

ПИСЬМО В РЕДАКЦИЮ

ОБ УЧЕБНИКЕ ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ ЭЛЕКТРОХИМИИ

Н. А. ИЗГАРЫШЕВ, С. В. ГОРБАЧЕВ, КУРС ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ ЭЛЕКТРОХИМИИ под ред. В. В. Михайлова, Госхимиздат, М.—Л., 1951*

К числу разделов науки, где работы советских ученых занимают ведущее положение и оставили позади исследования буржуазных ученых, принадлежит электрохимия. Поэтому появление объемистого (503 стр.) учебника для вузов под названием «Курс теоретической электрохимии», принадлежащего советским авторам — П. А. Изгарышеву и С. В. Горбачеву, вызвало большой интерес. Однако при ознакомлении с содержанием книги читателя постигает разочарование.

Одно из центральных мест в электрохимии занимает понятие о потенциале электрода и электродвижущих силах (э. д. с.). Для уяснения характера ошибок, допущенных в учебнике при изложении этих важнейших понятий, напомним, что величина потенциала металлического электрода E целиком определяется концентрацией его ионов c или их активностью a по общеизвестным формулам:

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln c. \quad (1)$$

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln a. \quad (2)$$

Формула (1) была выведена Нернстом при помощи ошибочных представлений о существовании упругости растворения металла; она оказалась пригодной только для идеальных разбавленных растворов; формула же (2) эквивалентна соотношению, строго термодинамически выведенному Гиббсом еще до Нернста для реальных растворов, и совпадает с формулой (1) при больших разбавлениях, когда $a = c$. Таким образом, для разбавленных растворов формулу (1) можно вывести из законов термодинамики, не пользуясь неверным методом Нернста. Поэтому сейчас формулы (1) и (2) приобрели достоверность термодинамических законов и являются краеугольным камнем современной теории э. д. с. Между тем авторы учебника вообще не приводят термодинамического вывода зависимости потенциала металла от концентрации его ионов в растворе. Формулу (1) они выводят при помощи упомянутого неверного метода Нернста (стр. 184). При таком изложении достоверность этих фундаментальных законов электрохимии, выражаемых формулами (1) и (2), оказалась зависящей от правильности или ошибочности представлений Нернста, т. е. оказалась сомнительной. В дальнейшем авторы, указав, что существуют факты, не понятные с точки зрения теории Нернста (стр. 228), предлагают усовершенствовать его формулу для E , вводя «принцип адсорбции» как дополнительный принцип в теории э. д. с.» (стр. 232). По этому «принципу» для расчета E нужно в формулу (1) вместо объемной концентрации ионов c брать их концентрацию в адсорбированном на электроде слое. Подсчитав таковую по адсорбционной формуле Фрейндлиха, авторы вместо формулы (1) получают, по их мнению, более верную формулу:

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \left(\ln K + \frac{1}{n} \ln c \right), \quad (3)$$

где K и n — опытные константы.

Все вышесказанное отчетливо показывает, как ошибочно авторы излагают этот вопрос. Они не видят, что уравнения типа (1) и (2), при правильном их применении, не только не могут разойтись с опытом, но более того, всякая формула, расходящаяся с уравнениями (1) и (2), и, в частности, выведенная ими формула (3) неизбежно будут ошибочными из-за противоречий с термодинамикой. Введение в учебник необоснованных представлений, находящихся в противоречии с прочно установленными законами термодинамики, совершенно недопустимо.

* Хотя опубликование этого письма сильно задержалось, однако актуальность его не утрачена, потому что тираж книги до сих пор не разошелся.

Отметим, кроме того, что само по себе правильное утверждение об ошибочности осмотической теории Нернста автору учебника обосновывают совершенно несостоятельными аргументами. Правильную критику этой теории, данную А. Н. Фрумкинским еще в 1919 г. на основе изучения электрокапиллярных явлений, они не приводят.

Рассмотрим изложение теории двойного электрического слоя, лежащей в основе современной теории электродных процессов. На стр. 230 приведена схема «приэлектродного слоя по Изгарьеву» (рис. 77), по которой двойной слой в сумме оказывается электрически заряженным в противоречии с законами электростатики, требующими электронеутральности двойного слоя в целом. В ходе вывода ошибочного уравнения (3) (формула 69 на стр. 232) тоже высказываются неверные представления о строении двойного слоя (стр. 231—232). Для учебника характерно, что на стр. 245—247 приводится другое описание двойного слоя, совершенно не совместимое с ошибочными рассуждениями о нем на стр. 231—232. Подобные резкие противоречия между различными изложениями одного и того же вопроса часто встречается в учебнике и способны совершенно обескуражить читателя.

Путаным и противоречивым является и ряд других высказываний о приэлектродном слое. Например на стр. 330—331 при обсуждении строения диффузного слоя изложение результатов советских работ, полностью выяснивших этот вопрос, отсутствует и заменено не имеющим никакого отношения к действительности предположением о существовании «прикатодной структурированной пленки, состоящей из нескольких чередующихся слоев ориентированных ионов и диполей воды (рис. 128)».

Перейдем к другому не менее важному разделу электрохимии — к теории растворов электролитов; изложение ее, так же как изложение теории э. д. с. и электродного потенциала, совершенно неудовлетворительно. Например на стр. 19 неправильно определяется одно из основных понятий теории растворов — осмотическое давление. На стр. 21 авторы пытаются объяснить закон Раули для понижения упругости пара растворов Δp специфическими силами взаимодействия молекул растворенного вещества с молекулами растворителя. Это объяснение противоречит самой сущности закона, который устанавливает именно независимость Δp от природы растворенных молекул, а, следовательно, и от специфических сил взаимодействия их с растворителем. Как известно, Δp определяется только числом растворенных молекул, на чем основан широко применяемый абзулюскопический метод определения молекулярных весов.

Теория сильных электролитов излагается в учебнике с устарелых позиций, так как в основу трактовки ее положено понятие об осмотическом давлении. Такой подход был типичен для физической химии прошлого века, времен Вант-Гоффа и Нернста, но давно оставлен, так как трактовка на основе осмотического давления, пригодная для предельно разбавленных растворов, крайне неудачна для реальных растворов. Построение теории растворов на основе представлений об осмотическом давлении не раз приводит авторов к серьезным ошибкам. Так, например, на стр. 112, давая определение важнейшего понятия активности a , авторы пишут совершенно неправильное уравнение для осмотического давления P_p

$$P_p = aRT, \quad (4)$$

при этом они фактически отождествляют коэффициент активности и осмотический коэффициент. В действительности же осмотический коэффициент и коэффициент активности не равны друг другу, а связаны между собой сложным соотношением. Уравнения, выведенные в учебнике для осмотического коэффициента (стр. 112, ур. 23) и коэффициента активности (стр. 124, ур. 59), грубо ошибочны. В первых двух главах при изложении теории растворов электролитов широко используется неверное и давно оставленное представление о степени диссоциации сильных электролитов, определяемой из электропроводности и осмотических эффектов. Лишь когда учащийся перейдет к третьей главе, он узнает, что усвоенные им в предыдущих главах положения ошибочны.

Научный уровень глав, посвященных гальваническим элементам и техническому электролизу, весьма низок. В главе, посвященной электролизу, не применяются современные теоретические представления о концентрационной поляризации, играющей важнейшую роль в практике электролиза. Не указано даже, что для увеличения тока, идущего через электролизер, применяется размешивание раствора. В главе «О теории технических гальванических элементов» излагается отжившая теория (стр. 241—244) о двуокиси марганца, бихромате и других, как окислителях водорода, якобы выделяющегося на положительных электродах гальванических элементов. Между тем ясно, что окислители могут, отнимая электроны от электрода, восстанавливаться непосредственно.

На стр. 243 авторы пишут, что элемент Якоби — Лекланше из-за поляризации является «...не подходящим для непрерывной работы». В настоящее время именно этот забракованный учебником элемент и применяется для непрерывной работы в радиотехнике. На стр. 242—243 в качестве технических элементов описаны элементы бихроматный и медноцинковый, давно уже не применяющиеся на практике.

Важнейший метод электрохимии — полярография — изложен тоже неудовлетворительно. Как известно, полярографический анализ основан на появлении так называемых «волн» на кривых ток — потенциал, обусловленных наличием предельных

токов. Вся теория определения концентрации вещества по высоте волны базируется на понятии о предельном токе. Авторы же учебника не только не объяснили причины появления волны, но даже не указали на существование предельных токов и таким образом исключили всякую возможность понимания существа полярографического метода.

Хотя во введении, посвященном истории электрохимии, правильно отмечается выдающееся значение работ русских ученых в развитии электрохимии в период до Великой Октябрьской революции, однако в дальнейшем изложении авторы часто пренебрегают достижениями русских и советских ученых и непомерно раздувают значение малоизвестных иностранных работ. На стр. 77 авторы пишут о теории электролитической диссоциации, что «наиболее важное и количественное выражение эта теория получила в законе разведения Оствальда». Между тем формула Оствальда вообще не является самостоятельным законом, а только частным случаем закона действующих масс и имеет лишь ограниченное применение в области слабых электролитов. На стр. 66 приводится давно утратившее всякое значение эмпирическое уравнение Рудольфи.

Перечисляя в историческом введении основоположников электрохимии органических соединений, авторы учебника на первое место поставили немецкого ученого Кольбе, которого они, непонятно почему, считают русским химиком (стр. 471).

Основное внимание в главе IX авторы уделяют подробному изложению теории Эйринга, Глессона и Лейдлера, широко пронагадировавшейся в Америке. Хотя на стр. 308 признается, что вывод уравнений этой теории «приводит к некоторой практической бесплодности полученных уравнений» и что «едва ли можно сомневаться в ошибочности такого объяснения» (основных предположений теории), по тем же меркам на стр. 305—311 и в других местах дается полный вывод и математический анализ. Между тем эта теория, как основанная на неправильных физических предположениях, неоднократно подвергалась критике на страницах советских и зарубежных журналов. В результате критики авторы этой теории вынуждены были вносить в нее существенные изменения, в частности американские авторы отказались от основного положения своей теории, согласно которому при выделении водорода в кислых растворах разряжаются молекулы воды, а не ионы водорода; в своем последнем варианте (1950) она приобрела форму, практически совпадающую с теорией, развитой советскими электрохимиками (А. Н. Фрумкин и другими) за 17 лет до этого.

Пренебрегая изложением работ советских ученых, авторы учебника подробно излагают всякие варианты теории замедленного разряда, развиваемые зарубежными электрохимиками, в том числе и не давшую решительно ничего нового «теорию Одюбера» (стр. 336—337). Пытаясь спасти принадлежащую Герасименко и Шлендику теорию перенапряжения водорода, авторы на стр. 301 вводят замену: $k = k_1 e^{1/\alpha}$, вместо $\frac{RT}{\alpha F}$, ошибочно полагая, что при этом коэффициент перед $\ln I$ станет равным $\frac{RT}{\alpha F}$, вместо

$\frac{RT}{F}$. В действительности предложенное авторами преобразование не изменяет коэффициента перед $\ln I$, т. е. уравнение попрежнему не согласуется с опытом. Упомянутая на стр. 299 о работах А. Н. Фрумкина и его школы по перенапряжению водорода, авторы учебника допускают ряд ошибок на восьми строках, которыми только и ограничивается изложение этих работ. Авторы при этом делают попытку опорочить теорию А. Н. Фрумкина при помощи ложного утверждения, что фигурирующее в уравнении Фрумкина падение потенциала за пределами прилегающего к электроду мономолекулярного слоя «при концентрациях выше 0,01 N обычно обращается в нуль». В действительности даже в 0,1 N растворе простейшего электролита эта величина равна приблизительно 0,1 V, т. е. достаточно велика, а в присутствии адсорбирующихся веществ, например ингибиторов коррозии, может и в крепких растворах достигать 0,5 V, что приводит к изменению скорости практически важных процессов в тысячи раз.

Существенным недостатком раздела, посвященного реакции выделения водорода, является также то, что в нем почти полностью отсутствует изложение опытных данных. Это приводит к тому, что утверждения авторов о преимуществах и недостатках многочисленных изложенных теорий остаются голословными. Кроме того, такой метод изложения не воспитывает в студентах стремления к вдумчивому анализу изучаемого материала. В единственной сводке числовых значений перенапряжения водорода (табл. 44, стр. 321) приведены совершенно устаревшие данные перенапряжения «начала выделения пузырьков», опубликованные Каспари еще в 1899 г., между тем как в более поздних работах советские электрохимики получили наиболее полные и надежные данные как по перенапряжению водорода, так и по выделению пузырьков газов на электродах. На стр. 327 иностранному автору Стоуту (1945 г.) приписывается приоритет в открытии перенапряжения азота, раньше сделанном советским автором В. А. Плессковым. На стр. 291 указывается, что на значение конвекционных токов для образования полярографических максимумов обратил внимание Антвейлер. Между тем сам Антвейлер в своих работах ссылается в этом отношении на работы советских ученых А. Н. Фрумкина и Б. П. Бруна. На стр. 438 теоретические представления советского ученого Б. В. Эршлера о природе пассивности изложены в извращенном

виде и без всякого основания признаны аналогичными взглядам Таммана. Важные в практическом и теоретическом отношении работы по кинетике саморастворения металлов ряда ученых, как, например, Я. М. Колотыркина, А. И. Шульца, Я. В. Дурдина, вовсе не нашли отражения в учебнике.

Форма изложения в учебнике И. А. Изгарышева и С. В. Горбачева никак не может быть признана удовлетворительной. Например на стр. 35 параграф, посвященный законам Фарадея, начинается словами: «Впервые количественные соотношения между электрической энергией и химическими превращениями, с ней связанными, были установлены Фарадеем». В действительности законы Фарадея указывают на зависимость «превращений» не от величины электрической энергии, а от количества электричества. Небрежно дано определение понятия удельная электропроводность на стр. 56. Неправильно сформулирована зависимость осмотического давления от температуры (стр. 20): из формулировки авторов вытекает, что осмотическое давление растет с температурой по экспоненциальному закону. Нормальный потенциал определяется на стр. 205, как потенциал при активности ионов, равной единице, а на стр. 209 (в том же параграфе) — как потенциал при концентрации ионов, равной единице. На стр. 33 глуминарабик и декстрина названы белковыми веществами.

Планировка материала часто носит случайный характер; имеется большое число повторений (например на стр. 88 и 101). Три четверти табл. 9 (стр. 77) повторены в виде табл. 14 (стр. 133). Во многих формулах имеются грубые опечатки (например, стр. 124, ур. 60, стр. 257, ур. 11, стр. 258, ур. 12 и др.). Смысл математических операций часто искажается. Например на стр. 92 результат вычисления потенциала ионной атмосферы в ее центре представлен как приближенный, полученный вследствие упрощения «для удобства подсчетов» и отбрасывания членов ряда. В действительности указанный результат отвечает точной математической операции — переходу к пределу при $r \rightarrow 0$. Имеется печатность в обозначениях. Так, например, на стр. 64 в первой, третьей и пятой строках через V обозначена подвижность иона, а в четвертой строке, в ходе того же вывода, V обозначает разность потенциалов. Полная путаница имеет место в вопросе о знаках потенциала и перенапряжения. В одном и том же выводе обозначение знака электродного потенциала в начале вывода противоречит обозначению в конце [ур. (5) стр. 297 и ур. (12) стр. 298].

Размеры статьи позволили привести лишь малую долю примеров, иллюстрирующих дефекты учебника. Внимательный читатель может найти такие примеры почти на каждой странице.

Как видно из изложенного выше, книга И. А. Изгарышева и С. В. Горбачева не отвечает основным требованиям, которым должен удовлетворять каждый советский учебник. Она преподносит студентам теорию электрохимии на порочных основах, дает неправильное научное объяснение вопросов практики, недостаточно отображает достижения советской науки и превозносит во многих случаях ошибочные и устаревшие зарубежные теории.

Б. Н. Кабанов и П. Д. Луковцев