаллов, осаждающихся на катодах.

С 1910 г. начал свою научную деятельность в области электрохимии П. П. Федотьев [3], первоначально специализировавшийся в области неорганической технологии, а затем перешедший к изучению методов электрохимического получения хлора, щелочей и металлов.

Период 1912—1916 гг. ознаменовался рядом исследований по электролизу расплавленных сред. В эти годы Н. А. Пущин, М. Максименко, а затем И. Ф. Антипин провели первые в России опыты по электролитическому получению алюминия из отечественного сырья (ильменит). Работы по подысканию составов расплавов для электролитических ванн и по электролизу продолжались затем П. П. Федотьевым, В. Ильинским, Н. П. Федотьевым, а также Н. Н. Ворониным [3].

К этому же периоду относятся работы ряда учеников и сотрудников П. П. Федотьева по электрометаллургии меди (Ю. В. Баймаков) [13], по электрометаллургии железа (Н. Н. Мурач, С. Гутман) и по сплавам никеля с медью.

В 1915—1916 гг. появилась серия статей Н. А. Изгарышева под общим названием «Электрохимическая теория разрушения металлов», в которых было показано, что многие случаи коррозии, наблюдающиеся в различных металлических сооружениях и изделиях, легче всего объяснить возникновением гальванических микроэлементов и микробатарей. Тот же автор впоследствии неоднократно возвращался к изучению коррозионных явлений и к задачам борьбы с ними [12].

РАЗВИТИЕ ЭЛЕКТРОХИМИИ В СССР

После Великой Октябрьской социалистической революции как теоретическая, так и техническая электрохимия стала быстро развиваться в нашей стране, и теперь дело идет уже не об отдельных, хотя бы блестящих достижениях, но о систематической работе ряда групп и школ электрохимиков. Поэтому мы будем излагать развитие электрохимии в СССР по важнейшим разделам этой науки.

Электродные процессы при электролизе

С 1918 г. стали появляться в печати работы Н. А. Изгарышева совместно с его сотрудниками: П. С. Титовым, К. С. Пономаревой, Д. В. Степановым, С. С. Беркман по изучению катодных процессов электроосаждения металлов в присутствии коллоидов [14].

Опыты по электролизу цинковых солей показали, что коллоиды (например, желатина и гуммиарабик) сильно повышают поляризацию пропорционально их концентрации, но до некоторого ее максимума, по достижении которого наблюдается понижение поляризации цинка. На основании общих представлений о поведении растворов лиофильных коллоидов в присутствии электролитов, с учетом результатов других специально сделанных работ тех же авторов и в том числе наблюдений при помощи ультрамикроскопа и изучения вязкости, была предложена теория влияния коллоидов; в основу этой теории легло представление об образовании коллоидных комплексов между мицеллами коллоидов и адсорбированными катионами. С этой точки зрения, поляризация объяс-

няется замедлением скорости электродного процесса при разряде комплексных катионов.

Аналогичные примеры влияния коллоидов на процессы электроосаждения металлов были обнаружены и изучены при выделении меди, никеля, кадмия и водорода. Однако в дальнейшем для объяснения некоторых электродных процессов другими авторами была выдвинута теория, учитывающая как причину поляризации одну лишь десорбцию коллоидов на катодах: эта теория подтвердилась при исследовании процесса электроосаждения меди, так как в осадках были обнаружены правильно расположенные прослойки коллоидов. В работах той же группы исследователей, использовавших металлографический микроскоп, было показано, что в зависимости от природы коллоида и его концентрации изменяется и характер кристаллизации и структуры осадков.

Все это позволило установить условия осаждения высококачественных покрытий. Эти исследования, по существу, были продолжением работ Н. А. Изгарышева (1914—1915 гг.) по изучению катодных процессов при выделении металлов из неводных и смешанных растворов, для которых были найдены характерные явления поляризации и изменения катодных осадков. Из неводных жидкостей были использованы этиловый и метиловый спирты, ацетон, глицерин.

Далее Н. А. Изгарышев совместно с Х. М. Равикович [14] установил, что введение в раствор «нейтральных» солей, т. е. таких солей, которые не принимают видимого участия в электродных процессах, на самом деле влияет на ход электролиза, изменяя вид соответствующих поляризационных кривых, характеризующих течение процесса; установлено также влияние «нейтральных» солей в целом и отдельных ионов на свойства осажденных металлов и на их кристаллизацию. Этим явлениям было дано теоретическое объяснение.

В настоящее время вполне очевидно, что коллоидные молекулярно-дисперсные и ионные добавки часто имеют решающее значение для успешного проведения электрохимических и химических процессов.

Еще большее число разнообразных случаев влияния анионов и катионов на получение электролитических покрытий кадмием и цинком было изучено Н. А. Изгарышевым и Е. Я. Майоровой. Это влияние отражалось на внешнем виде осадков и на самом течении электродных процессов, отображаемом формами поляризационных кривых.

Результаты работ Н. А. Изгарышева и Е. Я. Майоровой подтвердили ранее предложенное объяснение, согласно которому влияние «посторонних» или «нейтральных» ионов заключается в действии их электрических полей на течение процесса разряда «основных» катионов (в данном случае Ni^{2+} , Cd^{2+} и Zn^{2+}). Нельзя также не учесть возможности влияния дегидратации «основных» ионов ионами «посторонними», в результате чего могут возникать новые гидратные комплексы, проявляющие несколько иные свойства при электролизе. Подобный же механизм влияния, как будет отмечено дальше, возможен и при других электрохимических процессах, протекающих в присутствии посторонних ионов.

Н. А. Изгарышев совместно с сотрудниками (1925—1930 гг.) изучили и описали ряд химических реакций, на скорость которых также влияли посторонние ионы, часто в определенной связи с размерами и зарядами этих ионов. К таким реакциям относятся процессы растворения никеля, алюминия и мрамора в кислотах.

Влияние коллоидов на электрохимические процессы было в дальнейшем подтверждено рядом других авторов; это влияние в некоторых случаях имело решающее значение для хода этих процессов, как это показали

работы, выполненные Г. С. Воздвиженским, М. А. Лошкаревым, О. А. Есиным и др. [15].

Г. С. Воздвиженский (1936 г.), изучая влияние коллоидов на электроосаждение металлов, получил результаты, аналогичные тем, которые были получены Н. А. Изгарышевым, и пришел к тем же выводам при изучении катодного осаждения никеля из сульфатов в присутствии продуктов щелочного гидролиза альбумина. Тем же автором был выполнен ряд исследований по механизму электроосаждения металлов, причем ход катодного процесса изучался при помощи ультрамикроскопа и обычными методами.

М. А. Лошкарев совместно с О. А. Есиным [16], а также с другими соавторами (1939—1947 гг.) изучал влияние коллоидов на процесс электроосаждения олова и кадмия и установил условия, при которых на электродный процесс влияют непосредственно металлоколлоидные комплексы, и условия, когда причиной поляризации служит замедленность диффузии катионов через прикатодный слой. Наряду с коллоиднодисперсными системами сильное влияние на процессы электроосаждения металлов оказывают капиллярно-активные вещества, не принадлежащие к коллоидным системам; эти вещества во многих случаях имеют решающее значение для успешного проведения электрохимических процессов. Так, Н. Т. Кудрявцев с успехом применял сульфонафталиновые кислоты для получения блестящих покрытий из никеля и цинка. В области электродных процессов электроосаждения металлов работал также Э. С. Саркисов [17].

М. А. Лошкарев, В. И. Сотникова и А. А. Крюкова (1947 г.) [18] изучали электроосаждение олова в растворах, содержащих небольшие количества нафтолов, ксиленола, тимола, дифениламина, трибензиламина. В результате авторы пришли к выводу, что поляризация при низких плотностях тока объясняется замедленной диффузией, а при больших плотностях тока — замедленностью разряда и медленной десорбцией введенных примесей с катода.

Н. А. Изгарышев совместно с Х. М. Равикович (1936 г.) показали, что при одновременном введении в раствор гуммиарабика и крезолсульфоновой кислоты можно сблизить между собой столь различные потенциалы, как потенциал никеля, меди и цинка; вследствие этого оказалось возможным их совместное осаждение [14].

В ходе изучения и разработки методов гальваностегии Н. Т. Кудрявцеву [19] удалось дать теоретические обоснования причин возникновения на катоде как прочных блестящих покрытий, так и металлических губок, т. е. форм осадков, противоположных защитным металлическим слоям. Отметим также работы по образованию губок, выполненные О. А. Кудра [20].

После работ В. А. Кистяковского по «электрокристаллизации», т. е. по изучению явлений кристаллизации при выделении металлов из раствора электролизом (1930 г.), стали появляться исследования, в которых особое внимание было обращено именно на эту последнюю стадию электролиза с выделением металлов, т. е. на «электрокристаллизацию» (термин, введенный В. А. Кистяковским). В период с 1930 г. и до последнего времени трудами К. М. Горбуновой, П. Д. Данкова, А. Т. Ваграмяна, А. Т. Самарцева, К. С. Евстропьева и их сотрудников разработано по существу новое учение о кристаллообразовании при электроосаждении металлов на основе экспериментального материала [21]. Нет сомнения, что эти теоретические работы будут иметь значение и для гидроэлектрометаллургии.

С. А. Плетеневым, а затем и А. Т. Ваграмяном [22] были изобретены приборы для автоматической записи кривых, регистрирующих ход заряжения и разрядки электродов, подвергнутых действию электрического тока при электролизе.

Из трудов С. А. Плетенева по осаждению металлов отметим электролитическое осаждение меди и цинка из хлористых солей и по электрохимическому осаждению сплавов кобальт — никель.

В дальнейших работах, выполнявшихся Н. А. Изгарышевым с сотрудниками, а также П. П. Федотьевым, Ю. М. Баймаковым, Н. П. Федотьевым и их сотрудниками, в СССР развивались три основных направления исследования электроосаждения металлов: добывающая гидроэлектрометаллургия, гальваностегия и гальванопластика. Продолжая и развивая работы, начатые совместно с Н. А. Изгарышевым по электроосаждению металлов, П. С. Титов, Н. Т. Кудрявцев и В. И. Лайнер создали свои школы электрометаллургов, имеющие большое влияние на развитие советской гидроэлектрометаллургии [19].

В направлении добывающей электрометаллургии работы шли главным образом под руководством П. С. Титова и покойного С. А. Плетенева, а в области гальваностегии — под руководством Н. Т. Кудрявцева и В. И. Лайнера (новая методика свинцевания, цинкования, никелирования, хромирования и др.). Метод электролитического получения сурьмы из сернистых руд был разработан Н. А. Изгарышевым и С. А. Плетеневым [23]. Далее в том же направлении работал С. И. Складенко [24].

Из отдельных работ по гидроэлектрометаллургии меди, цинка, никеля и других металлов и по гальванотехнике отметим ценные работы И. Г. Щербакова, О. А. Есина, М. А. Лошкарева, Р. И. Агладзе, Н. Н. Барабошкина, А. И. Левина и др., а также работы О. К. Кудра по получению рыхлых осадков и по теории вторых потенциалов при электролизе [20].

Гидрометаллургические процессы получения марганца были разработаны Р. И. Агладзе. О. А. Есин предложил общую теорию совместного осаждения катионов [25], позволившую дать уравнение для вычисления выходов по току. Н. Т. Кудрявцев, В. И. Лайнер занимались изучением вопросов, связанных с распределением электрического тока на электродах. Кроме того, отметим достижения в области электрохимического получения металлических порошков цинка, железа, свинца, никеля (Н. Т. Кудрявцев), никеля (О. К. Кудра и А. И. Левин), меди (О. А. Есин и Л. Г. Левин). В том же направлении вел работу В. П. Машовец. Ряд исследований по изучению потенциалов сплавов, возникающих в гальванических элементах, проведен Д. П. Зосимовичем [26].

С. В. Горбачев [27] провел много исследований по электролизу с выделением металлов и газов.

Особой отраслью применения анодных процессов является электрополировка. Этот метод был изобретен Е. И. Шпитальским в 1911 г., а в последние годы был разработан для ряда металлов В. И. Лайнером, который содействовал внедрению метода в практику. Благодаря его трудам, а также работам Г. С. Воздвиженского [28], также внесшего ценный вклад в эту отрасль технологии, было положено начало созданию теории электрополировки, получившей уже широкое применение в практике обработки металлических поверхностей.

С 1919 г. начались работы А. Н. Фрумкина в области электрокапиллярных явлений, теории электродных потенциалов, перенапряжения водорода и др. Об этих работах и их развитии подробно доложит А. Н. Фрумкин, создавший свою школу.

Учение об электродвижущих силах

В 1926 и 1927 г. Н. А. Изгарышевым [29] были опубликованы работы по теории возникновения электродвижущих сил в гальванических элементах. После критического разбора «осмотической» теории электродвижущих сил Нернста, господствовавшей с 1889 г., и на основе специально проведенных экспериментальных работ Н. А. Изгарышева предложена новая теория, сущность которой заключается в следующем.

Основным источником энергии гальванических элементов является энергия гидратации и сольватации ионов, а так называемая «упругость растворения», физический смысл которой был неясен, является функцией энергии гидратации и энергии отрыва электронов. При использовании ряда известных тогда величин энергий гидратации, отрыва и присоединения электронов к катионам, испарения, диссоциации и молизации водорода были теоретически вычислены величины некоторых стандартных потенциалов (по водороду). При этом имели место более или менее хорошие совпадения. Все эти вычисления показывают, что качественное основное положение «гидратной» теории возникновения электродвижущих сил и принципы расчетов верны.

Нормальные потенциалы в неводных растворах, определенные Н. А. Изгарышевым, оказались отличными от потенциалов в водных растворах. Это обстоятельство также не было предусмотрено теорией Нернста. С точки зрения гидратно-сольватной теории эти расхождения объясняются различной энергией сольватации ионов в неводных растворах, т. е. иной величиной одного из важнейших источников энергии в гальванической паре. Последующие работы японского электрохимика Макишима (1934—1935 гг.), пользовавшегося новейшими физическими данными и более точнейшим методом исследования, вполне подтвердили правильность «гидратной» теории э. д. с.

Е. Н. Гапон [30], руководствуясь гидратной теорией и исходя из тех же принципов, но пользуясь величинами энтропии, а не максимальной работы, как это делал Н. А. Изгарышев, сделал попытку определить «абсолютные» потенциалы изучаемых электродов. Однако принципиальным затруднением для расчетов такого рода является отсутствие необходимых данных о величинах потенциалов между металлом и воздухом, а также жидкостью и воздухом. Метод Н. А. Изгарышева не требует знания этих потенциалов для вычисления электродвижущих сил.

В последнее время В. А. Плесков [31] выполнил весьма серьезное исследование по определению электродных потенциалов в большом числе различных растворителей, причем составил для каждого из растворителей довольно подробные ряды напряжений металлов. При этом оказалось, что эти ряды напряжений имеют ту же последовательность, что и для водных растворов, хотя и наблюдаются некоторые отклонения.

А. И. Бродский [32] в своих работах по неводным растворам установил, что электродвижущие силы цепей, составленных из электродов в растворах солей в различных растворителях, зависят от растворимости этих солей, и дал соответствующее уравнение для вычисления потенциалов различных электродов в различных растворителях.

Успешно продолжались в Советском Союзе и работы по изучению электрохимии неводных растворов В. А. Плотноковым и учениками его школы — В. А. Избековым, Я. А. Фиалковым, О. А. Кудра и др. [33]. Особенно важны их работы по электропроводности в связи с теорией комплексообразования. Эти исследования внесли большой вклад в химию комплексных соединений.

Работы по электроокислению и электровосстановлению органических соединений

Как уже упоминалось раньше, электросинтез применялся рядом советских ученых для изготовления препаратов и с целью выяснения некоторых вопросов строения органических соединений. Примерами исследований такого рода служат работы В. С. Гулевича, В. М. Родионова и др.

Одними из первых работ по электроокислению являются работы П. П. Федотьева и В. Солнышкина (получение перборатов). С 1925 г. стали появляться и частично внедряться в производство работы С. В. Горбачева и сотр. [34]. К числу этих исследований относятся работы по электрохимической регенерации хромпика, электрохимическим методам окисления толуола в бензальдегид, бензола в хинон, по электролизу иодидов, по окислению бромидов, по электрохимическому получению солей трехвалентного марганца, являющихся хорошими окислителями. Отметим также потенциометрический метод определения иодидов путем окисления их в хлористый иод.

И. Г. Щербаков и О. А. Есин [35] изучали процесс окисления сульфата аммония в персульфат и внесли существенное дополнение в теорию процесса.

Н. А. Изгарышев с сотр. исследовали (1946—1950 гг.) некоторые процессы электросинтеза [36], параллельно изучая ход химических превращений методами химического анализа и методом получения и исследования поляризационных кривых. Таким образом, было изучено восстановление щавелевой кислоты (с И. И. Арямовой) и нитрометана (с А. А. Петровой). В последнем случае первичным актом была адсорбция радикала NO_2^+ на катоде, а затем разряд и присоединение атомов водорода. Далее, совместно с М. Г. Хачатурян было произведено сравнительное изучение электролиза хлоридов Rb, Cs, K, Na, NH_4 , Li, Ca и Mg, причем выяснилось, что скорости процессов и выходы для всех продуктов электролиза до перхлоратов включительно сильно зависят от размеров и заряда катионов. Сильное влияние катионов было обнаружено также при количественном изучении электроокисления различных сульфатов в персульфаты.

Далее, изучая электроокисление анилина на различных анодах, С. В. Горбачев и Н. Е. Хомутов (1948 г.) [34], воспользовавшись особым методом построения и анализа поляризационных кривых, пришли к выводу, что электроокисление анилина — процесс самоускоряющийся, автокаталитический и совершается по схеме реакций окислительной полимеризации.

В последнее время в печати стали появляться статьи Л. И. Антропова [37] по различным вопросам электроокисления и электровосстановления.

Применительно к явлениям электровосстановления Н. И. Кобозев (с сотрудниками: Н. И. Некрасовым, В. В. Монблановой и С. В. Кирилловой) предложил новую теорию перенапряжения. Они показали, что при построении теории перенапряжения следует учитывать энергию связи водородного атома с катодом и наличие двух видов адсорбции — катодной и естественной. В эту концепцию перенапряжения входит также представление об особой активной форме водорода.

Работы по электролизу расплавленных сред

Важнейшие работы в данном направлении были выполнены в связи с созданием промышленных предприятий, особенно по получению алюминия и магния.

Первым выдающимся результатом этой работы был пуск алюминиевых заводов, использующих энергию Волховской и Днепровской гидроэлектростанций в период 1930—1933 гг.

Главные усилия исследовательской работы были направлены на разработку методов получения достаточно чистого глинозема и криолита из отечественного сырья. Эти исследования, осуществленные А. А. Яковкиным, П. П. Федотьевым и др., привели к вполне успешным результатам.

Получение электролитического магния основывалось на работах по подбору электролитов, которые были проведены П. П. Федотьевым [3] еще в 1912—1913 гг. и продолжались вплоть до 1930 г.

Ю. В. Баймаков [38] внес большой вклад в развитие теории электролиза расплавленных электролитов, изучая движение ионов магния, калия, алюминия, натрия при прохождении электрического тока и определения их числа переноса (1938 г.). Для выполнения этих работ он использовал свою новую оригинальную методику. Примерно в это же время им были выполнены работы по электролитическому получению свинцово-бариевых сплавов по определению электродвижущих сил цепей алюминий—углерод во фторидах и хлоридах и ряд работ в области гальваностегии.

Ю. В. Баймаков, кроме того, проектировал, строил и пускал первый советский алюминиевый завод на Волхове; он же участвовал, кроме того, в ряде работ, связанных с производством алюминия и др.

Технология электролитического получения бериллия была разработана В. И. Спицыным (1930 г.) [39], а способ получения металлического лития — Н. А. Изгарышевым и С. А. Плетеневым (1931 г.) [40].

Позднее некоторые физико-химические вопросы, связанные с электролизом расплавленных сред, были изучены С. В. Карпачевым с сотр. (капиллярные свойства расплавов). Много было внесено в дело изучения электролиза расплавленных сред П. Ф. Антипиным, А. Ф. Алабышевым и др. [41].

Н. С. Титов [42] провел большое исследование зависимости равновесных потенциалов жидких бинарных металлических смесей в контакте с расплавленными солями от состава и природы компонентов и установил для этих систем ряд новых закономерностей.

Многие задачи, связанные с электролизом хлоридов, с производством анодов и диафрагм, были разрешены В. В. Стендером [43] (принадлежащим к школе П. П. Федотьева) с его сотрудниками, а также П. И. Соколовым и др.

Нам остается еще упомянуть о том большом значении, которое имела и имеет электрохимия для теории процессов коррозии и для разработки мер борьбы с нею. После первых упомянутых выше работ, давших обоснование электрохимической теории коррозии, эта теория стала успешно развиваться, что ярко отразилось в докладах на специальной конференции, организованной ВСНХ в 1929 г.

Среди работ советских ученых в области электрохимической теории коррозии особенно следует отметить работы Г. В. Акимова, создавшего теорию многоэлектродных элементов.

Создана целая школа коррозионистов, главными представителями которой ныне являются Г. В. Акимов [44] и Н. Д. Томашов [45]. Наряду с дальнейшим развитием теории коррозии, под руководством Г. В. Акимова и Н. Д. Томашова было выполнено большое число экспериментальных работ по изучению коррозии различных металлов и сплавов.

В заключение подведем итоги всему истекшему периоду развития электрохимии в нашей стране.

На основе работ классиков отечественной электрохимии возникла самостоятельно развившаяся мощная передовая советская электрохимия.

Благодаря развитию теории электрохимии и большому числу экспериментальных работ в СССР созданы крупные отрасли электрохимической промышленности и отдельные производства. К ним, например, относятся: гидроэлектрометаллургия, гальваностегия, гальванопластика, электро-технология хлора, щелочей, гипохлоритов, хлоратов, других окислителей, электрометаллургия алюминия, магния, натрия и другие электрохимические производства.

По решению Коммунистической партии и Советского правительства, советский народ сооружает новые сверхмощные гидроэлектростанции: Куйбышевскую и Сталинградскую, которые вместе будут давать около 20 миллиардов квт-ч электроэнергии в год. К ним присоединится также Каховская электростанция и другие.

В результате этого строительства сильно снизится стоимость электроэнергии, что позволит в свою очередь еще больше использовать электроэнергию в электрохимической и электрометаллургической промышленности. Развитие электрохимии будет способствовать нашему движению по пути к коммунизму под руководством Коммунистической партии Советского Союза.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Петров. Известия о гальвано-вольтовых опытах. 1803 г.; Москва 1936, стр. 111.
2. Ф. Гротгус. A. Chim. phys., 1, 63, 18 (1804).
3. П. П. Федотьев. Электролиз в металлургии. Л., Химтеорет. 1935.
4. Д. И. Менделеев. Исследования водных растворов по удельному весу. Избранные сочинения, т. III. Л., Госхимтехиздат, 1934.
5. И. А. Каблуков. Основные начала физической химии, вып. II, Электрохимия, изд. II, М., Госиздат, 1922.
6. А. Н. Саханов. Исследования в области электрохимии. Одесса, 1916.
7. Н. Д. Зелинский и С. Г. Крапивин. Z. phys. Chem. 21, 35 (1896).
8. P. Walden. Elektrochemie nichtwässerigen Lösungen. 1924.
9. В. А. Плотников. Исследования в области неводных растворов. Киев. 1908.
10. В. А. Кнстиковский. Электрохимические реакции и электродные потенциалы некоторых металлов. СПб., 1910; Электрохимия. Ч. I, 1912; ч. II, 1916.
11. Н. Н. Бекетов. ЖРФХО, I, 33 (1869). Н. А. Бунге. К вопросу об электролизе химических соединений. Киев, 1870; ЖРФХО, 8, 44, 326 (1876); 12, 415 (1880); 24, 252 (1892); Н. Д. Зелинский и Н. А. Шилов. ЖРФХО, 26, 608 (1894); С. А. Фокин. ЖРФХО, 26, 608 (1894); В. Трехтинский. ЖРФХО, 38, 734 (1906); Н. Я. Демьянов. ЖРФХО, 37, 314 (1905); Л. В. Писаржевский. ЖРФХО, 29, 338 (1897); Н. А. Пушкин. Потенциалы и природа металлических сплавов. СПб, 1906.
12. Н. А. Изгарышев. Исследования в области электродных процессов. М., 1914; ЖРФХО (1915); Вестник прикладной химии и хим. технологии. №№ 1, 2, 3, 1916; Болезни металлов и средства их сохранения. Москва, 1922 г.
13. Ю. В. Баймаков. Электролитическое рафинирование меди. Петроград, 1920.
14. Н. А. Изгарышев. Электрохимия и ее техническое применение. 1-е изд. Ленингр. химико-технол. изд-во, 1929, 2-е изд. Ленингр. химико-технол. изд-во, 1930; Электрохимия цветных и благородных металлов. Цветметиздат. 1933. Н. А. Изгарышев и Х. М. Равикович. ЖОХ, № 16 (1936).
15. Г. С. Воздвиженский. ЖФХ, 8, 473 (1936); А. И. Левин и О. А. Есин. ЖОХ, 7, 147; ЖФХ, 15, 948 (1941).
16. О. А. Есин и М. А. Лошкарёв. ЖФХ, 13, 196 (1939).
17. Э. С. Саркисов. Тр. Второй всесоюзной конференции по теоретической и прикладной электрохимии. Киев, 1949, стр. 46.

18. М. А. Лошкарёв, О. А. Есин и В. И. Сотникова. ЖОХ, 9, 1412 (1939); А. Лошкарёв, В. И. Сотникова и А. А. Крюкова. ЖФХ, 21, 219 (1947); М. А. Лошкарёв и А. А. Крюкова. ЖФХ, 23, 209 (1949); М. А. Лошкарёв, А. М. Кривцов и А. А. Крюкова. ЖФХ, 23, 222 (1949).
19. В. И. Лайнер и Н. Т. Кудрявцев. Основы гальваностегии. Т. I, 1943; т. II, 1946.
20. О. К. Кудра и Е. Б. Гитман. Тр. Второй всесоюзной конференции по теоретической и прикладной электрохимии. Киев, стр. 170; О. К. Кудра. Там же, стр. 47.
21. П. Д. Данков. Тр. Второй конференции по коррозии металлов. Т. II (1940), стр. 121; К. М. Горбунова. Там же, стр. 142; А. Г. Самарцев. Там же, стр. 133; К. М. Горбунова. Тр. Первой конференции по коррозии металлов, 1935, стр. 153.
22. А. Т. Ваграмян. Электроосаждение металлов. Изд. АН СССР, М., 1950.
23. Н. А. Изгарышев и С. А. Плетенев. Цветные металлы, № 5, 582 (1931).
24. С. И. Скляренко и Б. А. Сахаров. ЖПХ, 13, № 6 (1940); С. И. Скляренко и Я. М. Липкес. ЖПХ, 13, № 1 (1940); С. И. Скляренко, Г. Е. Лурье и Г. Е. Каплан. ЖОХ, 20, вып. 9 (1950).
25. О. А. Есин. Z. phys. Chem., 164, 87 (1933).
26. Д. П. Зосимович. Изв. Сектора физ.-хим. анализа, XIX, стр. 241.
27. С. В. Горбачев и А. В. Измайлов. ЖФХ, 25, 1384 (1951).
28. Г. С. Воздвиженский. ЖТО, 18, вып. 3 (1948).
29. Н. А. Изгарышев. ЖРФХО, 58, 1175 (1926); Z. Elektrochem., 34, 128 (1928).
30. Е. Н. Гапон. ЖФХ, 20, 1209, 941 (1946).
31. В. А. Плесков. Усп. химии, 16, 254 (1947).
32. А. И. Бродский. Z. phys. Chem., 121, 1—38 (1926).
33. В. А. Избеков, Я. А. Филков, О. К. Кудра, М. И. Усанович, И. А. Шека и др. Усп. химии, 15, вып. 4, 485—519 (1946).
34. С. В. Горбачев. ЖФХ, 24, 881 (1950); Н. Е. Хомутов и С. В. Горбачев. ЖФХ, 24, 1101 (1950).
35. И. Г. Щербаков и О. А. Есин. Z. Elektrochem. 31, 300 (1925).
36. Н. А. Изгарышев и М. Г. Хачатурян. ДАН СССР, 56, № 9 (1948); Там же, 59, № 6, 1125 (1948); Н. А. Изгарышев и И. И. Арямова. ЖОХ, 18, 337 (1948); Н. А. Изгарышев и А. А. Петрова. ЖФХ, 24, вып. 6, 745 (1950); вып. 7, 880 (1950).
37. Л. И. Антропов. ЖФХ, 25, 1496 (1951); Л. И. Антропов и Н. Т. Ваграмян. ЖФХ, 25, 409, 419 (1951).
38. Ю. В. Баймаков. Тр. Ленингр. индустр. ин-та, 1938. Раздел металлургии, № 1.
39. В. И. Спицын. Редкие металлы, № 5, 7—13 (1933); В. И. Спицын и А. Б. Коган. Там же, 16—25.
40. Н. А. Изгарышев и С. А. Плетенев. Цветные металлы (1931).
41. П. Ф. Антипин, А. Ф. Алабышев, Б. Артамонов и В. Борзаковский. Электрохимия расплавленных сред. Л.—М., ОНТИ, 1937.
42. П. С. Титов. Равновесные потенциалы жидких металлических сплавов. М., ОНТИ, 1938.
43. В. В. Стендер и сотр. Технология хлора и его производных. Л., ОНТИ, 1935.
44. Г. В. Акимов. Коррозия металлов в нейтральных средах с кислородной деполаризацией. М.—Л., ОНТИ, 1938; Г. В. Акимов. Теория и методы исследования коррозии металлов. Изд. АН СССР, 1945; Г. В. Акимов. Основы учения о коррозии и защите металлов. Металлургиздат, 1946.
45. Н. Д. Томашов. Коррозия металлов с кислородной деполаризацией. Изд. АН СССР, 1947.