

ЧЕТВЕРТОЕ СОВЕЩАНИЕ ПО ЭЛЕКТРОХИМИИ

С 1 до 6 октября в Москве происходило Всесоюзное совещание по электрохимии, созванное Отделением химических наук и Институтом физической химии Академии наук СССР. На 21 пленарном и секционном заседаниях было заслушано 138 докладов по вопросам кинетики и механизма электродных процессов. На первом пленарном заседании были заслушаны приветствия от Химического отделения АН СССР (акад. М. М. Дубинин), от Института физической химии АН СССР (чл.-корр. АН СССР В. И. Спичин) и три доклада: вводный доклад акад. А. Н. Фрумкина о некоторых достижениях, методах и проблемах современной науки об электродных процессах, доклад чешского ученого Я. Коутецкого о работах пражской полярографической школы по изучению химической стадии электродных процессов и обзорный доклад представителя отраслевого института В. С. Багоцкого об электродных процессах в новых химических источниках тока.

Второе заседание было посвящено проблеме влияния строения двойного электрического слоя и адсорбции частиц на кинетику электродных процессов. Из пяти докладов два были сделаны иностранными учеными. Д. Грэм (Амхерст, США) дал общий очерк результатов исследований двойного слоя методом дифференциальной емкости, сообщил свои новые данные по емкости на галлии и предложил деление явлений адсорбции на четыре типа. Р. Парсонс (Бристоль) дал термодинамическое истолкование специфической адсорбции ионов на ртути. В докладе М. А. Лошкарева и А. А. Крюковой (Днепропетровск) излагались представления о тормозящем действии поверхностно-активных веществ на электродные процессы, согласно которым решающую роль в нем играет появление дополнительного энергетического барьера. Если последний велик и слой расположен вне двойного электрического слоя, то ускорение электродного процесса возможно только при потенциале начала десорбции вещества. Если барьер мал и он расположен внутри двойного слоя, то увеличение тока наступает раньше достижения потенциала десорбции. Влияние адсорбции ионных добавок не может быть объяснено только изменением ψ_1 -потенциала. В докладе Н. А. Балашовой (Москва) предложен новый метод исследования строения двойного электрического слоя, основанный на применении меченых атомов. Л. И. Антропов предложил использовать при изучении кинетики электрохимических процессов шкалу потенциалов, в которой за основу приняты нулевые точки металлов.

Четыре заседания были посвящены наиболее разработанной области электрохимической кинетики — теории перенапряжения выделения водорода и других процессов электрохимического восстановления. Дж. О'М. Бокрис (США) сообщил о результатах непосредственного определения теплоты адсорбции атомов водорода на ртути ($55,5 \text{ ккал/моль}$). По мере роста энергии адсорбции величина тока обмена на электродах с низким перенапряжением водорода (на которых удаление водорода происходит посредством электрохимической десорбции) не растет, как на электродах с высоким перенапряжением, а падает. Автору удалось реализовать обратимый кислородный электрод с потенциалом, близким к теоретическому (1,24 В). В докладе С. В. Горбачева (Москва) был приведен опытный материал по изучению влияния температуры на скорость процессов при электролизе и подчеркнуто значение определения энергии активации для понимания механизма электрохимических процессов. В работах С. Д. Левиной, Т. В. Калиш (Москва), И. А. Багоцкой, А. И. Оне (Москва) показаны как «восстановительные», так и «окислительные» свойства атомов водорода, вводимых в сферу электродной химической реакции из разрядной трубки или путем диффузии через железный электрод. В докладе М. Смяловского (Польша) приведены результаты работ его школы по механизму выделения водорода на железном катоде, согласно которым первым актом разряда иона водорода на железе является переход протона из гидроксония внутрь решетки железа.

Согласно Р. М. Вишомирскому и Ю. Ю. Матулису (Вильнюс) механизм влияния неорганических катионов на поляризацию при выделении водорода из разбавленной кислоты при больших плотностях тока в основном заключается в изменении величины концентрационной поляризации относительно ионов водорода. Я. Коутецкий сообщил результаты своих теоретических работ, которые позволили количественно исследовать химические процессы, протекающие в растворе вблизи поверхности и являющиеся стадией электрохимического процесса. По данным Э. А. Иофа и Э. А. Мазниченко (Москва) при выделении водорода из щелочных растворов на ртутном катоде стадией, определяющей скорость процесса, является присоединение электрона к молекуле воды. При этом объяснении необходимо учитывать неравномерность поля в двойном электрическом слое. Перенапряжению водорода в щелочных растворах на железном катоде был посвящен доклад Е. М. Кучинского и И. Е. Веселовской (Москва). В сообщении

С. Минца (Польша) приведены данные, демонстрирующие влияние структурных изменений молекулы азотной кислоты на поляризацию платинового электрода. Ход восстановления пирит-иона (С. И. Жданов и В. И. Зыков, Москва) на ртутном капельном катоде в присутствии ThCl_4 удается объяснить при помощи теории замедленного разряда, если учитывать автокаталитическое действие образующихся при реакции ионов OH^- в присутствии ионов тория и выпадение гидрата окиси тория в результате подщелачивания. Разобран также механизм восстановления бромат-иона в присутствии одновалентных катионов. На примере восстановления аниона персульфата было показано (Н. В. Николаева и Б. Б. Дамаскин, Москва), что влияние величины радиуса катионов фонов на скорость реакции восстановления на электроде связано с зависимостью адсорбции катиона от его радиуса, а следовательно, с различием в распределении потенциала в двойном слое.

И. Корыта (Прага) сообщил о результатах своих исследований по кинетике выделения кадмия из цинковых комплексов на ртутных капельном и струйчатом электродах. Т. С. Щеголь (Дзержинск) высказал предположения о механизме восстановления хлорит-иона и природе минимума тока. На примере хрома и железа Я. В. Дурдин, Л. Киш и В. И. Кравцов (Ленинград), убедительно показали эффективность применения осциллографического метода для изучения состояния поверхности растворяющихся металлов и кинетики протекающих на ней процессов. На основе теории замедленного разряда выведено (А. Г. Стромберг, Свердловск) математическое соотношение для определения состава разряжающихся комплексов по зависимости разности потенциалов анодной и катодной полуволн от концентрации комплексобразователя. В обстоятельном докладе акад. Швабе (Дрезден) были изложены результаты его работ по изучению влияния органических растворителей на высоту волн органических деполаризаторов и на их потенциалы полуволн. Кайвода (Чехословакия) сделал доклад о методах осциллографической полирографии, развиваемых школой Я. Гейровского. В работе П. И. Заботина, С. П. Бухмана и Г. З. Кирьякова (Алма-Ата) показано, что специфика восстановления ионид на ртутном капельном электроде объясняется структурой комплексных ионов и зарядом поверхности электрода.

По упомянутым докладам развернулась оживленная дискуссия, занявшая целое заседание. В дискуссии выступило 33 человека, среди них иностранные гости — Грабовский, Корыта, Коутецкий, Бокрис. Дискуссия способствовала сближению точек зрения.

Весьма оживленная дискуссия развернулась по вопросам диффузионной кинетики, играющей важную роль в изучении электрохимических процессов. В обзорном докладе В. Г. Левич (Москва), отметив важность быстрых нестационарных процессов, остановился на успехах, достигнутых за последние годы в теории конвективной диффузии при ламинарном и турбулентном режимах течения. Развитие им представления приводят к результатам, находящимся в согласии с обширным экспериментальным материалом. В частности, А. И. Федорова, Г. Л. Видович и Л. И. Богуславский (Москва) сообщили о результатах измерения «энергии активации» конвективной диффузии при турбулентном режиме размешивания и отметили хорошее совпадение с теми же величинами, вычисленными по формулам В. Г. Левича. Доклад С. В. Горбачева (Москва) был посвящен теории концентрационной поляризации в отсутствие перемешивания. С. В. Горбачев предложил новое граничное условие вместо обычного при режиме постоянного тока. Доклады Я. П. Гохштейн (Москва), И. Л. Розенфельда и К. А. Жигаловой (Москва), Н. Д. Томашова и Ю. Н. Михайловского (Москва) были посвящены исследованию ряда электрохимических реакций с диффузионным контролем.

В дискуссии выступили Я. Коутецкий, И. Корыта, В. Г. Левич, А. Н. Фрумкин, С. В. Горбачев и др.

Три заседания были уделены очень важной, но еще недостаточно разработанной проблеме механизма процессов электрохимического окисления и пассивации. В обзорном докладе В. И. Веселовского (Москва) были рассмотрены различные типы реакций электрохимического окисления. Автор приходит к выводу, что существенным фактором, во многих случаях определяющим механизм этих реакций, является образование поверхностных кислородных соединений. Б. Н. Кабанов (Москва) сделал обзор работ по перенапряжению кислорода и на примере неокисляющегося электрода (из PbO_2) показал, что наиболее медленной стадией процесса выделения кислорода в кислом растворе является разряд кислорода молекулы воды. Было показано, что и к окисным электродам применима развитая для металлов теория зависимости скорости электродных процессов от строения двойного слоя. Т. Эрдей-Груз (Будапешт) сделал доклад о механизме влияния катионов на перенапряжение кислорода. А. И. Красильников (Москва) изложил результаты ряда своих работ по механизму ионизации кислорода и окислению водорода на различных электродах при высоких давлениях. В докладе М. А. Геровича и Р. И. Каганович (Москва) были изложены результаты применения меченых атомов к изучению анодных процессов на платине. Оказалось, что кислород воды не участвует в реакции окисления SO_4^{--} . Это говорит об электронном механизме образования надсерной кислоты. В реакции выделения кислорода анион хлорной кислоты принимает участие только при высоких потенциалах электрода, а при низких — кислород образуется из молекул воды. Т. С. Филиппов и Е. И. Яковлева (Москва) доложили работы по

исследованию механизма образования кислородных соединений хлора при электролизе разбавленных растворов хлорида и соляной кислоты.

Ряд докладов был посвящен электрохимическому окислению и восстановлению органических соединений. Н. Е. Хомутов (Москва) пришел к выводу, что промежуточным продуктом во многих анодных процессах являются свободные органические радикалы, появляющиеся в объеме раствора и вызывающие образование ценных реакций. К представлениям об образовании свободных радикалов пришли и В. Г. Хомяков, П. Г. Бахчисарайский и А. П. Томилов (Москва) при исследовании окисления ацетона. А. И. Шлыгин и Г. А. Богдановский (Москва) доложили результаты исследования электрохимического окисления спиртов и альдегидов. Важной проблеме электрохимической гидродимеризации сопряженных систем был посвящен доклад И. Л. Клуниаца, П. С. Вяцкина и Н. П. Гамбарян (Москва).

К. Ф. Бохфелер (Геттинген) дал обзор работ своей школы по механизму пассивации металлов, остановившись преимущественно на кислых растворах. Особое внимание уделено механизму активации пассивного железа и механизму распространения активности. Проблема механизма пассивации посвящены доклады В. М. Понаковского и Л. А. Соколовой (Свердловск) и А. П. Сухотина (Ленинград), в которых для выяснения природы пассивации железа были приведены данные, полученные при катодной поляризации магнетита. Я. М. Колотыркин (Москва) привел новые данные по электрохимическому поведению ряда металлов при их пассивации и дал математические соотношения для скорости растворения металла при наличии пассивирующей адсорбции. Автор приходит к выводу об отсутствии принципиального различия между анодной и катодной пассивацией. Р. Одюбер (Париж) сделал доклад о механизме процесса анодного растворения металлов и о роли анионов в этом процессе, изученном при помощи меченых атомов. В докладе Р. Х. Бурштейн (Москва) было показано, что поглощение поверхностью железа очень малых количеств кислорода повышает активность железа. Переход из активного в пассивное состояние сопровождается изменением характера связи металла с кислородом. В работе А. С. Фоменко, Т. М. Абрамовой и И. Л. Ганкиной (Киев) путем применения тяжелого изотопа кислорода было показано, что атмосферная коррозия железа, магния и цинка идет по электрохимическому механизму. Г. С. Воздвиженский (Казань) в своем докладе изложил результаты, полученные при исследовании пассивации, возникающей в процессе электрополировки металлов. Е. Н. Миролюбов, Н. Д. Томашов и Н. П. Жук (Москва) доложили результаты работы по механизму пассивации железа в присутствии окислителей. Вопросы окисления подверглись дискуссии на отдельном заседании. В прениях выступили Одюбер, Корыта, Коутоцкий, Фрумкин, Веселовский и многие другие.

Секция химических источников тока обсуждала результаты работ по исследованию механизма процессов, протекающих в элементах и аккумуляторах. В докладах И. И. Ковали и В. А. Бариленко (Москва), Я. В. Каспарова, Э. Г. Ямпольской и Б. Н. Кабанова (Подольск), а также Е. В. Криволаповой, Э. С. Вайсберга и Б. Н. Кабанова (Подольск) обсуждался механизм процессов, происходящих на работающих электродах свинцового аккумулятора и был рассмотрен механизм влияния добавок сульфатов бария и кобальта и поверхностно-активных веществ на работу свинцового и двуокисно-свинцового электродов. Исследованию механизма работы железного электрода в щелочных аккумуляторах были посвящены доклады С. А. Розенцвейг и В. И. Левиной (Ленинград), а также С. Ф. Селицкой и Л. А. Леонтьевой (Подольск). Т. А. Крюкова (Москва) и В. Н. Флоров (Горький) доложили о результатах изучения процессов, происходящих в элементах и аккумуляторах со щелочными щелочными электролитами. Доклады Н. А. Шурмовской и Р. Х. Бурштейн (Москва), В. С. Даниель-Бек и др. (Ленинград) были посвящены исследованию процессов, происходящих в железо-угольном и топливном элементах. Общие вопросы механизма работы различных окисных и металлических электродов химических источников тока были рассмотрены в докладах П. Д. Луковцева (Москва) и Д. И. Лейкис (Москва). Н. А. Балашова, В. А. Иванов и Л. Д. Шibaева (Москва) сообщили результаты применения меченых атомов для изучения процессов в химических источниках тока. В докладе Т. Г. Ляпуновой (Москва) было рассмотрено получение окисных электродов методом анодного осаждения. Доклады и дискуссии вызвали большой интерес у работников промышленности и научно-исследовательских институтов.

В докладах секции электродных процессов в расплавах были затронуты теоретические вопросы, освещающие практически важные процессы или поведение технически важных систем. Например, рассматривались механизмы электродных процессов, имеющих место при производстве алюминия (А. А. Ревазян, Ленинград; С. И. Ремпель, Л. П. Ходка, Н. А. Анисева и Л. Н. Антипин, Свердловск), обсуждалось электрохимическое поведение расплавленных шлаков (О. А. Есин, Свердловск; В. Л. Хейфец и С. Е. Вайсбурд, Ленинград), сообщалось о применении полярографии к расплавленным средам (И. Д. Панченко, Киев; Н. Г. Човник, Куйбышев), о коррозии металлов в расплавах (Н. И. Тугаринов и Н. Д. Томашов, Москва) и др. Зачитанный доклад Р. Понтелли, Г. Стергейм, М. Франчини, Г. Монтанелли (Милан) посвящен результатам исследования явлений перенапряжения в расплавленных солях. В дискуссии выступали Д. Бокрис (Филадельфия США), О. А. Есин, С. В. Карпачев (Свердловск) и др. Четыре заседания (пленарных и секционных) были посвящены проблемам электроосаждения металлов и одно заседание электрохимическим процессам в цветной метал-

лургии. Р. А. Каишев (София) изложил свои представления в области роста кристаллов металлов на катоде и расшифровал при помощи микрокино съемки и данных электрохимических измерений механизм спирального роста кристаллов серебра. Д. Бокрис (Филадельфия) изложил результаты применения метода переменных токов к исследованию кинетики электродных процессов на твердых электродах. А. А. Сутягина и К. М. Горбунова (Москва) сообщили о закономерностях и механизме образования кристаллического и аморфного типов осадков металлов под влиянием переменного и пульсирующего тока и адсорбции поверхностно-активных веществ. Показана возможность резкого воздействия на структуру и свойства получаемых осадков. А. Т. Ваграмян (Москва) доложил о роли неоднородности поверхности катода в процессе электроосаждения металла и о связи между скоростью адсорбции поверхностно-активных веществ и структурой электроосажденного металла. А. В. Измайлов (Москва) сделал доклад об исследовании температурным методом механизма электроосаждения металлов из растворов, широко применяемых в промышленности. 12 докладов было посвящено важнейшей для этой области электрохимии проблеме—совместного разряда ионов (Ю. М. Полукаров и К. М. Горбунова, Москва; Ю. В. Баймаков, Ленинград; Н. Т. Кудрявцев и К. М. Тютина, Москва; А. Л. Ротинян и В. Л. Хейфец, Ленинград; В. М. Жогина и Б. Я. Казначей (Москва); А. П. Красовский, Москва; Г. А. Цыганов, А. И. Черниловская и А. И. Посилевич, Ташкент; Д. И. Зосимович и Н. Е. Нецаева и др. (Киев)). К этой проблеме примыкает обсуждавшийся вопрос получения сверхчистых металлов (А. Е. Порхун, Усть-Каменогорск; В. В. Бабюшкин, Орск). Ряд докладов касался практически важного вопроса—сцепления осадков металлов с основой (М. И. Морхов и К. Н. Харламов, Москва; Л. И. Каданер и А. Х. Масик и др., Харьков). Некоторые доклады секции электроосаждения носили узко прикладной характер.

Обзорный доклад по электрохимическим процессам в цветной металлургии сделал В. В. Стендер (Днепропетровск). Он указал на важность установлений взаимосвязи металлургических и химических производств на основе нового решения проблемы анодов. М. Т. Козловский (Алма-Ата) затронул вопросы амальгамной металлургии. Два доклада были посвящены вопросам рафинировки металлов.

На секции электролиза в промышленности большой интерес и оживленную дискуссию вызвали доклады, посвященные протеканию электродных процессов, имеющих непосредственное отношение к отдельным отраслям электрохимической промышленности.

В докладе А. А. Ракова (Москва) показан путь регулирования преимущественного выхода одного из возможных продуктов анодного окисления — кислорода, надсерной кислоты, озона. Выход по току озона, в частности, может быть доведен на платиновом аноде до 30%. В отношении сложного процесса электролиза соляной кислоты, при котором возможно образование ряда продуктов, Д. П. Семченко и К. Г. Ильин (Новочеркасск) доложили интересные данные о возможности регулирования преимущественного направления анодного процесса условиями электролиза и концентрацией HCl . Результаты по определению удельной поверхности графитовых анодов относительно роли поверхности пор электрода в анодном процессе выделения хлора доложены О. С. Ксенжеком и В. В. Стендером (Днепропетровск). О роли условий электролиза при разряде Cl^- и OH^- на графите сообщено в докладе Т. Е. Филиппова, А. В. Монаревой и В. А. Гриневич (Москва). Большой интерес вызвал доклад О. В. Избековой, зачитавшей его от имени группы исследователей школы покойного Н. Н. Воронина (Киев), по электровосстановлению кислорода в щелочных растворах с получением H_2O_2 путем продавливания деполяризатора через поры электрода. Чу Юн-чао (Китай) сообщил о развитии электрохимических исследований в Китае.

Четвертое совещание по электрохимии продемонстрировало большой количественный и качественный рост электрохимической науки в Советском Союзе. За последние годы увеличилась связь теоретической электрохимии с электрохимическими производствами, что было видно из многочисленных выступлений работников отраслевых институтов с докладами и в дискуссии.

Значительно повысился уровень теоретических работ по электрохимии. В ряде докладов отмечался и рост экспериментальной техники электрохимических работ. Большой авторитет советской электрохимической школы подчеркивался в выступлениях иностранных ученых. Совещание принесло большую пользу делу укрепления научных связей советских ученых между собой и с иностранными учеными. В связи с Совещанием был проведен ряд узких дискуссий с активным участием иностранных ученых—по пассивности металлов, по вопросу о связи между вольт-потенциалом и потенциалом нулевого заряда, о так называемом потенциале Биллитера и др.

Труды четвертого совещания по электрохимии должны быть опубликованы в 1957 г.

Б. Н. Кабанов