

# ОСНОВНЫЕ ПРОБЛЕМЫ ЭЛЕКТРОХИМИИ

*Академик А. Н. Фрумкин и В. А. Плесков*

Точное определение содержания того или другого раздела знания всегда представляется несколько затруднительным, и разграничения между различными разделами всегда несколько условны. Это замечание относится, конечно, и к электрохимии. Поскольку электрические силы играют очень большую, а для ряда так называемых гетерополярных соединений и доминирующую роль при образовании молекул и кристаллических решеток, значительную часть учения о строении вещества можно отнести к электрохимии. В настоящее время, однако, целесообразнее не нарушать единства учения о строении вещества, отрывая от него то, что относится к чисто электростатическим взаимодействиям, и оставить за электрохимией изучение систем, в которых частицы, несущие свободные электрические заряды, оказываются пространственно отделенными друг от друга, будь то в однородной среде (электролитическая диссоциация в растворах) или на границе двух фаз (возникновение пограничных двойных слоев и разностей потенциалов). Настоящий очерк посвящен изложению развития основных проблем электрохимии в Советском Союзе в таком более узком смысле этого слова, хотя как раз в области электростатической теории химического сродства у нас было произведено весьма значительное количество работ (электростатические расчеты прочности связи комплексных соединений И. Казарновского, давшие весьма ценные результаты, вычисления энергии кристаллических решеток на основе электростатических представлений А. Капустинского, электростатические схемы строения неорганических соединений Ю. Ходакова, приложения электростатических представлений к органической химии А. Беркенгейма). Начнем с первой части электрохимии — изучения свойств систем, в которых перенос электричества сопровождается движением материальных частиц.

К числу достижений советской науки с несомненностью следует отнести ряд исследований, касающихся электрохимии неводных растворов. Едва ли надо приводить доказательства того значения, которое эта область электрохимии имеет в настоящее время. Вода является наиболее распространенным растворителем и естественно, что большинство электрохимических работ было посвящено и посвящается до сих пор водным растворам. Однако уже основоположники теории растворов электролитов — Арре-

ниус, Оствальд и др. — указывали на чрезвычайную существенность изучения поведения электролита в иных, неводных растворителях, ибо оно может дать весьма многое для правильного понимания природы и состояния вещества в растворе. Здесь уместно будет вспомнить, что одна из первых работ по электрохимии неводных растворов — исследование электропроводности хлористого водорода в бензоле, эфире и других растворителях — была выполнена еще в 1889 г. здравствующим и поныне русским ученым — почетным акад. И. А. Каблуковым. В России же были начаты и плодотворные исследования П. Вальдена, касающиеся электропроводности растворов в жидком сернистом ангидриде и многочисленных других неводных растворителях.

Переходя к современным, советским исследованиям, следует в первую очередь остановиться на работах акад. В. А. Плотнокова и его учеников и сотрудников. Ими был накоплен чрезвычайно обширный и ценный материал по электропроводности и иным свойствам растворов галоидных солей алюминия в разнообразных органических и неорганических растворителях. В этих работах, которые в последнее время были распространены на еще более сложные, тройные системы, содержащие помимо солей алюминия и соли других металлов, было показано, какую большую роль в электрохимии подобных растворов имеет комплексообразование. Большой интерес представляет тот факт, что во многих случаях образование проводящих ток комплексов происходит не мгновенно, а сравнительно медленно; например, электропроводность растворов смеси бромистого алюминия и бромистого мышьяка в бензоле возрастает в продолжение 30 суток более чем в 1000 раз, что объясняется наличием медленно идущей реакции образования комплекса, состоящего из молекулы бромистого алюминия и трех молекул бензола.

В. А. Плотноковым и его сотрудниками были изучены также растворы в жидком бrome, жидком иоде, в расплавленных солях и иных растворителях. Большое внимание было уделено электролизу этих систем, ибо несомненно, что здесь можно ждать многочисленных практических приложений. Достаточно указать, что из растворов хлористого алюминия в расплавленном хлористом натрии электролизом может быть выделен металлический алюминий, что позволяет проводить алюминирование различных предметов. Покрyтия при этом получаютcя весьма гладкими и плотными. В. А. Плотнокову удалось выделить алюминий электролизом и из растворов в органических растворителях. Чрезвычайно любопытен также следующий факт: если погрузить в упомянутый уже расплав хлористого алюминия и хлористого натрия медную и алюминиевую пластинки и соединить их проводом (не вводя постороннего источника тока), то на медной пластинке происходит выделение алюминия, образующего сплав с медью. Аналогичным же образом, при погружении в водный раствор соли кадмия с одной стороны кадмиевого электрода, а с другой — электрода из сплава висмута, олова и свинца, происходит образование жидкого сплава

Вуда (состоящего из висмута, олова, свинца и кадмия). Это явление объясняется тем, что термодинамически сплав обладает меньшим запасом свободной энергии и более устойчив, чем его компоненты, взятые порознь. Поэтому упомянутые выше пары электродов составляют гальванические элементы, при замыкании которых идет ток и начинается электролиз, приводящий к образованию сплава.

Значительным вкладом в наше познание природы неводных растворов являются также работы проф. М. И. Усановича и его сотрудников. Ими были изучены электропроводность, вязкость и другие свойства многочисленных систем — растворов галогидных соединений мышьяка и сурьмы в различных эфирах, смесей различных кислот, нитросоединений и иных веществ. В этих исследованиях было показано, что основным условием для того, чтобы смесь двух компонентов обладала заметной электропроводностью, является образование между ними диссоциирующих химических соединений; в случае эфиров и хлористого мышьяка, например, подобными соединениями являются оксониевые комплексы, образующиеся за счет присоединения  $AsCl_3$  к эфирному кислороду. В тех случаях, когда химическое соединение между компонентами не образуется, система тока не проводит. Характерным примером, подтверждающим это положение, могут служить смеси серной и уксусной кислот и нитробензола. В системах: серная кислота — нитробензол и серная кислота — уксусная кислота было доказано образование определенных соединений; обе эти системы проводят ток. В системе уксусная кислота — нитробензол соединения не образуются и электропроводность отсутствует, несмотря на то, что диэлектрическая постоянная нитробензола сравнительно высока.

Исключением из этого правила являются системы, в которых один из компонентов (например, серная кислота) в чистом виде сам по себе обладает заметной проводимостью. В этих случаях возможно образование проводящих растворов и без наличия соединений; кривые электропроводности имеют при этом весьма своеобразный характер. Весьма интересен тот факт, что, например, в случае систем: серная кислота — диметилсульфат, серная кислота — азотная кислота и серная кислота — пикриновая кислота кривые электропроводности при внесении поправки на вязкость практически совпадают, т. е. проводимость определяется в этих случаях лишь концентрацией диссоциированного компонента (серной кислоты) и не зависит от природы растворителя. Таким образом работы М. И. Усановича подчеркивают, что химическое взаимодействие между растворителем и растворенным веществом имеет чрезвычайно существенное значение, зачастую превышающее роль диэлектрической постоянной.

Следует еще отметить, что М. И. Усановичем был предложен новый метод обнаружения образования химических соединений в растворе, основанный на изучении температурных коэффициентов электропроводности.

Среди неводных растворителей особый интерес представляют сжиженные газы, являющиеся в большинстве своем простейшими неорганиче-

скими растворителями. Понятно поэтому то внимание, которое привлекли к себе за последнее время растворы в сжиженных газах, в особенности в жидком аммиаке. Почти универсальная растворяющая способность жидкого аммиака, возможность получения в нем растворов щелочных металлов, многочисленных органических и неорганических соединений, все это сулит этому растворителю обширное применение не только для научных исследований, но и для практических целей.

В Физикохимическом институте им. Карпова проф. А. М. Монозоню и его сотрудниками (Шатенштейном, Плесковым, Гурьяновой и др.) был проведен ряд работ, охвативших значительный круг вопросов, связанных с поведением растворов в жидком аммиаке. Здесь прежде всего следует отметить удачное разрешение ряда методических затруднений, возникающих при работе с растворами в сжиженных газах, в результате чего были выработаны прецизионные методики определения растворимости, электропроводности, упругости пара, потенциометрии, поляриметрии и др. В виду того, что жидкий аммиак является растворителем с довольно высокой ионизирующей способностью, представляло значительный интерес выяснение того, насколько современная теория сильных электролитов применима к аммиачным растворам. Было показано, что классическая теория Дебая-Гюккеля оправдывается лишь при чрезвычайно низких концентрациях (ниже  $10^{-5}$  норм.); в более концентрированных растворах необходимо принятие в расчет возрастающего, по сравнению с водой, взаимодействия между ионами, описываемого современной теорией «ионной ассоциации» Фюсса-Крауса.

Далее, изучение электродных потенциалов подтвердило наличие у жидкого аммиака ряда специфических особенностей, из которых в первую очередь следует назвать весьма большое сродство молекулы  $\text{NH}_3$  к протону. Это находит свое выражение в большой прочности иона аммония и вносит ряд изменений в кислотно-основное равновесие в жидком аммиаке. Было показано, например, что в жидком аммиаке чрезвычайно возрастает сила слабых кислот; согласно измерениям электропроводности и каталитической активности столь слабые в воде кислоты, как сероводород и синильная кислота, в жидком аммиаке не уступают по силе кислотам типа соляной или азотной. С другой стороны, ряд закономерностей, имеющих место в водных растворах и касающихся термодинамической и каталитической активности кислот, в жидком аммиаке коренным образом видоизменяется.

В последнее время круг работ был здесь расширен в сторону изучения растворов в иных сжиженных газах (жидкий сернистый ангидрид), причем удалось, например, построить стройную картину поведения индикаторов в столь различных растворителях, как вода, жидкий аммиак и жидкий сернистый ангидрид.

Как отмечалось уже выше, изучение растворов в сжиженных газах несомненно может дать много практических приложений; к настоящему времени Институтом им. Карпова уже разработано несколько методов,

представляющих технологический интерес (каталитическое получение амидов жирных кислот аммонолизом жиров в жидком аммиаке, определение влаги в жидком сернистом ангидриде и жидком аммиаке).

Ряд интересных исследований растворов в жидком аммиаке был проведен также в Государственном институте прикладной химии. Здесь, с одной стороны, была изучена растворимость и электропроводность в ряде двойных и тройных систем (соли щелочных и щелочно-земельных металлов); с другой стороны, был проведен ряд электролизов, из которых наибольший интерес представляет электролитическое получение амида натрия (электролизом растворов хлористого натрия в жидком аммиаке, аналогично электролитическому получению едкого натра в водных растворах).

Заслуживает также быть отмеченной работа Н. П. Федотьева и его сотрудников по электролитическому получению металлического натрия из растворов в этилендиаминах.

Таким образом можно с удовлетворением констатировать, что в области изучения неводных растворов электролитов советская наука несомненно занимает одно из передовых мест, и нет никаких сомнений в том, что в дальнейшем ее роль здесь будет становиться все более и более значительной.

Что касается изучения водных растворов электролитов, то здесь число и роль наших работ более ограничены. Однако следует отметить ряд исследований, несомненно представляющих большой интерес. Сюда относятся работы проф. Б. Н. Финкельштейна, посвященные математической теории растворов сильных электролитов, далее ряд работ проф. А. И. Бродского и его сотрудников, в которых были исследованы оптические свойства (рефракция, Раман-спектры) сильных электролитов, причем было показано, что вплоть до значительных концентраций в растворах типичных сильных электролитов имеет место полная диссоциация. Особо нужно отметить работы той же школы по физикохимическим свойствам соединений, содержащих тяжелый водород. Проф. В. К. Семенченко и его сотрудниками был выполнен ряд прецизионных измерений электропроводности растворов сильных электролитов, причем была выработана методика, не уступающая по точности лучшим современным американским работам. Наконец, до настоящего времени сохранили все свое значение и более старые исследования электропроводности и вязкости концентрированных растворов электролитов, приведенные проф. А. И. Рабиновичем, в которых было обращено внимание на условность обычного противопоставления растворителя и растворенного вещества. Мы не останавливаемся здесь на чрезвычайно интересных работах проф. А. А. Гринберга и его сотрудников, ибо несмотря на широкое применение электрохимической методики они все же относятся скорее к области изучения комплексных соединений.

В целом остается пожелать, чтобы в будущем советские электрохимики уделили изучению водных растворов электролитов значительно большее внимание, ибо несмотря на огромный материал, накопленный здесь до сих пор, целый ряд вопросов еще ждет своего разрешения.

Советскими учеными выполнен также ряд ценных исследований по электрохимии расплавленных солей. Помимо упоминавшихся уже работ школы акад. Плотникова здесь следует назвать, например, исследования электропроводности различных стекол и стеклоподобных расплавов, выполненные Р. Мюллером и его сотрудниками, а также работы по изучению электрохимических свойств (электропроводность, электролиз, вязкость) различных расплавленных солей, ведущиеся проф. С. Карпачевым.

К работам по расплавленным солям и стеклам во многих отношениях тесно примыкают электрохимические исследования твердых кристаллических солей. Благодаря экспериментальным и теоретическим работам акад. А. Ф. Иоффе и его школы и проф. Я. И. Френкеля, много занимавшихся явлениями электропроводности, поляризации и диффузии в кристаллах, вклад советской науки в эту область знания очень велик. Однако, так как эти работы, производившиеся в физических институтах, найдут свое освещение в статьях по физике, мы здесь не будем подробнее на них останавливаться.

Перейдем теперь ко второму разделу электрохимии — *учению о возникновении разностей потенциалов на границе двух фаз и о химических реакциях*, которые происходят на этих границах при прохождении электрического тока. Классическая электрохимия интересовалась в первую очередь электродвижущими силами обратимых цепей, которые могут быть, по крайней мере принципиально, вычислены термодинамическим путем.

Ряд работ из этой области, относящихся по преимуществу к началу послереволюционного периода, был выполнен и у нас, главным образом по электродвижущим силам в неводных и концентрированных растворах (проф. Е. Пржеборовский, А. Саханов, проф. Н. Изгарышев), в дальнейшем, в соответствии с историческим развитием электрохимической науки, центр тяжести научного интереса сместился в сторону изучения механизма возникновения электродвижущих сил и течения электрохимических реакций. У нас получило широкое развитие то направление, которое стремится разрешать электрохимические проблемы на основе современной молекулярной физики и химической кинетики. Новый теоретический подход потребовал во многих случаях создания и новой экспериментальной техники и мы можем сейчас с уверенностью сказать, что советская электрохимия как по теоретическому подходу, так и по экспериментальной методике стоит на самых передовых научных позициях современной науки.

Работы, проведенные начиная с 1922 г. в лаборатории поверхностных явлений Института им. Л. Я. Карпова в Москве, а последние годы и в электрохимической лаборатории Московского университета, были посвящены в первую очередь вопросу о возникновении скачков потенциала на различных поверхностях раздела. Особый теоретический интерес представляет в этом отношении свободная поверхность жидкостей, так как здесь, в отличие от границы металл — раствор, невозможен переход ионов из одной фазы в другую, который затухивает другие процессы, и возник-

новение скачка потенциала в известном смысле протекает проще. С экспериментальной стороны, однако, эти измерения представляют гораздо большие трудности, чем обычные электрохимические измерения, и в первую очередь нужно было создать соответствующую методику измерений.

Из более старых работ в этом смысле имеет большое значение исследование Кенрика, однако только после того, как метод измерений был усовершенствован Гюйо в Париже, у нас в Институте им. Карпова и Шульманом и Райдилом в Кембридже, стало возможным широкое использование его как вспомогательного метода при физикохимических исследованиях.

Применение этого метода к растворам неорганических солей показало, что возникающие здесь скачки потенциала зависят от проникновения аниона в поверхностный слой, причем степень этого проникновения зависит от гидратации аниона: слабо гидратированные анионы легче «вылезают» на поверхность, чем сильно гидратированные. Таким образом можно было установить последовательность гидратации анионов и (впервые) правильное соотношение между гидратацией анионов и катионов. В случае органических соединений возникающие скачки потенциала оказываются зависящими от ориентировки молекул, находящихся в поверхностном слое. Если в состав этих молекул входят сильно дипольные группы, которые определенным образом ориентируются, например  $C-Br$  или  $C-Cl$ , возникают характерные скачки потенциала, измерение которых таким образом может дать информацию как о характере ориентировки, так и об электрической структуре молекул. Особенно эффектным примером являются исследованные в последнее время (Герович) пленки омега-бромзамещенных жирных кислот, содержащих атом галоида в конце цепи (считая от карбоксила). Такие пленки, как и в случае обычных жирных кислот, располагаются на поверхности так, что карбоксильная группа, обладающая большим сродством к воде, остается с ней связанной, а углеводородная цепь с атомом брома на конце обращается наружу. Поверхность оказывается таким образом как бы покрытой слоем отрицательно заряженных атомов брома, вследствие чего возникает весьма значительная (до 0.85 вольта) отрицательная разность потенциалов между наружной средой и раствором. Измерение разностей потенциалов органических веществ вместе с одновременным измерением поверхностного давления используется в настоящее время Райдилом, Адамом и их сотрудниками как метод определения их строения. Скачки потенциалов, вызванные адсорбцией ионов и ориентировкой молекул, возникают и на границе между металлом и раствором, однако в этом случае они перекрываются скачками потенциала, связанными с образованием двойного слоя. Двойной слой возникает в этих случаях потому, что ионы на такой границе раздела могут переходить из одной фазы в другую, пока не установится разность потенциалов, соответствующая условиям равновесия. Одной из задач современной электрохимии является создание методов, которые обеспечили бы возможность изучения этого процесса возникновения скачка потенциала, позволили бы

разделить его составляющие части. Таким методом является в частности измерение зависимости поверхностного натяжения металла от поляризации, которая выражается электрокапиллярной кривой.

После того как в более старых работах Гуи во Франции и А. Фрумкина были окончательно установлены основы теории электрокапиллярных явлений, электрокапиллярные измерения, проведенные на ряде объектов, как металлический галлий и амальгамы таллия (Городецкая и др.), показали, что в образовании разности потенциалов между металлом и раствором участвуют не только ионы двойного слоя и ориентированные молекулы, но и сама металлическая фаза, подобно тому как это имеет место при возникновении контактных разностей потенциалов между металлами в вакууме. Этим был решен в отрицательном смысле старый вопрос о возможности определения опытным путем «абсолютных» значений отдельных скачков потенциала.

Изучение электрокапиллярных явлений открывает возможность получить данные о двойном слое на поверхности металлов. Наличие последнего существенно влияет на ряд свойств металлов. Так, например, способность металла адсорбировать органические вещества, которая имеет такое большое значение в процессах гальваностегии, зависит от величины и знака заряда поверхности металла — при достаточно высоких значениях заряда эта адсорбция прекращается.

Подобным же образом степень прилипания газовых пузырьков также определяется интенсивностью электрического поля у поверхности металла, — чем меньше заряд, тем металл хуже смачивается, тем лучше прилипают пузырьки или капельки масла к металлу. На основании этих соображений удалось впервые дать объяснение зависимости величины пузырьков газа, выделяющихся при электролизе, от состава электролита и условий электролиза; удалось также дать теорию ряда других процессов, имеющих значение в практической электрохимии, как, например, катодное обезжиривание (Б. Кабанов). Исследования, проведенные в Институте прикладной химии в Ленинграде, выявили огромное значение явлений смачивания для правильной работы графитовых анодов при хлорном электролизе и показали возможность применения к этому случаю тех же теоретических представлений.

Другой путь изучения процесса возникновения скачка потенциала — это непосредственное наблюдение тех изменений в составе раствора, которые его сопровождают. В работе Фрумкина и Обручевой было впервые указано на своеобразие тех адсорбционных процессов, которые связаны с образованием двойного слоя на границе двух фаз. Позже немецкий ученый Ланге предложил для этих процессов не совсем удачное название «потенциалоопределяющая адсорбция», которое, однако, вошло в литературу. К таким адсорбционным процессам относятся, например, явления, наблюдающиеся при взаимодействии между активированным углем и растворами солей, когда в зависимости от своего газового заряда (кислород или водо-

род) уголь адсорбирует из нейтрального раствора кислоту или щелочь, разлагая соли на составные части. Таким образом удалось впервые объяснить до того времени загадочное поведение «кислородного» угля и предсказать, а затем подтвердить на опыте свойства «водородного» угля (Б. Брунс, Р. Бурштейн). Интересные данные получаются и при применении адсорбционных методов к платиновому электроду (А. Шлыгин); этим путем удалось впервые получить представление о том, как фактически возникает скачок потенциала на обычном водородном электроде.

В связи с этими работами было изучено поведение активированного угля (чистого и содержащего металлы) как газового электрода. В настоящее время результаты этих теоретических исследований используются и в прикладных работах инж. П. М. Спиридонова (Институт им. Карпова) по созданию нового типа газовых элементов на основе предложенной им оригинальной конструкции технических газовых электродов.

Существуют и чисто электрохимические методы, позволяющие подойти к выяснению строения границы металл — раствор. Таковым в первую очередь является определение емкости электрода, которое производится в общем так же, как определение емкости всякого конденсатора. Такие определения производились неоднократно и в прежнее время, начиная с классических работ Крюгера, однако все они давали слишком низкие значения, которые нельзя было согласовать с теоретическими представлениями о строении двойного слоя. Впервые М. Проскурнину в Институте им. Карпова удалось показать, что это расхождение вызвано следами загрязнений органического характера, которых не сумели избежать предыдущие исследователи и получить правильное значение емкости, отвечающее требованиям теории.

Изучение строения поверхности металла в растворе является, однако, только первым шагом при построении электрохимической теории. Оно определяет, так сказать, топографию той местности, в которой происходит электрохимическая реакция.

Дальнейшая задача — дать полную картину кинетического течения этих реакций с учетом влияния этого «окружения». Такая постановка вопроса стала актуальной после того, как М. Фольмер в 1930 г. показал, что стадией, определяющей скорость всего электрохимического процесса в случае получения водорода электролизом, является сама электрохимическая реакция разряда иона, а не последующие неэлектрохимические фазы процесса, как это думали раньше (теория замедленного разряда ионов). Для этого простейшего, но в то же время важнейшего электрохимического процесса, с которым мы имеем дело при электролизе воды и при растворении металлов в кислотах, Фрумкину действительно удалось связать кинетику реакции со строением двойного слоя и внести этим уточнение в теорию водородного перенапряжения. Эти выводы были подтверждены рядом экспериментальных исследований (С. Левина, Б. Кабанов, З. Иофа). Оказалось, что из электрохимических данных можно определить степень

диффузности двойного слоя, даже вычислить величину так называемого дзета-потенциала, хорошо нам знакомого из коллоидной химии.

Несомненно, что в настоящее время основной задачей, решение которой необходимо как для теоретической, так и для прикладной электрохимии, является систематическая разработка кинетики разнообразных электрохимических реакций на основе общего учения о скорости химических реакций и теории поверхностных явлений. Первые шаги в этом направлении уже сделаны.

Исследования по теории электродных процессов велись и в ряде других лабораторий. В первую очередь / необходимо указать на работы Н. И. Кобозева и его сотрудников (Некрасов, Монбланова), которые впервые показали, какое значение имеет в процессе разряда иона водорода и в процессе проникновения водорода в металл энергия адсорбции атома водорода на металле. Кобозев и Монбланова смогли на основе этих представлений предсказать и подтвердить затем на опыте тот кажущийся парадоксальным вывод, что отравители, снижающие каталитическую активность металла, в то же время могут повысить его электрокаталитические свойства. }

О. Есин и его сотрудники в Свердловске дали математические выражения для целого ряда электродных процессов, в особенности для процесса совместного разряда ионов двух металлов или металла и водорода. Ими же положено основание ряду работ, посвященных важной проблеме электродного потенциала металлов в растворах чужеродных ионов. В. В. Ипагьев и Шишкин в Институте высоких давлений широко развернули работу по изучению электрохимических явлений при высоких давлениях. Особенно большой интерес как с теоретической так и с прикладной стороны представляет изучение перенапряжения водорода под давлением, которое является научной основой для решения технической проблемы электролиза воды под высоким давлением при повышенных температурах. Полученные результаты в общем согласуются с теорией замедленного разряда ионов. Самарцевым в Оптическом институте разработан чрезвычайно тонкий интерферометрический метод наблюдения изменений концентрации, которые происходят при электролизе.

За рассматриваемый период большое значение получило введенное голландским ученым П. Дебайем представление о дипольном моменте — величине, которая характеризует электрические свойства молекулы. Измерение дипольного момента, как оказалось, во многих случаях дает возможность раскрыть строение сложных органических соединений, определить взаимное расположение групп и характер химической связи. У нас в Союзе ССР систематическая работа в этой области, тесно примыкающей к электрохимии, ведется в Отделе строения вещества Института им. Карпова Я. К. Сыркиным, В. Г. Васильевым и др. Ими изучается отклонение дипольного момента от его аддитивного значения в тех случаях, когда это отклонение вызывается наличием нескольких возможных валентных состояний, т. е. когда имеет место явление электронного резонанса, выте-

кающее из соображений квантовой химии; далее исследуется ориентационная поляризация смесей с целью подхода к вопросу о взаимодействии в растворах.

Метод измерения диэлектрических констант растворов применен для анализа смесей, встречающихся в производственных условиях. Сюда относятся, например, *o*-, *m*- и *n*-производные бензола и дизамещенные нафталены. В промышленности промежуточных продуктов этот метод может применяться в тех случаях, когда обычные химические методы анализа либо не осуществимы, либо представляют очень большие трудности.

По характеру этой статьи мы остановились здесь подробнее на работах, посвященных теоретическим основам электрохимии и механизму элементарных электрохимических процессов. Объем этих исследований по сравнению с общим объемом электрохимических работ, сделанных у нас, однако, не велик. Большое количество исследований, которых мы можем здесь коснуться только вскользь, было естественно посвящено непосредственно решению вопросов прикладной электрохимии в связи с требованиями растущей электрохимической промышленности. За годы первой и особенно второй пятилетки советская электрохимическая промышленность получила значительное развитие в связи с общим колоссальным подъемом народного хозяйства. Естественно, что создание ряда совершенно новых производств и расширение уже существующих потребовали напряженной научно-исследовательской работы как лабораторного, так и опытно-заводского характера.

По обоим типам аккумуляторов проделана большая исследовательская работа в центральной аккумуляторной лаборатории и Ленинградском химико-технологическом институте (проф. Кособрухов, проф. Лызлов и их сотрудники). Оригинальная конструкция элементов воздушной депolarизации создана благодаря работам элементной лаборатории Всесоюзного электротехнического института. Процессы, происходящие при хлорном электролизе, условия работы диафрагм и анода были детально изучены в Институте прикладной химии и Химико-технологическом институте в Ленинграде. Проф. И. И. Жуковым исследованы явления при электроосмотической очистке воды и поведение различных диафрагм при этом процессе. Конструкции электролизеров для электролиза воды под давлением и без него разработаны в Институте высоких давлений и в Институте азота (П. И. Соколов). В Украинском институте прикладной химии разработаны методы электролитического получения щелочных металлов в Свердловске, и в Институте «Нисалюминий» в Ленинграде решен ряд технологических вопросов, относящихся к электролизу расплавленных солей, в частности к получению магния. Разработан ряд оригинальных методов электросинтеза, например, получение гидросульфита (М. А. Рабинович). Ряд усовершенствований внесен в технологию процесса ртутного электролиза.

Необходимо подчеркнуть, что создателем нашей первой школы в области прикладной электрохимии был проф. П. П. Федотьев, классические

исследования которого по физикохимическим свойствам системы окись алюминия—криолит, начатые еще в дореволюционный период, дали научную основу для промышленного получения алюминия электролизом.

Настоящий перечень отнюдь не претендует на полноту и должен только дать представление о характере и разнообразии проделанных работ. Следует отметить, что последние годы характеризуются более тесной увязкой между теоретическими и прикладными работами, которые до недавнего времени были несколько разобщены. С одной стороны, в более теоретических лабораториях ставится ряд работ чисто прикладного характера, устраиваются конференции, на которых прикладные проблемы освещаются с теоретической точки зрения, с другой стороны, в работах отраслевых институтов все в большей степени используются выводы теоретических исследований. Это слияние теоретической и прикладной работы в дальнейшем должно пойти, конечно, еще гораздо дальше.

Остановимся теперь несколько подробнее на одном электрохимическом процессе, который представляет особый интерес как с теоретической, так и с прикладной стороны и который мы до сих пор не рассматривали — на процессе осаждения металлов из водных растворов.<sup>1</sup> Интересно, что первые удачные опыты по гальванотехнике были произведены еще в прошлом веке русским ученым Якоби, но в условиях отсталости промышленности царской России гальванотехника не могла успешно развиваться. Вплоть до революции электролитическое покрытие металлами производилось у нас в кустарных мастерских по старинным рецептам; за границей к этому времени гальванотехника уже превратилась в отрасль крупного производства.

Первый период развития советской гальванотехники в значительной степени характеризовался освоением уже известных технологических методов. В первую очередь наши институты и заводы освоили улучшенные методы цинкования и никелирования и ввели столь важное для автомобильной промышленности хромирование. Параллельно развивалась работа по теории электрохимического осаждения металлов. Большое количество вопросов теории гальванотехники было исследовано проф. Н. А. Изгарышевым. Он со своими сотрудниками изучал поляризацию электродов в присутствии коллоидов, влияние растворителей на поляризацию, влияние переменного тока на осаждение металлов и т. д. В дальнейшем этой школой, лабораторией прикладной электрохимии Института им. Карпова (Д. В. Степанов), Институтом прикладной химии в Ленинграде и другими исследовательскими учреждениями был освоен ряд новых гальванотехнических процессов и методов. Были разъяснены тонкости технологического процесса свинцевания и лужения из щелочных и кислых растворов (Машовец, Беляев, Маршак); новые методы были успешно применены на крупных заводах. Параллельно были освоены и испытания металлических осад-

<sup>1</sup> Этот раздел составлен Б. Н. Кабановым.

ков на прочность, пористость, отражательную способность и т. д. В последнее время советские электрохимики разрабатывают новую проблему гальваностегии — осаждение металлических сплавов, и здесь уже получены ценные результаты.

За последнее десятилетие развитие советской гальванотехники характеризуется, с одной стороны, стремлением переходить к ускоренным методам работы, с другой стороны — стремлением создать теоретическую основу для дальнейшего улучшения методов электрохимических покрытий. Разработаны методы быстрого цинкования, лужения и меднения проволоки.

Работа с изделиями сложной формы вызвала необходимость исследовать вопрос о рассеивающей способности ванны (Кудрявцев). Водород, растворенный в электроосажденном металле, сильно влияет на его качество. Это выдвинуло вопрос о диффузии водорода в металлах. В этой области у нас сделано несколько ценных исследований. Целый ряд работ (особенно Н. Бирюкова) был посвящен выяснению природы сложных процессов, происходящих у электродов при хромировании.

В последние годы советские электрохимики (ученики акад. Кистяковского — Горбунова, Данков, а также Самарцев в Олтинском институте) взялись и за центральный вопрос теории гальванотехники — выяснение природы самого процесса кристаллизации металлов под током; кристаллизация протекает весьма различно, в зависимости от условий электролиза. Особое внимание заслуживает выяснение роли так называемых присадок или добавок к гальваническим ваннам, ибо ничтожные количества одних органических веществ значительно улучшают свойства осадка — блеск, эластичность, плотность; примесь других безнадежно портит ванну.

Помимо электрохимических процессов в растворах и расплавах в настоящее время большой интерес представляют реакции, происходящие при электрическом разряде в газах. Характер их несколько отличается от реакций в растворах, поскольку ионы в газах, не связанные с растворителем, обладают очень большим запасом свободной энергии и являются поэтому при обыкновенной температуре неустойчивыми образованиями: они возникают под действием приложенной извне энергии и затем исчезают, причем вещество претерпевает глубокие химические превращения. Реакции в электроразряде уже сейчас имеют практическое значение, которое несомненно в дальнейшем еще сильно возрастет. Работы в этой совершенно новой для нас области получили в последние годы довольно широкое развитие. Исследования Н. Кобозева и С. Васильева очень много дали для раскрытия общих законов кинетики реакций в разряде; ими же достигнуты значительные успехи в применении электроразряда к получению ацетиленов из метана и к классической проблеме окисления азота. С. Рогинским и А. Шехтер раскрыт механизм ряда реакций в разряде, как, например, образование аммиака при ударе положительными ионами. В ближайшем будущем мы несомненно будем свидетелями переноса методов электроразряда в нашу промышленность.

Двадцать лет Советской власти привели к созданию в нашей стране крупной электрохимической промышленности, к широкому внедрению электрохимических методов в различные отрасли производства и к всестороннему развитию электрохимической теории. Многое уже сделано, однако еще больше предстоит впереди. Развитие прикладной электрохимии, заинтересованной в дешевой электроэнергии, распределяемой государством, в создании мощных энергохимических комбинатов, в широком использовании всех достижений теоретической науки, может быть еще больше, чем развитие какой-либо другой отрасли промышленности, связано с социалистическими формами народного хозяйства. Все, что нужно для дальнейшего мощного роста электрохимической промышленности в нашей стране, может дать Советская власть, а в таком масштабе — только Советская власть.

Вместе с ростом электрохимической промышленности будет у нас развиваться и теоретическая электрохимия, создавая новые процессы и методы, и мы в праве ожидать, что в недалеком будущем Советский Союз по развитию всех разделов электрохимии займет первое место в мире.

## ЛИТЕРАТУРА

### 1. Теория растворов

- <sup>1</sup> Свойства растворов электролитов (Труды 5 Физико-химической конференции. НХТИ, Л. (1930).
- <sup>2</sup> Труды 12 Физико-химической конференции по свойствам жидкостей и растворов. Журн. физ. химии, **7** (1936).
- <sup>3</sup> Труды 1 Всесоюзной Конференции по неводным растворам. Киев (1936).
- <sup>4</sup> Д. Поспехов, Об исследовании неводных растворов. Успехи химии, **6**, 515 (1937).
- <sup>5</sup> М. Усанович, Природа электропроводности неводных растворов. Журн. физ. химии, **6**, 923 (1935).
- <sup>6</sup> А. Бродский, Современная теория электролитов (1934).
- <sup>7</sup> Г. Фалькенгаген, Электролиты. ОНТИ, Л. (1935).

### 2. Электродные потенциалы и электрохимические реакции

- <sup>8</sup> А. Эйкен, Курс химической физики. Вып. 2, пер. с нем. с доп. А. Фрумкина. ОНТИ (1933).
- <sup>9</sup> А. Фрумкин, Электрокапиллярные явления и электродные потенциалы. Одесса (1919); Die Elektrokapillarkurve. Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften, **7**, 235 (1928); Двойной слой в электрохимии. Успехи химии, **4**, 987 (1935).
- <sup>10</sup> Электрические и электрохимические свойства металлов. 2-я Конференция по физико-химическим вопросам. НХТИ, Л. (1928).
- <sup>11</sup> Труды 9-й Физико-химической конференции по поверхностным явлениям. Журн. физ. химии, **5**, вып. 2—3 (1934).
- <sup>12</sup> Поверхностные явления. Тр. сессии физ. и хим. групп Акад. Наук. ОМЕН, сер. хим., № 5 (1936).

- О. Есин, Современные теории сверхнапряжения. Успехи химии, 2, 493 (1933).  
М. Дал. Основы теоретической и экспериментальной электрохимии. Пер. с англ. с доп. под ред. А. Фрумкина. ОНТИ (1937).

### 3. Прикладная электрохимия

- В. Энгельгардт, Руководство по технической электрохимии, т. 1. Электрометаллургия водных растворов, пер. под ред. Н. А. Изгарышева. ОНТИ (1937); т. 3. Технический электролиз расплавленных сред, пер. под ред. и с доп. С. Плетнева. ОНТИ (1936).  
Ю. Баймаков, Электролитическое осаждение металлов. Л. (1925).  
Н. А. Изгарышев, Электрохимия и ее технические применения. Л. (1929).  
Лайнер и Кудрявцев, Основы гальваностегии. Ч. 1, М.—Л. (1936).  
Лайнер, Хромирование металлов. М.—Л. (1932).  
Лапин и Гольц, Электролитическое хромирование. ГХТИ (1933).  
П. Беляев, Электролитическое свинцевание. ГХТИ (1933).  
J. Billitzer, Helvetica Chimica Acta (1936). (Обзор современного состояния технической электрохимии).  
П. Ф. Антипин, А. Ф. Алабышев, Б. П. Артамонов, В. П. Борзковский и Н. А. Белозерский. Электрохимия расплавленных солей. ОНТИ (1937).

### 4. Реакция в электроразряде

- А. Б. Шехтер, Химические реакции в электрическом разряде.

Большое количество оригинальных статей по теоретической и прикладной электрохимии советских авторов печатается в журналах: Журнал физической химии, Журнал общей химии, Журнал химической промышленности, Acta physico-chemicalia.