

ХРОНИКА

Т. ГРОТТУС И ЕГО ТЕОРИЯ ЭЛЕКТРОЛИЗА

(К 150-летию первой теории электролиза)

В этом году исполняется 150 лет с момента появления первой теории электролиза, которая пользовалась широким признанием и распространением до конца XIX в. Основателем этой теории является выдающийся литовский химик и физик Т. Гроттус.

Христиан Иоганн Дитрих* фон-Гроттус [1—14]** родился 20 января 1785 г. В 1803 г. он поступил в Лейпцигский университет, где пробыл всего 6 месяцев, затем переехал в Париж. Здесь он поступил в Политехническую школу, где слушал лекции таких известных французских ученых, как Бертолле, Фуркруа и др. В сентябре 1804 г. Гроттус отправился в Италию. Вначале он жил в Риме, затем в Неаполе, где оставался до конца 1805 г. В 1808 г. Гроттус вернулся на родину в имение матери (Пасвальский уезд, ныне Литовская ССР), где и прожил до конца своей жизни. Большую часть своего времени он уделял химическим исследованиям. Умер Гроттус 14(26) марта 1822 г.

В 1805 г., живя в Неаполе, Гроттус сильно заинтересовался тогда очень популярным вопросом — изучением гальванических явлений. В то время вызвали сенсацию опыты Паккиани [15—16], который утверждал, что получил при гальваническом разложении воды соляную кислоту на положительном полюсе. Гроттус решил повторить эти опыты. Одно обстоятельство, а именно выделение составных частей воды отдельно у различных полюсов при электролизе, отвлекло его внимание от опытов Паккиани, и он перенес центр тяжести всей своей работы на объяснение этого явления. Его прежде всего заинтересовал механизм электролиза. Свои теоретические положения и опытные данные по этому вопросу он изложил в статье «Замечка о разложении воды и растворенных в ней тел при помощи гальванического электричества», которая принесла ему большую известность. Взгляды, изложенные в этой работе, сделались вскоре общепризнанными и оказали исключительно большое влияние на развитие теоретических представлений об электролизе и учения о растворах. В указанной работе Гроттус поставил перед собой задачу — дать общую теорию разложения жидкостей при электролизе. Это была нелегкая проблема. Многие выдающиеся химики и физики того периода (Дэви, Волластон, Риттер и др.) потратили немало сил для ее решения.

Как известно, в 1800—1803 гг. работы Никольсона и Карлейля, Риттера, В. В. Петрова, Дэви показали, что при электролизе воды на полюсах выделяются кислород и водород. При этом удалось точно определить объемное отношение, в котором образуются газы при электролизе воды. При электрохимическом разложении наименее понятным было кажущееся передвижение продуктов разложения и выделение каждого из них отдельно на полюсах. То и другое требовало какого-то объяснения, которое, однако, не легко было дать. Риттер [17] считал, что вода представляет собой простое тело, которое на положительном полюсе целиком превращается в водород, а на отрицательном — в кислород***.

Г. Дэви**** в 1806 г. объяснял явления электролиза и процесс выделения из воды в отдельности кислорода и водорода следующим образом:

«Кислород части воды притягивается положительной поверхностью, в то время как входящий в состав воды водород ею отталкивается; обратный процесс происходит у отрицательной поверхности; в середине или в нейтральной части цепи должно произойти воссоединение отодвинутых веществ» [19].

* В Италии переименовал имя на Теодор.

** В статье [14] приведен список работ Т. Гроттуса.

*** Гроттус в 1808 г. дал опровержение взглядов, по которым вода считалась простым телом [48].

**** Дэви принял гипотезу Гроттуса, хотя в своих работах не упоминает имя ее автора. В 1806 г. он пишет, что при электролизе «вполне естественно предположить, что энергия притяжения и отталкивания передается от одной частицы к другой частице того же рода таким образом, что в жидкости устанавливается проводящая цепь и что соответственно этому происходит и продвижение» ([19], стр. 59).

Фуркруа, Вокелеп, Тенар и др. утверждали, что вода разлагается на одном только положительном полюсе, на котором выделяется только кислород. Некоторые ученые считали, что в то время как кислород воды выделяется на цинке (положительный полюс), водород ее «незримо» проводится через жидкость к платиновой проволоке (отрицательный полюс). «Это предположение, — пишет Гроттус, — действительно дает возможность судить о том, к каким отчаянным средствам иногда прибегает человеческий ум, если он не знает другого выхода» [20, стр. 157].

Нужно было дать ответ на основной вопрос — происходит ли оба процесса разложения воды (кислород и водород) от одной и той же молекулы воды, или от различных молекул воды, т. е. нужно было объяснить факт появления на полюсах кислорода и водорода на больших расстояниях друг от друга. Сам Гроттус в работе 1805 г. задает вопрос, «что же стало с водородом на том месте, где ничего кроме кислорода не наблюдается, и, наоборот, что стало с кислородом на том месте, где появляется только водород?» Для объяснения всех этих явлений Гроттус исходит из следующих соображений: «наблюдение над действием вольтова столба, — пишет он, — вызвало во мне идею, что подобная же полярность (в вольтовом столбе одна пластинка заряжена положительно, другая отрицательно) могла бы образоваться между молекулами воды, если на них действует такой же электрический агент. И я должен сознаться, что для меня это было лучом света» [21].

Принимая, что молекула воды полярна, Гроттус считал, что при электролизе происходит деление молекулы на одну частицу, заряженную отрицательно, и другую — заряженную положительно, которые и притягиваются к полюсам. Движение заряженной частицы происходит под влиянием как притягивающей, так и отталкивающей силы, центры действия которых находятся на полюсах.

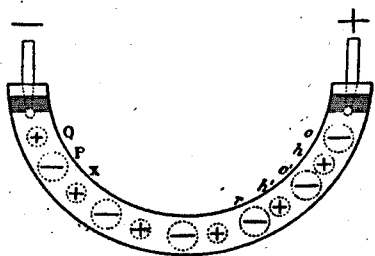


Рис. 1

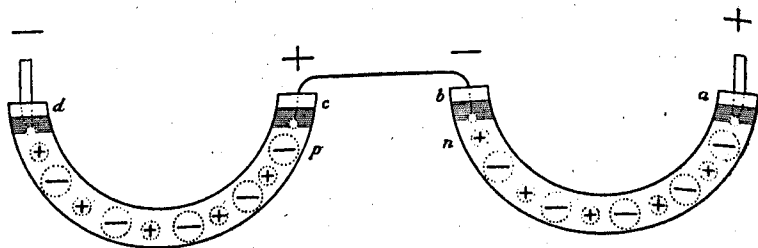


Рис. 2

Гроттус описывает механизм электролиза следующим образом: «рассмотрим некоторое количество воды, состоящей из кислорода, изображенного отрицательным знаком (-), и из водорода с положительным знаком (+) (рис. 1, 2). Как только пропустить в эту воду гальванический ток, обнаруживается электрическая полярность между атомами, так что они как бы образуют полный действующий столб. Одновременно все атомы кислорода, находящиеся на пути тока, устремляются к положительному полюсу, в то время как все атомы водорода, встречающиеся на том же пути, будут пытаться достичь отрицательного полюса. Отсюда следует, что если изображенная через oh* молекула отдает свой кислород о стеклянному электричеству проволоки, то ее водород h тотчас же опять окисляется благодаря прибытию другого атома кислорода о', водород которого h' соединится с г и т. д. То же самое происходит в противоположном направлении с молекулой воды QR, которая, после того как она отдала свой водород смоляному электричеству проволоки, вскоре регидрогенизируется, благодаря прибытию атома X. Это переменное чередование разложений и соединений элементов воды продолжается до тех пор, пока она полностью не разложена» ([21] стр. 9).

Гроттус считал, что во время всего этого процесса разлагаются только те молекулы воды, которые находятся у полюсов, в то время как все другие, находящиеся между полюсами, будут взаимно обменивать свои составные части, не изменяя своей природы.

В 1808 г. была опубликована статья Гроттуса «Химико-гальванические наблюдения» [22], в которой он еще раз отметил, что разложение воды гальваническим электри-

* Согласно представлениям того времени вода состояла только из двух атомов: одного атома водорода и одного кислорода.



Τ. ΓΡΟΤΤΥΣ

1785—1822

чеством происходит в двух различных молекулах. «Это мнение, — пишет Гроттус, — общепринято и согласуется с теорией, которую я позволю себе предложить ученым».

В этой работе он подчеркивает свою основную мысль, которая лежит в основе всех его теоретических представлений. Он пишет:

«Природа не может ни создавать, ни уничтожать, так как количество вещества не увеличивается, не уменьшается; напротив того, они все подвержены взаимному обмену элементов, и если наблюдать чудесное действие электричества, которое часто действует в скрытой форме, хотя оно повсюду распространено, то нельзя не видеть в нем одного из наиболее сильно действующих агентов в великом царстве природы» ([22], стр. 17).

Заслуживает большого внимания последний параграф этой статьи, в которой Гроттус высказал свой взгляд на природу химического сродства. Он считал, что явления гальванического электричества тесно связаны с химическими явлениями и что последние зависят от первых, т. е., как он пишет, от «электрических напряжений, вызываемых взаимным соприкосновением тел, находящихся в химическом взаимодействии». Поэтому, по мнению Гроттуса, ученые при изучении природы химического сродства должны точно ознакомиться с законами «этих напряжений для всех тел и при всех возможных обстоятельствах».

В заключение своей статьи Гроттус пишет: «Правда, мы до сих пор еще не обладаем столь совершенными аппаратами, чтобы точно измерить электрическое состояние, вызываемое взаимным соприкосновением в телах; однако тем более желательно, чтобы исследователи направили свой ум преимущественно на эту точку, которая может быть признана (если я могу так выразиться) центром тяжести (*Centrum gravitatis*) всех химических явлений» ([22], стр. 18). Гроттус вообще полагал, что, когда соприкасаются два вещества, которые могут химически действовать друг на друга в определенных условиях, то «всегда имеет место полярное расположение легкоподвижных элементарных частей последнего (жидкого или газообразного тела), между которыми и происходит «электрическое напряжение».

Гроттус, таким образом, был одним из первых, кто высказал чрезвычайно плодотворную мысль о тождестве химических сил с электрическими.

В последующих своих работах Гроттус оспаривает положение Дэви, высказанное им в 1806 г., что электрические притяжения, действующие между массами тел, являются причиной химического взаимодействия веществ. Гроттус пишет: «Я осмеливаюсь, в противоположность Берцелиусу* и Дэви, заключить, что электрическое поведение масс тел по отношению друг к другу по крайней мере не всегда находится в соотношении с электрическими свойствами находящихся в химическом взаимодействии элементарных частей».

Отмечая, что электричество соприкасающихся масс по своей природе и интенсивности не соответствует химическим свойствам этих масс, Гроттус полагает, что заключение Дэви, по которому «электрическое поведение масс тел» обуславливает каждое химическое явление, является весьма проблематичным.

«Если бы пожелали, — пишет далее Гроттус, — обосновать электрохимическую систему преимущественно на наблюдаемом Дэви электрическом поведении масс тел, обладающих химическим сродством друг к другу, то это основание вряд ли было бы в состоянии выдержать тяжесть здания, которое «распадается вдребезги» от экспериментальных фактов. Таким образом, по Гроттусу, химическое сродство зависит не от «электрического поведения масс тел», а от «электрического поведения» разнородных элементарных частей».

6 ноября 1818 г. Гроттус доложил Курляндскому обществу литературы и искусства большую работу «О химическом действии света и электричества» [20], в которой он излагает свои взгляды на причину действия лучей света на вещество. Здесь он разъясняет общий вопрос о связи между цветом луча и его фотохимическим действием; при этом он приходит к заключению, что действует только тот цвет, который является противоположным цвету тела**.

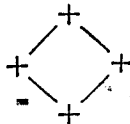
Мы оставляем в стороне дальнейшее рассмотрение работ Гроттуса в этой области, как не относящихся непосредственно к затронутой нами теме. В названной работе Гроттуса, однако, имеется целая глава «Об электрохимии», представляющая для нас большой интерес. Здесь он как бы подводит итог своим работам в области электрохимии. Он привел убедительные опыты в доказательство справедливости своей теории и развил далее ряд

* По поводу работ Берцелиуса и своих собственных Гроттус писал в 1818 г.: «Я охотно признаю, что моих незначительных знаний было бы недостаточно, чтобы развить электрохимическую систему с ученой осмотрительностью и остроумием, как это действительно удалось достойному уважения исследователю закона соотношений элементов в соединении (Берцелиусу. — Ю. С.). Если я в 1807 г. не пытался дать хотя бы набросок электрохимической системы, то это произошло лишь потому, что я всегда надеялся суметь доказать действие полярного электричества во всех химических явлениях. Но это не удалось до сих пор ни мне, ни кому-либо другому» [10], стр. 92.

** Гроттусом был также сформулирован фотохимический закон поглощения: только те лучи, которые телом поглощаются, могут вызвать фотохимический процесс. Этот закон принято считать за один из основных законов фотохимии.

важных положений о жидком состоянии и, главным образом, о состоянии молекул растворенного вещества и воды в растворе.

По Гроттусу элементарные частички в растворе полярно притягиваются и отталкиваются по всем сторонам от соседних элементарных частичек. В результате этого в частичке происходит постоянный обмен «гетерогенных элементов», который Гроттус представляет при помощи элементарно-полярного цикла



([20], стр. 161). Молекулы воды располагаются, как пишет Гроттус, «по полярно-электрическим законам», а именно таким образом $\pm \mp$. Гроттус считает, что это как раз то положение, при котором может происходить постоянный взаимный обмен элементарных частей воды, и в этом, по его мнению, заключается существенный признак ее жидкого состояния при температуре, достаточной «для поддержания необходимой степени полярно-электрического напряжения». Когда вода замерзает, полярное расположение может остаться тем же, не происходит лишь взаимный обмен элементарных частей. Эти части каждого тела, по мнению Гроттуса, имеют свои электрические полюсы, благодаря которым они сцепляются. Однако и после образования химического соединения элементарные частички тел сохраняют взаимное «электрическое напряжение». На основе этого Гроттус считает, что «атомистическое представление о соединениях тел правильно; учение о пропорциях Дальтона — Берцелиуса также дает весьма убедительные доказательства последнего» ([20], стр. 165).

Далее он говорит о том, что благодаря разнородным элементарным частицам, находящимся в самой жидкости, в ней самой «должен постоянно действовать гальванизм», который не вызывает никакого химического взаимодействия лишь потому, что все при этом действующие «элементарные электрические силы находятся в равновесии». Гроттус пишет, что, «как только это равновесие нарушится, тотчас же обязательно наступает химический эффект». При действии тока происходит «перерыв в постоянно происходящем между элементарными частицами воды бесконечном кругообразном движении или (иными словами) направление его в конечное линейное».

Гроттус опытным путем нашел, что в различных неводных растворах (в спирте, масле и др.) электролиз значительно замедляется. Лучший проводник — водные растворы солей, кислот и оснований при определенной концентрации.

Он пишет: «...если вместо воды применяется другая среда, трудно или совсем не разлагаемая полярным электричеством в столбе при замкнутом токе, то осаждение металла не только приостанавливается, но даже приостанавливается в том соотношении, в котором от жидкости отнимается вода, и наоборот» ([20] стр. 165).

При растворении соли в воде происходит включение частичек распадающейся соли «в бесконечно деятельный гальванический круг молекул воды». «Это включение, — пишет Гроттус, — должно, без сомнения, повысить гальваническую молекулярную деятельность воды, и, именно, благодаря этому увеличивается ее электропроводность». Например, при растворении поваренной соли $\text{Na}(+)$, $\text{Cl}(-)$ атомы этой соли будут соединяться с атомами воды следующим образом $\mp \pm$, при этом возникает кругообразное гальваническое молекулярное движение ([20], стр. 166).

Растворение соли Гроттус рассматривает, таким образом, как электрохимический процесс, так как оно заключается: 1) в способности ее расщепляться на свои «полярно-электрические элементарные частицы»; 2) «в участии этих элементов соли в гальванической деятельности молекул воды»...; 3) соли, которые не способны к этому участию, Гроттус называл нерастворимыми.

Нетрудно видеть, что Гроттус по высказанным им взглядам является предшественником молекулярно-кинетической и электролитической теории. Это легко заметить, если сравнить высказывания Гроттуса о «постоянном взаимном обмене» атомов кислорода и водорода различных молекул воды с положениями Вильямсона [23] и Клаузиуса [24].

Представления Гроттуса о том, что расщепление молекул на элементарные составные части, как, например, молекул воды, так и молекул растворенной в ней поваренной соли, происходит уже до всякого действия электрического тока, приводят его к тому, что, «так как элементарные частички... полярно соединяются и отталкиваются по всем направлениям от близлежащих элементарных частичек, то, может быть, происходит постоянный обмен разнородных элементов». Эти положения через много лет легли в основу теории электролитической диссоциации, развитой С. Аррениусом [25].

Следует отметить, что важная мысль Гроттуса о том, что в растворе происходит самопроизвольный обмен частиц, а следовательно, разложение электролита без всякого содействия тока, не была, однако, далее развита. Наиболее известные ученые того времени (Дэви, С. де-ля-Рив, Фарадей и др.) считали, что разложение электролита в растворе происходит только под действием тока. Впоследствии такой взгляд был приписан и самому Гроттусу. В обзорных статьях и работах по истории электрохимии

(А. П. Соколов, И. А. Каблуков, Джонс и др.) получило распространение ошибочное мнение, согласно которому отличительная черта теории Гроттуса заключается в том, что, пока нет электролиза, каждый ион связан с другим ионом и прочно им удерживается. Для того чтобы наступил электролиз, необходима определенная разность потенциалов,* при которой электрические силы в состоянии преодолеть химическое притяжение между противоположными ионами в молекулах электролита. Между тем сам Гроттус в своих работах нигде об этом не говорит.

Теория Гроттуса о механизме электролиза получила в свое время быстрое признание и широкое распространение. Уже при его жизни она излагалась в учебниках по физике и химии*. Можно сказать, что вплоть до 80-х годов прошлого столетия теория электролиза Гроттуса считалась общепризнанной**, например, в «Физической химии» Н. Любавина [26] мы находим весьма подробное изложение этой теории. Помимо этой фундаментальной основной идеи, которая сделала имя Гроттуса известным, в его электрохимических работах содержится целый ряд мыслей и наблюдений, которые не потеряли своего интереса и в настоящее время. К их числу относятся, например, идеи о том, что электродные процессы представляют собой акты окисления и восстановления; о связи окислительно-восстановительных процессов с обменом электричества; что химические процессы имеют электрическую природу; что правильно измеренные разности электрических напряжений являются мерой химического сродства; что в известных случаях реакционная способность и электропроводность идут параллельно и другие.

Из электрохимических наблюдений Гроттуса представляют интерес также его мысли относительно пассивного железа, о гальваническом серебрении или золочении стекла и т. д.

Вместе с Дэви и Берцелиусом Гроттус сыграл, несомненно, большую роль в установлении и развитии электрохимической теории, которая вплоть до 40-х годов XIX в. пользовалась широким распространением и всеобщим признанием.

Гроттус был исследователем с чрезвычайно сильно развитой научной фантазией. Многие его предположения, догадки, правда, не оправдались. Некоторые его наблюдения и положения оказались неправильными. Однако если учесть уровень знания того времени, ограниченность вспомогательных средств, недостаточное личное общение с другими исследователями, трудности получения литературы по исследуемым им вопросам, то нельзя не удивляться тем результатам, к которым пришел Гроттус в своих выдающихся научных исследованиях.

Ю. И. Соловьев

Академия наук СССР
Институт истории
естествознания и техники
Москва

ЛИТЕРАТУРА

1. П. И. Вальден, Очерк истории химии в России, Одесса, 1917, стр. 435, 437, 460.
2. П. И. Вальден, Теории растворов в их исторической последовательности, Петрг., 1921, стр. 85—89.
3. Ф. Розенбергер, История физики, часть III, вып. 1, ОНТИ, М.—Л., 1935, стр. 123.
4. И. А. Каблуков, Очерки из истории электрохимии за XIX век, М., 1901.
5. В. Оствальд, История электрохимии, Спб., 1911.
6. П. С. Кудрявцев, История физики, Учпедгиз, М., 1948, стр. 415.
7. А. Н. Фрумкин, Успехи химии, 22, 355, 1953.
8. Allgemeine deutsche Zeitung im Russland, № 65, от 21 марта 1922 г. — Некролог Гроттуса.
9. J. Fr. v. Recke u. K. Ed. Napiersky, Allgemeines Schriftsteller- und Gelehrten-Lexikon der Provinzen Livland, Esthland und Kurland, Mitau, 1829.

* Уже в 1818 г. Гроттус был принужден жаловаться, что он забыт как автор, в то время как его теория как «само собой понятная» перешла в учебники.

** Идея о переносе электричества по Гроттусу и после появления теории электролитической диссоциации Аррениуса высказывалась неоднократно различными исследователями в области электрохимии растворов. Так, Данеэль [27] объяснял высокую подвижность ионов водорода и гидроксидов в растворе, в котором электролит и растворитель имеют общие ионы, при помощи теории Гроттуса, т. е. путем обмена ионов внутри молекулы растворителя. Теория Гроттуса была применена Р. Лоренцем [28] для объяснения механизма переноса электричества в расплавленных солях, когда электролит и растворитель имеют общие ионы. Исключительно высокое значение подвижностей H^+ и OH^- -ионов, в 3—5 раз превышающее подвижности всех других ионов в водных растворах, впоследствии неоднократно являлось предметом обсуждения [29—32].

10. R. Luther u. A. v. Oettingen, Abhandlungen über Elektrizität und Licht, T. Grotthuss. Ostwald's Klassiker, № 152, Leipzig, 1906.
11. O. Clemen, Arch. f. d. Gesch. d. Naturw. u. d. Technik, 7, 377, 1916.
12. K. Wagner, Zs. f. Naturwiss., 3, 119, 1936.
13. W. Ostwald, Elektrochemie. Ihre Geschichte und Lehre, Leipzig, 1896, стр. 307—317.
14. A. Zvironas, «Gamta», Kaunas, 3, 211, 1938.
15. Ф. Паккиани, Технол. журнал, 2, ч. 3, 138, 1805.
16. А. Шерер, Технол. журнал, 4, ч. 1, 94, 1807.
17. J. Ritter, Journ. f. Chem. u. Phys., 1, 410, 1801.
18. T. Grotthuss, Journ. f. d. Phys., Chem. u. Mineral, 7, 703, 1808.
19. Г. Дэви, О некоторых химических действиях электричества, Гос. технико-теорет. изд-во, М.—Л., 1933, стр. 60—61.
20. T. Grotthuss, S., Über die chemische Wirksamkeit des Lichtes und der Elektrizität, Leipzig, 1906 (Ostwald's Klassiker, № 152), стр. 94—181.
21. T. Grotthuss, Die Zersetzung des Wassers und der in ihm gelösten Körper durch galvanische Elektrizität, Leipzig, 1906 (Ostwald's Klassiker, № 152 стр. 3—12).
22. T. Grotthuss, Galvanische Beobachtungen, Ostwald's Klassiker, № 152, стр. 13.
23. A. Williamson, Lieb. Ann., 77, 45, 1851.
24. R. Glaucius, Pogg. Ann., 101, 338, 1857.
25. S. Arrhenius, Recherches sur la conductibilité galvanique des électrolytes., ч. I—II, Stockholm, 1884. См. также: Zs. f. phys. Chem., 1, 631, 1887.
26. Н. Любавин, Физическая химия, Спб., 1877.
27. H. Danneel, Zs. f. Elektrochem., 11, 249, 1905.
28. R. Lorenz, Zs. f. phys. Chem., 79, 63, 1912.
29. E. Hüchel, Zs. f. Elektrochem., 34, 546, 1928.
30. М. С. Скапави-Григорьева. К вопросу об исключительной подвижности водородного и гидроксильного ионов в водных растворах. ЖРФХО, 60, 1459, 1928.
31. М. Дол, Основы теоретической и экспериментальной электрохимии, ОПТИ, 1937.
32. А. В. Измайлов, Журн. физ. химии, 29, 1725, 1955.