

ХРОНИКА

СОВЕЩАНИЕ ПО ЭЛЕКТРОХИМИИ

В декабре 1950 г. в Москве при Отделении химических наук АН СССР состоялось 3-е Всесоюзное совещание по электрохимии, в котором приняли участие представители научных и производственных организаций нашей страны.

На прочной основе блестящих исследований корифеев русской физико-химической науки, в исключительно благоприятных условиях для научных изысканий, создаваемых заботами партии и Советского правительства выросли крупные школы советских электрохимиков, многие работы которых подверглись обсуждению на совещании.

Разнообразие объектов и методов исследований, широкий охват всех сторон изучаемых явлений, умение использовать на практике результаты теоретических изысканий — эти черты советской науки характеризуют и основной комплекс работ, доложенных и обсужденных на совещании. Они позволяют понять тот важный в истории техники факт, что создание мощнейшей электрохимической промышленности Советского Союза основывалось почти исключительно на работах отечественных ученых и инженеров.

Работа Совещания в основном группировалась в следующих направлениях:

1. Механизм электродных процессов в растворах электролитов.
2. Вопросы теории и практики электроосаждения металлов.
3. Проблема химических источников тока.
4. Вопросы электролиза в химической промышленности.

Истории отечественной электрохимии был посвящен доклад Н. А. Изгарышева. Обзор деятельности русских ученых в области химических источников тока был посвящен доклад Н. А. Бах. Ряд моментов из истории электрохимии XIX в. получил отражение и в докладе А. Н. Фрумкина.

Совещание было открыто вечером 20 декабря академиком — секретарем Отделения химических наук СССР — М. М. Дубининым, обратившим внимание на расцвет теоретической и прикладной электрохимии, происшедший со времени Великой Октябрьской Социалистической Революции. Вместе с тем М. М. Дубинин указал на то, что в связи с великими стройками коммунизма перед советскими электрохимиками возникают новые ответственные задачи, решения которых ждет вся страна.

С большим воодушевлением все присутствующие на Совещании приняли решение послать приветствие корифею науки и великому вождю народов И. В. Сталину. Слова горячей любви и преданности, содержащиеся в составленном письме, вместе с обещанием выполнить обязательства, возлагаемые на советских электрохимиков запросами социалистической промышленности и великими сталинскими стройками коммунизма, и оправдать доверие, оказываемое ученым-электрохимикам, были единодушно поддержаны всеми собравшимися.

В обширном докладе Н. А. Изгарышева, посвященном истории отечественной электрохимии, был подробно рассмотрен путь, пройденный этой наукой, от первых высказываний в этой области великого М. В. Ломоносова до настоящих дней.

Замечательные работы В. П. Петрова, впервые выделившего электролизом ряд металлов, первые теории электропроводности Ф. П. Гротгуса, его работы по электро синтезу, блестящие достижения Б. С. Якоби — основателя гальванопластики и гальваностегии — этими крупнейшими достижениями характеризовались вклады русских ученых в мировую науку XIX века.

Обстоятельно освещены были в докладе работы крупнейших деятелей русской химии конца XIX и начала XX века, которыми были заложены основы современной электрохимии — Д. И. Менделеева, Н. Н. Бекетова, А. М. Бутлерова, И. А. Каблукова, В. А. Кистяковского, Н. А. Шилова, Л. В. Писаржевского, Н. А. Изгарышева, П. П. Федотьева, В. А. Плотнокова и др.

Широкое отражение нашли в докладе работы различных электрохимических школ, получивших развитие после Великой Октябрьской Революции.

Высоко оценивая достижения советской науки в области общей теории электродных процессов, автор остановился на работах В. А. Кистяковского, связанных с явлениями пассивности электродов и электрохимической теорией коррозии, на работах Н. А. Изгарышева по гидратной теории возникновения электродвижущих сил, отмечив, что обсуждение результатов работ, проведенных А. Н. Фрумкиным и его учениками, будет сделано в докладе руководителя этой школы.

Особое внимание в докладе было уделено электрохимическим исследованиям практически важных процессов электролиза — выделения и растворения металлов, электроокисления и электровосстановления и др. (Н. А. Изгарышев, П. С. Титов, Н. Т. Кудрявцев, В. И. Лайпер, С. В. Горбачев, О. А. Есин, И. Г. Шербаков и др.).

Докладчиком была отмечена ведущая роль советской науки в области теории электрокристаллизации (работы школы В. А. Кистяковского — К. М. Горбуновой и П. Д. Данкова, А. Г. Самарцева, А. Т. Ваграмяна и др.).

По теории водородного перенапряжения в докладе были особо отмечены работы Н. И. Кобозева и его сотрудников.

Докладчик указал, что большую роль в организации борьбы с коррозией металлов сыграли работы по электрохимической теории коррозии В. А. Кистяковского, Н. А. Изгарышева и Г. В. Акимова.

Огромное влияние на развитие отечественной промышленности легких металлов оказали выдающиеся работы А. А. Яковкина, П. П. Федотьева и большой плеяды научных сотрудников, вышедших из этих школ.

В начале своего доклада по кинетике электродных процессов и явлениям на границе раздела металл — раствор, А. Н. Фрумкин обратил внимание на недостаточное использование замечательного наследия выдающихся русских ученых XIX в., непосредственно относящегося к области электрохимии; в докладе было особенно подчеркнуто значение работ Э. Х. Ленца, А. С. Савельева, Р. А. Колли и А. П. Соколова. Исследованиями В. А. Кистяковского, проведенными в начале XX в., было положено начало получившим после Великой Октябрьской Революции широкое развитие работам в области электродных процессов. Далее А. Н. Фрумкин отметил достижения в области прикладной электрохимии. В докладе отмечено особое значение работ по выяснению строения поверхности раздела металл — раствор, проведенных в Физико-химическом институте им. Л. Я. Карпова, МГУ им. М. В. Ломоносова и УФАН СССР. В этих работах были применены методы измерения емкости, кривых зарядки, смачиваемости, адсорбции, электрокапиллярных кривых и др., в использовании которых достигнуто большое совершенство.

Советскими электрохимиками были уточнены и методы исследования электрохимических процессов. Получили развитие методы исследования с использованием переменных токов различной частоты (Б. В. Эршлер) и метод изотопных индикаторов для характеристики токов обмена (В. А. Плесков и др.). Исследованию подвергся вопрос о диффузии реагирующих частиц к поверхности электрода (В. Г. Левич). Докладчик отметил также работы своих учеников, касающиеся механизма процессов при высоких плотностях тока и влияния кислотности раствора на перенапряжение (Б. Н. Кабанов, В. С. Багоцкий и др.).

А. Н. Фрумкин обсудил вопрос о природе замедленных стадий в процессе разряда водорода для электродов с высоким и низким перенапряжением. Среди работ по изучению природы самого акта разряда были отмечены работы Н. И. Кобозева и Н. И. Некрасова, указавших на роль энергии адсорбции атомов в определении величины перенапряжения, работы Н. А. Изгарышева, выявляющие роль сольватационного фактора, работы О. А. Есина, Н. Д. Соколова, М. И. Темкина. Докладчик упомянул и работы по механизму электролитического выделения и восстановления кислорода (Н. Д. Томашов, З. А. Иофа, В. И. Веселовский и др.). В докладе были подвергнуты критике работы Эйринга, Хиклинга и Сольта.

Далее докладчик остановился на проводимых его учениками работах с ртутным капельным электродом. Существенно важным следствием этой группы работ докладчик считает выяснение причин расхождения результатов, добытых при изучении электрохимических процессов при помощи ртутного капельного и покоящегося электродов, основанное прежде всего на учете особенностей гидродинамического режима заряженной жидкой поверхности.

В докладе было отмечено, что впервые вопрос о механизме действия органических добавок к раствору на течение электродного процесса был поднят у нас Н. А. Изгарышевым. В связи с этим докладчиком были отмечены работы М. А. Лошкарева, Т. А. Крюковой и других по изучению действия органических веществ на выделение металлов.

К существенным достижениям А. Н. Фрумкин относит установление того, что потенциал «нулевой точки» является величиной, зависящей от природы металла, и тесно связан с работой выхода электрона (С. В. Карпачев и др.).

Касаясь работ по электрохимии неводных растворов, докладчик указал, что в этой области, начиная с работ И. А. Каблукова, наша страна всегда занимала ведущее положение. Исследованиями электродных процессов в неводных растворах были посвящены первые работы Н. А. Изгарышева. Широкое развитие работы в области неводных растворов получили в Украинской Академии Наук (В. А. Плотников, В. А. Избеков и др.).

Далее докладчик кратко остановился на работах по электроосаждению металлов (Н. А. Изгарышева, К. М. Горбуновой, А. Т. Ваграмяна, А. Г. Самарцева, Н. Т. Кудрявцева, Г. С. Воздвиженского, М. А. Лошкарева, С. В. Горбачева).

Более подробно докладчик коснулся работ по кинетике электродных процессов, непосредственно связанных с практически важным вопросом коррозионной устойчивости металлов; указав, что кислородная теория пассивности получила в нашей стране широкое развитие благодаря работам академика В. А. Кистяковского и его

сотрудников, создавшего фильмовую теорию пассивности еще в 1910 г. Докладчик отметил работы по явлениям пассивности Г. В. Акимова с сотрудниками. Далее А. Н. Фрумкин остановился на работах своей школы по этой проблеме. Ссылаясь на работы Б. В. Эршлера, Б. Н. Кабанова и Р. Х. Бурштейн, докладчик обратил внимание на то, что типичные явления пассивности и активации при помощи ионов можно наблюдать уже при весьма слабой степени заполнения поверхности, меньшей, чем требуется для создания мономолекулярного слоя. Однако возможность присутствия на исходной поверхности металла более толстых слоев окислов или солей, их природа и строение должны учитываться в общей теории пассивности.

При характеристике коррозионного поведения металла А. Н. Фрумкин исходит из представлений о статистической независимости всех одновременно протекающих на поверхности металла (электрода) процессов, скорость которых определяется общим значением потенциала и условиями диффузии. В соответствии с этими представлениями создается возможность в случае совершенной однородности поверхности протекания и катодного и анодного процессов в одном и том же участке поверхности, в случае физически или химически неоднородных поверхностей скорость электрохимических процессов может оказаться различной в различных участках поверхности и осуществится пространственное разделение катодного и анодного процессов. Вместе с тем докладчик отметил, что характер коррозионных разрушений металлов и сплавов определяется в сильной степени характером распределения «анодных» и «катодных» зон, природе которых уделено было такое большое внимание в исследованиях, основывающихся на теории местных элементов Г. В. Акимова, Н. Д. Томашова и их сотрудников.

В заключение докладчик признал недостаточным состояние использования теории электродных процессов в решении прикладных задач, выдвигаемых народным хозяйством, отметив в качестве первоочередной задачи, необходимость применения этой теории к процессам электрохимической промышленности, электроосаждения металлов, усовершенствованию химических источников тока и защите от коррозии.

На следующих семи пленарных заседаниях были прочитаны доклады по отдельным вопросам теории и методам исследования разнообразных электрохимических процессов.

Так, на втором заседании были доложены работы по механизму процессов, обуславливающих перенапряжение на электродах при выделении водорода, восстановлении кислорода и др.

В докладах, содержащих данные по механизму восстановления кислорода В. С. Багоцкого, применявшего ртутный электрод, и А. И. Красильщикова, использовавшего твердые электроды, были сделаны заключения о том, что определяющей скоростью процесса является стадия присоединения электрона к кислородной молекуле.

В докладе П. П. Турова на основе данных о напряжении разложения кислот, нейтральных и щелочных водных растворов, а также растворов в ацетоне были высказаны представления о том, что потенциалы выделения водорода из кислотных растворов и гидроксильного иона из щелочных растворов отличны от таковых при непосредственном разложения воды; появление «вторых потенциалов» автор относит за счет разложения растворителя, а не разряда комплексных ионов, как полагал О. К. Кудра.

Третье заседание было посвящено проблемам, прямо или косвенно связанным с коррозией металлов. Совещанием было принято решение отправить приветствие академику В. А. Кистяковскому, являющемуся основоположником этого направления в нашей стране.

В докладе Г. В. Акимова была дана классификация типов коррозионных разрушений, и на примерах показано, что и в неокислительных и в окислительных средах обнаруживаются случаи как полного отсутствия влияния примесей, так и слабо и весьма сильно выраженного влияния. При обсуждении механизма влияния примесей Г. В. Акимов исходит из представлений об обязательной пространственной разобщенности зон, в которых происходят элементарные — катодные и анодные — акты коррозии. Докладчик отметил, что разделение носит динамический характер. Г. В. Акимов указал, что на основе данных, полученных при помощи метода коррозионных поляризационных диаграмм, становятся понятными случаи разнообразного влияния примесей и неоднородностей структуры на скорость коррозии. В основе этих своеобразных вариаций влияния примесей лежит представление о возможности и в случае малой начальной разности потенциалов (чистый металл) заметного протекания коррозии, виду малой поляризации, в случае же примесей, создающих неоднородность структуры, — большая исходная разность потенциалов часто сопровождается резкой поляризуемостью, снижающей скорость коррозии.

В докладе Ю. В. Баймакова и М. И. Замоторина было высказано предположение о том, что изменения в свойствах электролитического железа, происходящие при нагревании водородсодержащих осадков, обусловлены постепенным превращением устойчивого при обыкновенных температурах «твердого раствора протонов в железе» в атомарный раствор с постепенным дальнейшим распадом его. В докладе Г. С. Воздвиженского, В. А. Валеева и В. А. Дмитриева авторы выдвигают представление о решающей роли текстуры в процессе анодного растворения или окисления металла. В докладе Б. Н. Кабанова было показано, что пассивность металлов в растворах может возникать в одних случаях в результате появления на поверхности предельно тонких слоев

адсорбированного кислорода (железо, алюминий, магний), в других — как результат наличия более толстого изолирующего слоя.

По вопросу о распределении анодных и катодных участков в процессе растворения металлов в дискуссии выступил А. Н. Фрумкин, отстаивавший мнение, что пространственное разделение этих зон не вытекает необходимо из электрохимической природы процесса растворения. Согласно Л. И. Антропову, разделение анодных и катодных участков обязательно в любом электрохимическом процессе.

На четвертом пленарном заседании в пяти докладах были рассмотрены вопросы, касающиеся природы элементарных актов электрохимических процессов и теории концентрационной поляризации.

В докладе В. А. Плесскова на тему: «Исследование реакции обмена ионами между электродом и раствором методом радиоактивных индикаторов» — была отмечена возможность использования этого метода для изучения состояния потенциалопределяющих ионов (наличие комплексов, их природы и др.) в растворе, так же как и для исследования свойств адсорбционных пленок, возникающих на электроде и резко тормозящих обмен. В докладе: «Энергия активации и предэкспоненциальный фактор при электрохимическом процессе» М. И. Темкин, различая «идеальную» и «реальную» энергии активации и соответственно предэкспоненциальные множители, указывает пути определения значений «реальных» энергий активаций (не требующие знания теплового эффекта отдельного электродного процесса — величины, связанной с «абсолютным» потенциалом) и нахождения значений реального предэкспоненциального фактора. В докладе Г. П. Фаермана и Е. Д. Воейкова на основе ряда соображений и результатов опытов было высказано мнение о том, что металлы и электроннопроводящие соли (Ag_2S , CuS , HgS , CdS) могут оказывать каталитическое действие на всякую окислительно-восстановительную реакцию. Существенными при рассмотрении любой электрохимической реакции оказываются данные о процессах конвективной диффузии и обуславливаемой ими — в случае быстрого протекания остальных стадий процесса — концентрационной поляризации, приведенные в докладе В. Г. Левича.

Эта группа докладов вызвала оживленную дискуссию. Выступивший в этой дискуссии С. В. Горбачев указал, что и в его работах, а также в работах Н.-П. Жука, А. В. Измайлова, Н. Е. Хомутова и др. проводится мысль о целесообразности сближения теории электролиза с выводами химической кинетики. Однако по мнению С. В. Горбачева эту задачу нельзя ставить упрощенно, как это сделано в докладе М. И. Темкина, который уравнения теории абсолютных скоростей реакций механически прилагает к процессам электролиза. В интервале температур до 100° уравнения этой теории отклоняются от уравнения Аррениуса на величины, не доступные опытной проверке. Содержащееся в них утверждение о пропорциональности скорости процесса величине концентрации опытными данными опровергается. Линейная связь между энергией активации и потенциалом также не подтверждается. В своем ответе М. И. Темкин указал, что задача его как раз и заключалась в учете специфики электрохимических процессов при вычислении их скорости. Для рассмотренного им случая разряда иона водорода пропорциональность скорости реакции концентрации доказана на опыте; он предполагает, что она имеет место и в других случаях.

А. Н. Фрумкин обратил внимание на интересное противоречие данных В. А. Плесскова имевшимся в литературе высказываниям по вопросу о том, что при выделении металла на ртутном электроде перенапряжение ниже, чем в случае кристаллического электрода. Причина обратных соотношений по мнению А. Н. Фрумкина может заключаться в выигрыше энергии за счет образования кристаллической решетки. В дискуссии принял участие также Н. А. Изгарышев, Т. С. Филиппов, А. Т. Ваграмян, Б. Н. Никольский и др.

На пятом пленарном заседании были сосредоточены доклады, касающиеся общих вопросов электроосаждения металлов. В докладе К. М. Горбуновой и П. Д. Данкова было освещено современное состояние вопроса о теории кристаллизации и дана классификация типов электролитических осадков (от порошков до плотных покрытий), основанная на законе распределения активных мест роста по поверхности электрода, учитывающем природу металла, природу ионов в электролите и пассивирующее действие раствора.

В докладе Н. П. Балашовой и А. Т. Ваграмяна был затронут вопрос о механизме процесса осаждения металла из цианистых растворов. Изучение «кривых пассивирования» приводит авторов к заключению о том, что в цианистых растворах электрод не пассивируется.

В докладе С. В. Горбачева было показано, что выполненные им и группой его сотрудников исследования влияния температуры на электролиз дают мощный метод исследования природы процессов электролиза. Изучение влияния температуры позволяет различать случаи концентрационной, химической и «фазовой» поляризации. Тот или иной механизм поляризации определяется не только природой электродной реакции, но и концентрацией компонентов раствора и величиной поляризации. С ростом поляризации по мнению докладчика происходит плавный переход от химической к концентрационной поляризации. Энергия активации плавно, но не линейно, снижается с ростом потенциала, причем постепенно приближается к эффективной энергии активации вязкого течения раствора. Докладчик указал, что им в совместной работе

с Е. П. Старостенко был впервые обнаружен новый тип поляризации — фазовая поляризация.

В своем докладе С. В. Горбачев отметил, что теория замедленного разряда Фольмера двадцать лет назад была весьма плодотворным направлением исследования. Однако в настоящее время последователи Фольмера бесплодно пытаются всю электрохимию уложить в рамки этой теории, тогда как опытные данные во многих областях электрохимии выходят за пределы представлений этой теории. Так, по мнению С. В. Горбачева, эта теория неверно характеризует влияние концентрации электролита и лишь в редких случаях правильно выражает зависимость плотности тока от потенциала; она неверно выражает влияние температуры и не предсказывает существования фазовой поляризации.

С. В. Горбачев указал, что формальной и необоснованно претендующей на всеобщность теории замедленного разряда следует противопоставить более глубокие идеи теории Н. А. Изгарышева и выросшие на почве новых исследований и открытий теории Н. И. Кобозева, А. Г. Самарцева, К. М. Горбуновой, А. Т. Ваграмяна, Л. И. Антропова, Г. С. Воздвиженского, Г. В. Акимова, Н. Д. Томашова, Н. Т. Кудрявцева и других электрохимиков.

В докладе Н. Т. Кудрявцева на тему: «Причины образования губчатых осадков на катоде и механизм действия добавок олова и ртути в цинкатоных электролитах» на основе экспериментальных данных было развито предположение о том, что губка возникает в результате попадания на катод коллоидных частиц цинка, повидимому, отделяющихся от анода в процессе его растворения; при этом, подавляющее губкообразование действие добавок солей олова и ртути сводится к окислению этих частиц, переводящему их в раствор. По А. Л. Ротиняну, экспериментальные данные по влиянию концентрации NiSO_4 , Na_2SO_4 , NaCl , pH и температуры раствора на ход поляризационных кривых находятся в согласии с уравнением теории замедленного разряда А. Н. Фрумкина; обнаруженная ими своеобразная зависимость потенциала от pH (с максимумом) получила рассмотрение в свете предложенного Н. А. Изгарышевым механизма действия добавок коллоидов (в данном случае гидратов окиси никеля) на величину потенциала катода. Последним на этом заседании состоялся доклад Н. Е. Хомутова, в котором докладчик на основе анализа экспериментальных данных по перенапряжению водорода пришел к выводу о наличии глубокой связи между явлениями перенапряжения водорода, строением материала электрода и строением молекул воды и ионов гидроксония. Установлена вполне определенная зависимость между величинами атомных расстояний в металлах и величинами водородного, а также кислородного, перенапряжений. По мнению докладчика, объяснение этой связи может быть получено в свете теоретических воззрений на природу явлений перенапряжения, развитых Н. А. Изгарышевым и Н. И. Кобозевым, а так же при учете геометрических и энергетических особенностей переходного состояния при электролитическом выделении водорода.

Значительная часть доклада Н. Е. Хомутова была посвящена критике теории замедленного разряда. По мнению докладчика, эта теория в своей основе содержит физически неясную идею замедленности элементарного акта нейтрализации протона электроном и приводит к уравнению, не доступному для полноценной экспериментальной проверки. Предсказание этой теорией влияния pH на перенапряжение в ряде случаев не подтверждается опытом.

В дискуссии были затронуты вопросы электрокристаллизации металлов (П. Д. Дапков), вопрос о механизме образования губки (Ю. В. Баймаков), вопрос о несовершенстве существующих методов измерения перенапряжения (А. Т. Ваграмян) и др.

В весьма острой форме протекала дискуссия по докладам С. В. Горбачева и Н. Е. Хомутова. С возражениями против критических высказываний этих докладчиков, недооценивавших, по мнению выступавших, роли работ А. Н. Фрумкина и его учеников в развитии учения об электродных процессах и значения теории замедленного разряда при рассмотрении разнообразных электрохимических реакций, — выступили М. И. Темкин, В. Г. Левич, В. А. Плесков, В. Л. Хейфец, В. С. Багоцкий, Б. Н. Кабанов, А. И. Красильщиков и А. К. Лоренц.

На следующем заседании состоялись доклады, освещающие вопрос о влиянии поверхностно-активных добавок на течение электрохимических реакций: Т. А. Крюковой, В. И. Мелик-Гайказяна и А. П. Мартиросяна, исследовавших процессы на ртутном электроде, А. И. Левина изучавшего процессы выделения меди на твердом электроде и З. А. Иофа о процессах растворения или травления металлов.

В работе, доложенной Т. А. Крюковой, было показано, что не во всей области потенциалов, для которой на поверхности ртути устанавливается наличие адсорбционного слоя, обнаруживается торможение электрохимической реакции; оно наблюдается в более узком интервале потенциалов. Авторы полагают, что для этого требуется определенное строение адсорбционного слоя. Согласно А. И. Левину торможение реакции обусловлено наличием у электрода «строго ориентированного диффузного поли-слоя». З. А. Иофа рассматривал действие замедлителей (ингибиторов) при растворении железа в кислотах с точки зрения избирательной адсорбции молекул и на активных местах кристаллитов, сказывающейся в большей степени на анодной поляризации железа, чем на процессе катодного разряда ионов водорода.

Выступив в дискуссии по этим докладам, А. Н. Фрумкин охарактеризовал совре-

менное состояние вопроса о механизме действия поверхностно-активных веществ, остановившись на двух типах адсорбционных слоев: в одних случаях слой полностью экранирует поверхность, не допуская реакции разряда, в других — реакция протекает в адсорбционном слое, но с более или менее значительным торможением. Возможность торможения реакции за счет гелеобразной пленки коллоида, находящегося у катода, высказанная в докладе А. И. Левина, вызывает сомнения; такие структуры, по мнению А. Н. Фрумкина, не составляют препятствий для прохождения ионов. Причину поляризации следует искать во взаимодействии в мономолекулярных слоях.

Большое внимание было проявлено к группе докладов по вопросам электрохимического окисления и восстановления с участием как неорганических, так и органических соединений. За последние годы вновь резко возрос интерес к этой многообещающей области электрохимии.

Н. А. Изгарышев в своем докладе «Теория процессов электровосстановления и электроокисления» после исторического обзора, в основном характеризующего работы русских ученых в этой области (В. В. Петрова, Т. Гротгуса, Н. И. Бекетова, А. М. Бутлерова, Н. А. Бунге, Н. Д. Зелинского, Н. А. Шилова, Л. В. Писаржевского), остановился на современных представлениях о механизме процесса. Докладчик отметил, что наряду с более ранними представлениями об атомарном водороде, соответственно кислороду, как промежуточном агенте любого восстановления или окисления, получили развитие воззрения о непосредственном разряде или перезаряде адсорбированных на электроде полярных групп с последующей перегруппировкой атомов в другие группы или молекулы. Далее докладчик отметил, что посторонние ионы, формально не принимающие участия в процессе электролиза, оказывают существенное влияние на его ход; в этом влиянии, повидимому, находят отражение их заряд и радиус. Автор придает также значение способности посторонних ионов дегидратировать ионы, принимающие участие в процессе.

Вопросу о механизме электроокисления были посвящены доклады С. В. Горбачева и Н. И. Жука по анодному окислению хлора, Т. С. Филиппова об образовании хлоратов и Д. И. Семченко и Г. К. Ильина по окислению анионов хлора в соляной кислоте в анионы хлорной кислоты.

С большим интересом был прослушан доклад Н. Е. Хомутова и С. В. Горбачева по электроокислению анилина, приведших на основании всестороннего изучения процесса к заключению, что в этом случае приходится иметь дело с автокаталитической, протекающей по схеме полимеризации, электродной реакцией, скорость которой определяется стадией отщепления протона от окисляемых молекул.

Изучению механизма электровосстановления были посвящены доклады А. И. Шлыгина по восстановлению непредельных органических соединений на платине и М. Б. Неймана по вопросу о восстановлении непредельных альдегидов и кетонов на ртутном капельном катоде.

При обсуждении докладов внимание выступавших было сосредоточено на двух вопросах: на вопросе о получении кинетических данных для процессов, протекающих на металлических анодах, и на роли посторонних ионов в процессах электроокисления и восстановления. Все выступавшие в дискуссии — Т. С. Филиппов, С. В. Горбачев, А. Н. Фрумкин — отмечали, что выделение на электроде кислорода приводит к необратимым изменениям поверхности электрода. Эта неопределенность в состоянии поверхности и явилась причиной того, что, несмотря на многочисленность проведенных исследований, до сих пор не получено достоверных кинетических данных о процессах, сопровождающихся выделением кислорода.

Как отметил в своем выступлении Л. И. Антропов, работа А. И. Шлыгина приводит к заключению о значительной роли рекомбинационного механизма перенаряжения водорода на платине и указывает на невозможность истолкования всей совокупности опытных данных для платинового катода с позиций теории замедленного разряда. В то же время А. И. Шлыгин не учитывает значения потенциала нулевого заряда металла в процессах гидрирования органических соединений.

На одном из последних заседаний были сосредоточены доклады по теории электродного потенциала и проблемам, связанным с точками нулевых зарядов металлов. В прочитанном в начале заседания докладе Б. В. Эршлера было указано, что проблема абсолютного потенциала (скачка потенциала на границе металл/раствор) потеряла свою остроту. Вместе с тем автором было указано, что на пути вычисления абсолютных потенциалов стоят трудности, связанные с выяснением распределения зарядов в межфазовой границе. Иначе определяя абсолютный электродный потенциал, Е. А. Каневский в своем докладе утверждал возможность их термодинамического расчета, исходя из данных реальных энергий гидратации, и дал таблицу абсолютных потенциалов.

В результате обсуждения этих докладов было уточнено, что под термином «абсолютный потенциал» Е. А. Каневский не подразумевает, как это обычно делается, значение отдельного скачка потенциала на границе раздела.

Значительный интерес вызвал доклад Л. И. Антропова, в котором автор подытожил имевшиеся в литературе данные о точках нулевого заряда и, расположив в специальной диаграмме, сопоставил их с интервалом «рабочих режимов» для разных электрохимических процессов, включающих данный металл (разряд на нем водорода или протекание реакций электровосстановления органических соединений, электроосажд-

дение данного металла или процесс коррозии его). На основе того факта, что адсорбция различных поверхностно-активных веществ на металле оказывается существенной в областях потенциалов, примыкающих к точке его нулевого заряда, возникает возможность понимания их действия и выбора надлежащей добавки для желательного изменения процесса. Проведенная автором экспериментальная проверка сделанного обобщения подтвердила, что не только скорость, но и самое направление электродного процесса зависит от расположения точки нулевого заряда.

Анализ влияния точки нулевого заряда на процессы, определяющие перенапряжение водорода по свинцу, кадмии и таллии, провел в своем докладе Я. М. Колотыркин. Используемый автором метод позволил выявить, что изменение перенапряжения в различных областях поляризации описывается двумя кривыми одного и того же тафеловского типа с различными значениями коэффициента. Дополнительный экспериментальный материал, в частности, по влиянию катионов и поверхностно-активных анионов на перенапряжение водорода при различных поляризациях указывает на то, что переход от одного типа кривой к другому осуществляется вблизи точки нулевого заряда поверхности металла.

В докладе Т. И. Борисовой были приведены данные, характеризующие состояние анодно-поляризованных поверхностей Ag, Ni и Fe в щелочных и Pt в кислых растворах, полученные методом раздельного измерения емкости и омической составляющих сопротивлений электрода в условиях прохождения переменного тока. Наряду с этим Т. И. Борисова привела новые данные для точек нулевого заряда серебра и платины.

Значительный интерес электрохимиков к проблемам, разбиравшимся в докладах на этом заседании, проявился в большом количестве вопросов и развернувшейся оживленной дискуссии. П. В. Галушко в своем выступлении обратил внимание на то, что «проблема абсолютного потенциала» является проблемой философского порядка и указал на необходимость при работе над ней использовать ценнейший материал, имеющийся по этим вопросам в трудах Энгельса.

Оживленно протекало обсуждение докладов, сделанных на заседаниях секций. Всего состоялось три заседания секции электроосаждения, два заседания секции химических источников тока и одно заседание секции технического электролиза. Вопросы практики гальваностегии и электрометаллургии были затронуты лишь в четырех или пяти докладах. Среди них особо следует отметить доклады П. С. Титова и Н. Д. Лнознера, исследовавших условия скоростного получения меди из цианистых растворов, А. И. Левина о переработке никельсодержащих медных анодов и П. П. Беляева о свинцевании в щелочных растворах. Оживленное обсуждение и значительный интерес, так же как и на предыдущем совещании по электрохимии в Киеве в 1949 г., вызвал вопрос о влиянии пассивирования поверхности электрода на сцепление и равномерность осаждения, затронутый в докладах Л. И. Каданера и П. П. Беляева.

Новые данные о строении поверхности обычного и «блестящего» никеля, впервые полученные при помощи электронного микроскопа, и общие соображения об условиях формирования блестящих поверхностей на электродах были приведены в докладе К. М. Горбуновой, Т. В. Ивановской и О. С. Поповой. Вопросам электрополировки был посвящен всего лишь один доклад К. П. Баташева. В докладе Г. В. Форсблома получило отражение направление работ, руководимых В. П. Машовцом, по расчету распределения поля в электролитических ячейках. Обширный материал, полученный в результате ультрамикроскопических исследований, характеризующий условия возникновения и миграцию коллоидных частиц у катода, был приведен в докладе М. Н. Полукарова.

Уплотненная программа заседаний секций не позволяла в достаточно большом объеме развернуть обсуждение докладов, хотя целый ряд актуальных вопросов был при этом затронут, например вопрос о причинах возникновения губчатых осадков (по докладам Н. Т. Кудряпцева и В. П. Галушко), вопросы пассивации и др. К сожалению, совершенно отсутствовали доклады по новым типам защитных покрытий и сплавам.

Оживленно прошла работа секции химических источников тока. Из десяти докладов четыре доклада были посвящены исследованию условий протекания процессов на электродах и влияния режима на электродах и добавок на работу свинцового аккумулятора. В докладе А. С. Колосова обсуждался вопрос о роли железа в работе кадмий-никелевых аккумуляторов. Три доклада были посвящены процессам, протекающим на окисных электродах гальванических элементов. В докладе П. Д. Луковцева и С. А. Термерина был рассмотрен вопрос о природе процессов, протекающих на реальных окисных электродах; в докладе С. А. Гапмана и П. Д. Луковцева были освещены вопросы перенапряжений кислорода на окисноникелевом электроде; вопросам теории металл-окиснографитовых электродов был посвящен доклад В. С. Даниель-Бека.

Доклады и дискуссия на секции технического электролиза выявили значительные возможности для более широкого использования результатов и методов электрохимической кинетики для решения некоторых прикладных проблем основной химической промышленности.

На заключительном пленарном заседании состоялась дискуссия по докладам Н. А. Изгарышева и А. Н. Фрумкина. В этой оживленной дискуссии, привлеченной обширную аудиторию, оказались затронутыми вопросы и проблемы, разбиравшиеся и в других докладах. Острая борьба научных мнений и взглядов принесла бы значительно больше пользы, если бы из-за ограниченности времени, предоставленного для столь серьезной работы, не пришлось прервать дискуссию, не доведя ее до стадии взаимного

согласования различных направлений теоретического и экспериментального исследования. Ответственность за это несомненно падает на Оргкомитет, в остальном хорошо подготовивший работу Совещания. Этот недостаток явился следствием слишком перегруженной отдельными докладами программы Совещания, не оставлявшей ни на одном заседании достаточного для дискуссии времени.

С. В. Горбачев в своем выступлении высказал неудовлетворение докладом А. Н. Фрумкина, не отразившем в достаточной мере достижений других электрохимических школ, и указал на ограниченность круга электрохимических проблем, разрабатываемых школой А. Н. Фрумкина, и недостаточную интенсивность использования результатов исследования в практике. С. В. Горбачев дал отрицательную оценку проявившейся в течение многих лет тенденции слишком широкого развития работ по теории замедленного разряда. Эта теория, по мнению С. В. Горбачева, не имеет того универсального значения в объяснении механизма электрохимических процессов, которое придавалось ей сотрудиниками А. Н. Фрумкина; вместе с тем труды по совершенствованию этой теории отвлекали слишком много сил от решения многочисленных, практически более важных и научно более значительных проблем.

Г. В. Акимов в основном сосредоточил свое внимание на возражении против выдвигаемых А. Н. Фрумкиным представлений о возможности одновременного протекания на одном и том же участке металлической поверхности катодного и анодного процессов. Ряд доводов, основанных на структурных особенностях различных участков поверхности и объема металла, был приведен Г. В. Акимовым против подобных представлений; кроме того, Г. В. Акимов указал, что нельзя говорить об электрическом токе при отсутствии разности потенциалов. Вместе с тем Г. В. Акимов отметил, что катодные и анодные участки могут поменяться местами в процессе коррозии. В заключение Г. В. Акимов указал, что в сделанном А. Н. Фрумкиным докладе не приведен ряд достижений советских коррозионистов и что советскими коррозионистами создан большой специальный раздел электрохимии, необходимый для учения о коррозии. Достижениями советских коррозионистов Г. В. Акимов считает создание учения о необратимых электродных потенциалах, учение о процессах с кислородной деполяризацией, теорию электрохимических процессов, протекающих на микрогальванических элементах системы, теорию многоэлектродных систем и, наконец, разработку метода поляризационных диаграмм. Усилиями советских коррозионистов разрешено много теоретических и практических вопросов. В заключение Г. В. Акимов выразил мнение о том, что необходимо серьезно пересмотреть позиции, на которых развивается электрохимия, с тем чтобы обеспечить воспитание новых молодых кадров на лучших примерах новых свежих идей.

С отрицательной оценкой результатов деятельности школы А. Н. Фрумкина в направлении развития теории замедленного разряда выступили В. П. Лебедев и В. Г. Сипидюков, указавшие, что теория замедленного разряда, заимствованная у зарубежных ученых и подвергшаяся дополнению в работах школы А. Н. Фрумкина, оказывается неприменимой для большинства электрохимических процессов. С возражениями против подобных оценок оригинальности и значимости теории замедленного разряда в познании механизма электродных процессов выступили В. А. Плесков, М. А. Лошкарев и М. И. Темкин.

В. А. Плесков в своем выступлении указал, что теорию замедленного разряда не следует противопоставлять другим теориям, отметив, что она подтверждается во многих случаях, в частности, данными представленного на Совещании доклада Я. М. Колотыркина; вместе с тем В. А. Плесков признал справедливым упрек в том, что теория замедленного разряда еще недостаточно много дала практических выходов. М. А. Лошкарев в своем выступлении указал, что направление работ, развиваемое А. Н. Фрумкиным, является одним из оригинальных направлений советской электрохимии. В. П. Галушко в основном остановился на вопросе необходимости использования трудов классиков марксизма при решении многих из разбиравшихся на Совещании проблем естествознания, в частности и вопроса об источнике энергии и локализации скачков потенциалов гальванических элементов; диалектико-материалистический анализ этих вопросов предотвратит возможные и действительно проявляемые в работах такого рода идеалистические извращения существа проблемы.

И. И. Коваль указал, что практика нуждается в более тесном контакте с научно-исследовательскими учреждениями.

Н. С. Фортунатов в своем выступлении выразил сомнение в справедливости утверждений В. А. Плескова о том, что уравнение Тафеля справедливо в широком интервале плотностей тока, и дал своеобразную интерпретацию результатам исследований Я. М. Колотыркина, охватывающих области потенциалов по обе стороны от точки нулевого заряда; изображение их в координатах — потенциал — ток, по заключению Н. С. Фортунатова дает типичную кривую, со вторым потенциалом, описанную О. К. Кудра и вызвавшую большие возражения со стороны ряда электрохимиков.

Ряд выступавших (В. А. Зарилский, А. Л. Ротинян и др.) указывали на необходимость скорейшего издания советских учебников и монографий.

В своем заключительном слове А. Н. Фрумкин дал краткий обзор и оценку деятельности своей школы в свете тех критических выступлений, которые имели место в дискуссии, а также указал на ошибки, допущенные им, как руководителем одного из направлений советской электрохимии. Далее А. Н. Фрумкин остановился кратко на

выяснившимся для него лишь в последнее время вопросе о приоритете в идеи теории замедленного разряда и роли сольватационных факторов. Неправильно относимая к Фольмеру идея эта была значительно ранее высказана Н. А. Изгарышевым, а впервые идею о замедленности сольватационных процессов высказал казанский профессор Р. А. Колли в 1878 г. Высоко оценивая ныне заслуги Н. А. Изгарышева, выдвинувшего на передний план значение сольватационных факторов, определившее здоровое, прогрессивное направление в электрохимии, А. Н. Фрумкин подчеркнул, что Фольмер сделал первую попытку количественного оформления представлений о медленности разряда и показал, что из них вытекает уравнение, согласующееся с ранее экспериментально установленным уравнением Тафеля. А. Н. Фрумкин отметил, что сольватационные представления были впервые количественно оформлены в его работе. В дальнейшем было экспериментально показано, что именно собственно электрохимический акт перехода иона в адсорбированный атом протекает замедленно, что и определяет специфичность электрохимической кинетики.

Таким образом А. Н. Фрумкин считает необоснованным упреки в том, что вся работа его школы была целеустремлена на проверку одной формулы. А. Н. Фрумкин отверг упреки в том, что им недооценивались другие стадии процесса. Остановившись на упреке в замалчивании достижений Н. И. Кобозева в исследовании кинетики электродных процессов, А. Н. Фрумкин сослался на изложение работ Н. И. Кобозева в своей статье 1938 г., опубликованной в книге «Математика и естествознание в СССР», и указал, что, по его мнению, ценным в работе Н. И. Кобозева является отмеченное им значение энергии адсорбции; недостатком же, в частности, является произвольность коэффициента, допускаемая им при выводе уравнения. А. Н. Фрумкин далее указал, что он никогда не утверждал, что любой электрохимический процесс можно познать до конца на основе одной только теории замедленного разряда, вместе с тем он не сумел увидеть новых идей и в работах С. В. Горбачева, позволивших разработать интересные данные по электроокислению анилина и выделению хлора, доложенных сотрудниками С. В. Горбачева на Совещании. В заключение А. Н. Фрумкин остановился на ошибках, допущенных им и подлежащих скорейшему исправлению. Первой из них он считает проявленное невнимание к вопросам истории отечественной электрохимии, и допущенное им неправильное освещение отдельных этапов ее развития; в результате приоритет русских ученых во многих открытиях оказался им не отмеченным.

Справедливой признал А. Н. Фрумкин и критику, относящуюся к недостаточности имевшегося выхода работ в промышленность и связи с работами прикладных институтов.

В заключение председательствовавший на последнем заседании Я. М. Колотыркин в краткой речи подвел итоги работы Совещания, отметив, что на нем впервые была развернута острая критика по существу работ, ведущихся в области электрохимии, выявлены недостатки, мешающие развитию советской электрохимии. Я. М. Колотыркин выразил пожелание, чтобы критика, осуществленная на Совещании, была правильно воспринята и послужила бы основанием для дальнейшего плодотворного развития работ всех наших электрохимических школ.

В резолюции указано, что Совещание считает необходимым, в первую очередь, развивать следующие направления: 1) исследования в области механизма важнейших реакций электровосстановления и электроокисления; 2) электрохимическое выделение ряда новых технически важных металлов; 3) работы в области снижения расхода энергии и интенсификации промышленного электролиза; 4) создание мощных химических источников тока; 5) повышение качества защиты металлов от коррозии; 6) исследование электродных процессов в расплавах.

Даже беглый просмотр деятельности большого коллектива советских электрохимиков, протекавшей в течение недели на заседаниях Совещания, выявляет значительное расширение круга научных проблем, решаемых в наших научных — академических, вузовских и отраслевых институтах. Возрос, хотя и не в достаточной степени, и опыт использования достижений теоретической электрохимии при решении практических задач. Как справедливо отмечено в резолюции, на Совещании получили правильное отражение успехи и недостатки в развитии электрохимии, намечились основные пути дальнейших исследований. В работе Совещания выявлены и поставлены на обсуждение широких кругов электрохимической общественности основные расхождения в научных воззрениях отдельных школ; начатая в этом направлении на Совещании работа должна получить дальнейшее развитие в текущей жизни научно-исследовательских учреждений.

Весьма положительно скажется также доведение до широких кругов электрохимиков новых данных по истории отечественной физической химии и электрохимии, о значении работ Яблочкова и Лачинова в развитии учения о химических источниках тока, о приоритете А. Н. Шукарева в формулировке уравнения кинетики гетерогенных реакций, о работах Р. А. Колли и А. П. Соколова и др.

В принятой на Совещании резолюции отмечены крупные успехи советской электрохимии, достигнутые в результате работ обширной сети академических и отраслевых институтов и вузовских лабораторий.