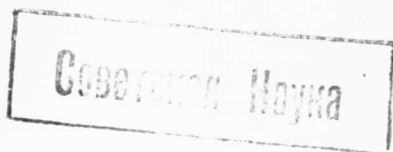


162

Фрумкин

доклад на
общем собра-
нии АН СССР
29.01.1941 г.



№ 3, 1941 г.

с 37-38

ДВОЙНОЙ СЛОЙ И МЕХАНИЗМ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ¹

Акад. А. Н. Фрумкин

Физико-химический институт им. Л. Я. Карпова

Здесь об
элементеСтирнго-
нова П.

Тема моего доклада несколько шире заглавия. Я хочу рассказать о тех факторах, которые определяют собой возникновение электродвижущих сил или разности потенциалов в гальваническом элементе на границе между металлами и раствором и лежат в основе явлений, происходящих при электролизе. Я все же назвал доклад «Двойной слой и механизм электрохимических процессов», так как работы, которые проводились мною и моими сотрудниками в течение ряда лет, главным образом в Институте им. Л. Я. Карпова, были посвящены в первую очередь этому вопросу, хотя, конечно, полная теория должна учитывать также ряд других явлений, часть которых может иметь не меньшее значение, чем образование двойного слоя.

Я должен сказать, что приступаю к этому докладу с некоторым беспокойством. Проблема гальванических элементов, проблема возникновения электродвижущих сил несомненно представляет значительный научный интерес. Доказательством может служить тот факт, что в течение XIX—XX вв. данными проблемами занимался ряд крупнейших ученых. Однако сущность этой проблемы плохо поддается наглядному и элементарному изложению. Физические основы электрохимических процессов не очень просты. Это, может быть, и привело к тому, что на сегодня упомянутые вопросы излагаются в разных учебниках совершенно по-разному. Поэтому я должен начать с элементарных сторон вопроса, и о новых результатах работы я смогу сказать гораздо меньше, чем мне бы хотелось. Если бы я начал прямо с изложения новейших результатов, то, я боюсь, это было бы недостаточно понятным.

Гальванический элемент схематически изображен на рис. 1. В качестве примера я взял хорошо известный элемент Даниэля. Он состоит из пластинки меди, погруженной в раствор сернокислой меди, и пластинки цинка, погруженной в раствор сернокислого цинка. Это был первый рациональный гальванический элемент, сконструированный около 100 лет назад и на практике применяющийся в некоторых случаях еще сегодня. Вместо того чтобы рассматривать процессы, которые происходят в элемен-

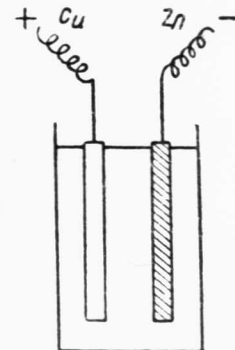


Рис. 1. Схема элемента Даниэля

¹ Доклад на общем собрании Академии наук СССР 29 января 1941 г.

те в целом, проще и удобнее рассматривать отдельно процессы на каждой из поверхностей раздела — между медью и раствором, с одной стороны, и цинком и раствором — с другой.

Раньше чем разобрать, что происходит на поверхности раздела, когда приходят в соприкосновение металл и раствор, рассмотрим более простой случай. Погрузим в раствор не металл, а какое-нибудь

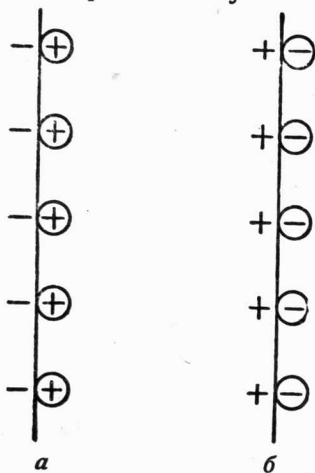


Рис. 2. Схема двойного слоя: а — металл отрицателен; б — металл положителен

вещество, образующее в растворе нейтральные в электрическом отношении частицы, скажем — кусок сахара. Тогда молекулы сахара будут переходить в водный раствор или, если мы взяли вначале пересыщенный раствор сахара, будут идти из раствора в сахар. Этот процесс продолжается до тех пор, пока не установится концентрация, соответствующая насыщению раствора сахаром. И тогда, конечно, процесс перехода в ту и другую сторону не остановится, но мы будем иметь кинетическое равновесие, когда скорости прямого и обратного процесса сделаются равными.

Если вместо сахара взять пластинку цинка, то на первый взгляд может показаться, что должно произойти то же самое, т. е. цинк должен переходить в раствор или обратно — ионы цинка из раствора должны

осаждаться на цинке, пока не установится какая-то концентрация насыщения. Однако здесь имеется одно очень существенное отличие: цинк поступает в раствор не в виде незаряженных частиц, какими являются молекулы сахара, а в виде заряженных частиц — ионов. Поэтому, когда цинк переходит из металла в раствор, на поверхности его и в растворе возникают свободные заряды. То же самое происходит при обратном процессе. Эти свободные заряды притягивают друг друга и скопляются на поверхности раздела, образуя то, что мы называем двойным слоем, обе обкладки которого находятся по разным сторонам поверхности раздела.

Такие двойные слои в простейшем, грубо схематическом виде изображены на рис. 2. Рис. 2,а показывает переход ионов цинка в раствор, когда поверхность заряжается отрицательно, а раствор — положительно; рис. 2,б изображает результат обратного процесса, когда поверхность заряжается положительно, а раствор — отрицательно.

Процесс перехода ионов из одной фазы в другую прекращается не в силу тех причин, которые останавливают процесс перехода молекул сахара. При образовании двойного слоя между зарядами, находящимися в обеих фазах, возникает разность потенциалов, и эта разность потенциалов влияет на процесс перехода: она замедляет процесс, идущий в одну сторону по сравнению с первоначальной скоростью его, когда еще разности потенциалов не было, и ускоряет обратный процесс. Поэтому процесс перехода ионов в целом остановится не по достижении некоторой равновесной концентрации, а по достижении некоторой равновесной разности потенциалов, когда изменение концентрации в растворе может быть еще чрезвычайно малым. В этом — существенное отличие процессов, протекающих с заряженными частицами, от процессов, протекающих с незаряженными частицами.

Когда достигается некоторое равновесное значение разности потенциалов, то, конечно, как и в случае сахара, переход ионов не прекратится, но только скорость перехода между фазами в прямом и обратном направлении станет одинаковой. В настоящее время, применяя радиоактивные индикаторы или тяжелый водород, мы можем экспериментально доказать, что такое равновесие имеет динамический, а не статический характер, что и в равновесии переход из одной фазы в другую продолжается с определенной скоростью, но только теперь уже скорости прямого и обратного процессов между собой равны и друг друга уравнивают.

Такая схема образования двойного слоя была дана в несколько ином изложении впервые Нернстом. Нернст и его ученики описали и первые опыты, относящиеся к экспериментальной проверке этих представлений. Нужно, однако, сказать, что эти исследования в школе Нернста не продвинулись особенно далеко, так как вскоре они встретили большие экспериментальные трудности, к которым я еще вернусь.

В дальнейшем вопрос о строении двойного слоя в электрохимической науке в известном смысле отодвинулся на задний план. Это объясняется следующим обстоятельством. Для того чтобы определить, на чем остановится процесс перехода ионов при соприкосновении металла с раствором, какой, иными словами, установится равновесный потенциал, в сущности, не нужно знать строения двойного слоя, потому что равновесный потенциал определяется свободной энергией той химической реакции обмена ионами, которая происходит на данной границе.

Термодинамика во многих случаях позволяет нам сделать выводы, правда, ограниченные, о ходе химических реакций без рассмотрения их внутреннего механизма. Поэтому в электрохимии, как и в других отраслях химической науки, мы имели довольно длительный период развития, когда применение термодинамического метода заслоняло исследование молекулярного механизма. Поскольку целый ряд вопросов, относящихся, впрочем, только к равновесным системам, составляющим в действительности лишь небольшую часть практически важных объектов, можно было решить, не исследуя этого механизма, и поскольку самое исследование молекулярного механизма было весьма затруднительным, этими проблемами почти перестали заниматься. Правда, некоторые ученые-одиночки, например замечательный французский ученый Гуи, продолжали исследование, связанные с теорией двойного слоя, но большого влияния на развитие электрохимической науки в целом (как видно из содержания учебников и руководств того периода) эти работы в течение долгого времени не имели.

Выясним сначала, как можно показать, что двойной слой действительно существует, что это — не фантазия ученых.

Рассмотрим простой пример. Возьмем электрод, часто применяемый в измерительной практике, — водородный электрод, который получается, если платину, покрытую платиновой чернью, насытить при обыкновенной температуре водородом. Об этом водородном электроде написано много книг. Однако в них, за исключением, может быть, тех книг, которые появились в самое последнее время, ни слова не говорится о том, как возникает скачок потенциала на водородном электроде. Между тем механизм возникновения скачка потенциала в этом случае можно продемонстрировать простым опытом.

Возьмем такой электрод и погрузим в раствор поваренной соли. Двойной слой будет возникать следующим образом. Растворенный водород адсорбируется на поверхности металла. Атомы водорода переходят в ионы, поступающие в раствор, вследствие чего металл заряжается отрицательно и к поверхности притягиваются имеющиеся в растворе в большой концентрации положительные ионы натрия. Иначе говоря, часть ионов натрия в растворе заменяется ионами водорода. Раствор соли, который был нейтральным, из-за образования двойного слоя становится кислым. Здесь мы наблюдаем непосредственно химическую реакцию, которая является количественным выражением процесса образования двойного слоя.

Если этот опыт оформить несколько по-иному, он может служить не только для доказательства возникновения двойного слоя, но и для измерения числа зарядов на поверхности металла, для экспериментального исследования двойного слоя. Это один из разработанных в последнее время прямых методов изучения двойного слоя, который особенно пригоден в случае электродов с большой величиной поверхности металла.

Надо сказать, что до последнего времени было очень мало, вернее почти совсем не было, прямых методов изучения двойного слоя. Гораздо лучше были разработаны косвенные методы, основанные на том, что двойной слой, в котором противоположные заряды расположены на очень малых, молекулярных расстояниях, содержит большие запасы электрической энергии и поэтому, несмотря на очень малую толщину, очень существенно изменяет свойства поверхности металла.



Рис. 3. Капля масла на ртутном электроде в растворе

Такие изменения наблюдались впервые в виде изменения поверхностного натяжения. Эти явления—явления электрокапиллярности — были изучены уже

Липпманом и Гельмгольцем, а впоследствии — Гуи. Я сам очень много ими занимался, однако сейчас не буду о них говорить, так как это завело бы нас слишком далеко. Вместо этого я хочу коснуться других явлений, которые, может быть, более наглядны.

На рис. 3 изображена капля масла, помещенная на поверхности ртутного электрода в растворе сернокислого натрия. На этой поверхности ртути мы можем, изменяя поляризацию, создавать, по желанию, тот или другой двойной слой. Начиная с определенного потенциала (при котором нет двойного слоя), число зарядов двойного слоя при увеличении поляризации будет расти.

На рис. 3, 4 и 5 мы видим, что по мере изменения величины заряда двойного слоя меняются свойства поверхности металла. Когда заряд поверхности металла увеличивается (рис. 4), она сильнее притягивает воду, которая обладает большей диэлектрической постоянной, чем масло; капля начинает собираться и частично отрывается. Когда металл слабо заряжен, выступают молекулярные ван-дер-ваальсовские силы, и масло вытесняет воду (рис. 3). Поэтому, изменяя поляризацию, мы, как говорят в коллоидной химии, меняем степень гидрофильности металла и смачиваемости его водой. При очень сильной поляризации (рис. 5) мы можем полностью удалить масло.

Подобные же явления происходят и при выделении пузырьков газа на поверхности электродов, с которым мы имеем дело на практике, например, при электрическом получении водорода и кислорода.

Если выделение газа происходит при таких потенциалах, при которых поверхность сильно заряжена, т. е. имеется двойной слой большой плотности, то пузырьки легко сгоняются притяжени-

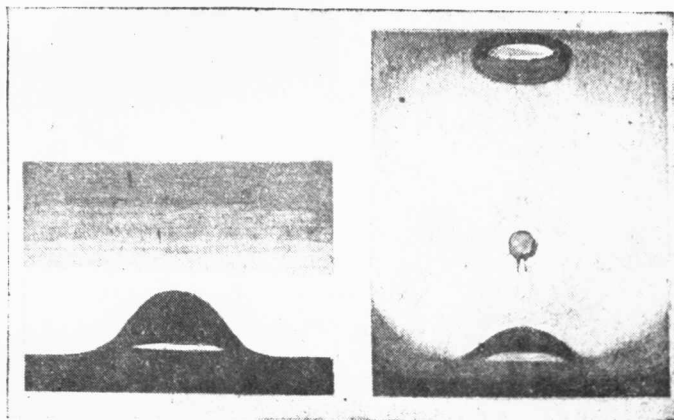


Рис. 4. Влияние увеличения заряда двойного слоя на катоде (часть капли отрывается от электрода и всплывает)

ем воды к металлу, и газ выделяется в виде очень мелких пузырьков (рис. 6,а). Если же выделение газа происходит при малом заряде двойного слоя, то мы получаем прилипание пузырьков (рис. 6,б), которые нарастают до больших размеров и оказывают большее сопротивление гидро-

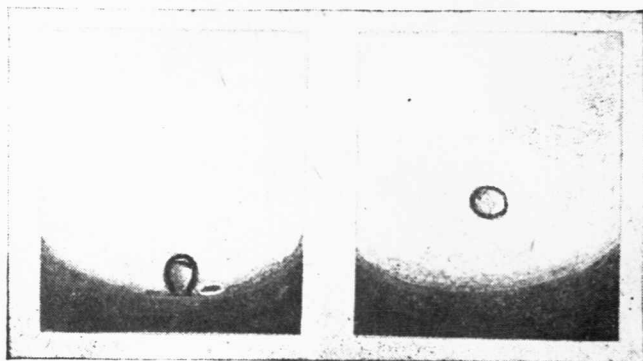
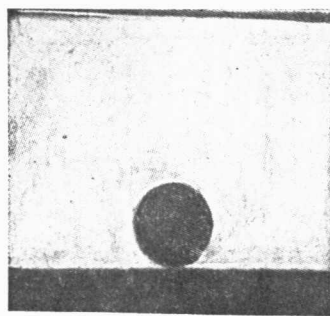
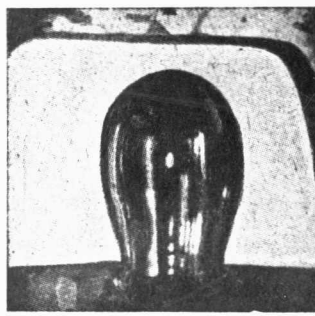


Рис. 5. Полное удаление капли масла с электрода при очень больших зарядах двойного слоя



а



б

Рис. 6. Пузырьки на электроде в момент отрыва: а — при большом заряде двойного слоя; б — при малом заряде

зует довольно крупные пузырьки, быстро поднимающиеся вверх, а выделяющийся на катоде водород — мелкие пузырьки, поднимающиеся очень медленно; раствор становится молочнобелым. Заметим, что здесь дело не в химической природе газов, а в том, что выде-

статическим силам, поднимающим их вверх. Таким образом, величина пузырьков, отрывающихся от электродов и поднимающихся в растворе, зависит от величины заряда двойного слоя. Если электролиз идет в щелочном растворе, то выделяющийся на аноде кислород обра-

ление газа на катоде в щелочном растворе идет при очень сильной поляризации электрода, при большом заряде двойного слоя, при котором поверхность хорошо смачивается раствором. Напротив, при том сравнительно слабом заряде поверхности, который имеется на аноде, образуются большие пузырьки. Легко доказать, что здесь дело действительно не в химической природе газа. Если вести электролиз не в щелочи, а в кислоте, то различие между размерами пузырьков исчезает. Разность потенциалов на электродах будет такова, что того большого расхождения в заряде двойного слоя, которое имелось в щелочном растворе, в кислоте не получается. Здесь размеры пузырьков на обоих электродах приблизительно одинаковы, пузырьки кислорода даже несколько меньше, чем пузырьки водорода.

Эти опыты чрезвычайно наглядно демонстрируют влияние двойного слоя на свойства поверхности металла. Кстати нужно сказать, что эти явления, сопровождающие выделение газов при электролизе, издавна наблюдались в каждой лаборатории при электролитическом получении водорода и кислорода, не говоря уже о техническом электролизе воды. Однако до недавнего времени, до тех пор пока нами с Б. Н. Кабановым и А. В. Городецкой не была разработана теория данного явления, в литературе не существовало сколько-нибудь правильного объяснения этих элементарных опытов.

Явления изменения смачиваемости имеют очень большое значение в техническом электролизе. Так, смачиваемость электродов может определять собой течение процессов их разрушения. Например, при хлорном электролизе разрушение анода зависит от проникновения раствора в поры анода, вызванного повышенной смачиваемостью поляризованного электрода. Далее, величина пузырьков и скорость поднятия их в растворе имеют очень большое значение при техническом электролизе воды, влияя на сопротивление раствора в ванне. Вытеснение масла водой при катодной поляризации лежит в основе технического процесса катодного обезжиривания металлов.

Я остановился на изменении смачивания как на примере косвенного метода, обнаруживающего действия двойного слоя, но эти косвенные методы не являются особенно точными.

В последние годы удалось довольно далеко продвинуть разработку более прямых методов исследования двойного слоя. Двойной слой можно сравнить с обыкновенным конденсатором. Заряд, распределенный на поверхности металла, соответствует заряду в одной обкладке конденсатора, а слой ионов, притянутый из раствора к поверхности, соответствует заряду второй обкладки (рис. 2). Конечно, здесь не следует забывать о существующем различии между макро- и микросистемами, которое, однако, не мешает нам говорить о двойном слое в первом приближении как о конденсаторе. Емкость обычного конденсатора измеряется следующим образом: мы заряжаем конденсатор постоянным или переменным током и смотрим, как изменяется его потенциал. Но очевидно, что то же самое можно сделать и с двойным слоем на поверхности металла. Необходимо только, чтобы при тех потенциалах, при которых мы проводим этот опыт, между обкладками конденсатора не протекал ток, т. е. не происходило самопроизвольного образования или разряда двойного слоя. Тогда, сообщая поверхности металла извне некоторый заряд, мы можем наблюдать, как изменяется потенциал металла, и таким образом измерить емкость, а отсюда рассчитать толщину двойного слоя, т. е. проникнуть вглубь его структуры.

К определению этой структуры можно подойти и теоретически и, надо сказать, теория в данном отношении несколько обогатилась.

опыт. Первые шаги в этом направлении были сделаны Гельмгольцем, с именем которого обычно связывают простейшую модель двойного слоя, изображенную на рис. 2. Потом теория двойного слоя, образующегося в разбавленных растворах, была разработана Гуи. Наконец, немецкий физик Штерн дал такую теорию, которую и сегодня можно считать приближенно выясняющей структуру двойного слоя.

Наряду с результатами этих расчетов, основанных на рассмотрении определенных моделей, некоторые данные можно было получить из косвенных методов наблюдения, например, из исследования электрокапиллярности. Совокупность этих теоретических данных привела к следующему выводу: в растворах сравнительно высокой концентрации, с которыми обычно оперирует электрохимия, образуется двойной слой, в первом приближении соответствующий рис. 2 — ионы плотно прилегают к поверхности, т. е. подходят к поверхности настолько, насколько позволяют их радиусы.

Можно вычислить, какую же емкость должен иметь такой двойной слой. Эта емкость, по сравнению с обычными конденсаторами с металлическими обкладками, огромна — порядка 20 микрофард на 1 см^2 ; кроме того она зависит еще от потенциала, на чем я здесь, однако, подробнее не могу останавливаться.

Как я уже сказал, емкость двойного слоя можно измерить и прямыми методами. Такие измерения делались неоднократно, начиная с опытов Крюгера и кончая последними работами Райдиля и Боудена в Кембридже и в лаборатории Фольмера в Берлине. Однако все эти экспериментальные данные сильно противоречили теории: теория давала значение около 20 микрофард на 1 см^2 при отрицательном знаке заряда металла, а опыт — значительно меньшие значения — 10—7—5 микрофард, причем в более поздних, казалось бы более совершенных, работах получались наиболее низкие значения. Это противоречие между теорией и опытом задерживало развитие всей проблемы. Казалось, что в конце концов самые основы вопроса о строении двойного слоя не могут быть выяснены.

В 1934 г. М. А. Проскурнин и я решили заняться этой проблемой с экспериментальной стороны, чтобы выяснить причину противоречия. Был построен прибор, на котором я останавливаться не буду, и были произведены измерения емкости. При этом получились неожиданные результаты. В первых опытах значения емкости и у нас получались слишком низкие, но не сразу. В первый момент они почти соответствовали теоретическим, но затем емкость все более и более падала и в конце концов достигала значений, которые наблюдались и другими авторами. Это навело нас на мысль, что поверхность металла (мы пользовались ртутью) постепенно загрязнялась какими-то органическими веществами, накопление которых должно было бы влиять именно в этом направлении. И действительно, когда аппаратура была собрана таким образом, что возможность загрязнения была полностью исключена, получились величины, которые соответствовали теоретическим.

На рис. 7 на оси абсцисс отложены потенциалы, на оси ординат — значения емкости, которая, как я уже сказал, яв-

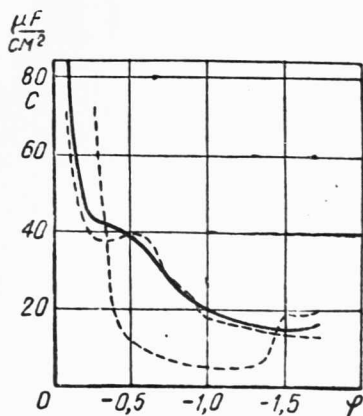


Рис. 7. Зависимость емкости двойного слоя от потенциала в чистом и загрязненном (нижний пунктир) растворах

ляется функцией потенциала. Пунктирная нижняя кривая—такого же типа, как и у других авторов, а верхняя кривая (верхний пунктир), практически совпадающая с теоретической кривой, — линия, получаемая нами по устранении возможности загрязнения. Если к нашему чистому электроду мы прикасались органическим веществом (замазкой), то мгновенно получалась нижняя кривая, которая соответствует гораздо более низким значениям емкости.

Почему органические вещества так сильно влияют на емкость? Это явление объясняется тем, что молекулы органического вещества внедряются между ионами и

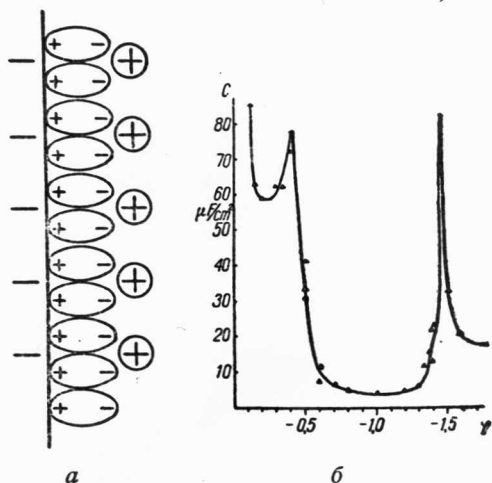


Рис. 8. Влияние органического соединения на двойной слой: а — схема двойного слоя; б — емкость двойного слоя в присутствии органического вещества

поверхностью металла и отодвигают ионы (рис. 8,а). Расстояние между обкладками двойного слоя при этом увеличивается, и емкость понижается. Любопытно, что в этом случае на основании измерения емкости двойного слоя мы можем прямо определить длину молекулы органического вещества, и значения, которые таким образом получаются для высокомолекулярных веществ, удовлетворительно сходятся с рентгенографическими данными. Так, для цетилового спирта длина молекулы оказывается равной 1,9 миллимикрона.

Теперь я хотел бы обратить внимание на следующее явление. Я уже говорил, когда мы разбирали вопросы смачивания, что увеличение заряда двойного слоя сгоняет органическое вещество, которое было взято в виде капли. Речь шла о макросистеме с сравнительно толстым слоем, но то же самое относится и к мономолекулярному слою, к микросистеме. Поэтому если мы измеряем емкость двойного слоя при разных потенциалах в присутствии органического вещества (особенно в случае не слишком длинной молекулы), то оказывается, что органическое вещество влияет на емкость только при определенных потенциалах именно до тех пор, пока заряд двойного слоя не слишком велик. Если создать на поверхности большой заряд, то он сгоняет всю адсорбированную органику, так же как он сгонял каплю масла. В области, переходной между потенциалами, при которых поверхность еще загрязнена, и потенциалами, при которых она становится чистой, мы имеем повышенное значение емкости (рис. 8,б). Это объясняется существованием некоторого «скрытого» электричества (аналогично, скажем, скрытой теплоте плавления), которое тратится на зарядение поверхности при переходе из одного состояния в другое. Таким образом, высокие значения емкости являются признаком фазового перехода в поверхностном слое.

После того как были получены надежные данные о двойном слое для наиболее доступных систем, можно было применить этот метод к исследованию двойного слоя и в таких условиях, в которых прежние методы были неприменимы. Нужно сказать, что особый интерес представляет структура двойного слоя в области сильно разбавленных растворов. Как хорошо известно из техники и ряда лаборатор-

ных исследований, частицы металла или другого вещества, находящиеся в растворе, при наложении внешнего электрического поля приходят в движение. Это явление электрокинетического переноса, или катафореза, было много раз описано и изучено. Особенное значение имеет оно для коллоидной химии. Очень легко сообразить, что плоский гельмгольцевский двойной слой, подобный изображенному на рис. 2, таких явлений дать не может. Заряды тут как бы соединены в одно целое, и по отношению к внешнему полю вся частица должна вести себя как электронейтральная. Поэтому такое представление о строении двойного слоя не может объяснить электрокинетические явления. Изучение этого вопроса привело к выводу, что в разбавленных растворах двойной слой имеет другое распределение ионов. Ионы не все подходят вплотную к поверхности, а статистически распределяются на различных расстояниях от металла. На рис. 9,а изображен такой «диффузный» двойной слой.

Гуй и Штерн дали замечательный расчет перехода слоя в диффузное состояние при разбавлении раствора. Этот процесс будет совершаться тем легче, чем меньше плотность зарядов в двойном слое. В диффузном слое противоположные заряды дальше отстоят друг от друга, чем в гельмгольцевском, следовательно, емкость диффузного слоя меньше, чем емкость гельмгольцевского.

Поэтому в разбавленных растворах мы должны иметь минимальное значение емкости при том потенциале, при котором заряд двойного слоя приближается к нулю. На кривой, изображающей зависимость емкости от потенциала для разбавленного раствора, получится резкий минимум в области потенциалов, соответствующих нулевому заряду поверхности металла (рис. 9,б). Измерение емкости в разбавленных растворах, обладающих большим сопротивлением, является с экспериментальной стороны затруднительным. Эта задача была удачно разрешена в нашей лаборатории М. А. Проскурным и М. А. Ворсиной. Им удалось произвести измерения емкости при концентрациях до 10^{-4} нормального раствора.

На верхней кривой (рис. 9,б), соответствующей измерениям емкости в сравнительно концентрированном растворе (0,1-нормальном), никакого влияния диффузности слоя не видно. Когда же мы понижаем концентрацию, мы спускаемся в область все более и более диффузных двойных слоев и получаем минимум на кривой емкости, который и соответствует максимальному раздвижению ионных обкладок.

Интересно отметить следующее обстоятельство. Толщина диффузного слоя, которую мы можем вычислить и измерить, — по суще-

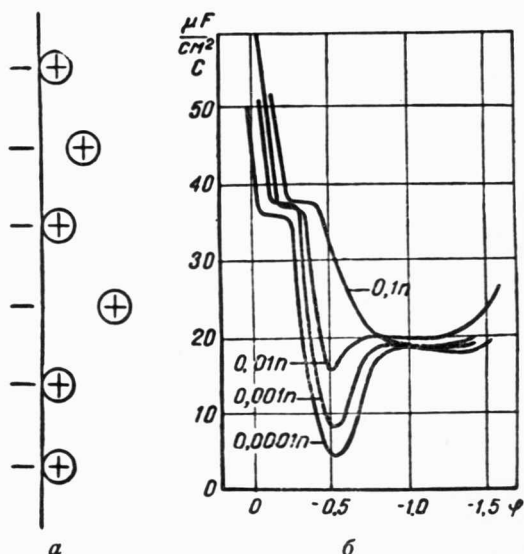


Рис. 9. Двойной слой в разбавленных растворах: а — схема диффузного двойного слоя; б — емкость двойного слоя в растворах различной концентрации

ству то же самое, что и толщина ионной атмосферы, которая хорошо известна из теории сильных электролитов. В современной теории растворов все явления, наблюдающиеся в сильных электролитах, объясняются тем, что ионы в растворе расположены не совсем беспорядочно: положительные ионы составляют как бы атмосферу вокруг отрицательных, отрицательные же образуют атмосферу вокруг положительных. Закон распределения ионов определяет толщину ионной атмосферы. Представление об ионной атмосфере играет большую роль в современной теории растворов, развитой Дебаем. Однако до сих пор не удавалось непосредственно измерить толщину ионной атмосферы, между тем измерения толщины диффузного слоя у электрода теперь экспериментально выполнимы. Получаемые величины для достаточно низких концентраций удовлетворительно согласуются с вычисленными по теории Дебая.

Пока я рассматривал ионы в двойном слое как нечто неизменное, не деформируемое; в действительности это не так. Если электрическое напряжение в двойном слое достигает известных предельных величин, ионы теряют свои заряды, начинается процесс электролиза. Вещества, возникающие в результате электролиза, могут, прежде чем выделиться в свободном состоянии, образовать пленку, адсорбированную на поверхности электрода. Так, если в растворе имеются ионы кислорода (гидроксила) и мы будем увеличивать положительный заряд электрода, то наступит момент, когда эти ионы перейдут в атомы кислорода, и поверхность электрода покроется атомарной пленкой кислорода. Эта пленка может возникнуть и за счет распада в электрическом поле двойного слоя молекул воды. Такая адсорбированная пленка кислорода на металлах и на других веществах была давно известна или во всяком случае существование ее предполагалось в науке со времен Фарадея. У нас в СССР этой проблемой много занимался акад. В. А. Кистяковский. В другом разрезе исследованием кислородной пленки на угле занимались покойный проф. Н. А. Шилов и ряд других ученых. Атомные слои очень существенно влияют на свойства поверхности металла. Я здесь не могу, однако, подробно останавливаться на этой важнейшей проблеме и должен ограничиться частью вопроса — рассмотрением того, какие изменения в структуре двойного ионного слоя вызовет появление такого атомного слоя.

Я хочу прежде всего указать, каким образом появление атомного слоя, для образования или снятия которого также требуется электрический ток, отражается на кривой емкости. Дело в том, что атомы могут давать гораздо большую плотность заполнения поверхности, чем ионы. Ионы сильно отталкивают друг друга, и на поверхности не может быть одновременно очень большого количества их. В случае атомного слоя эти силы отталкивания гораздо меньше, и мы предполагаем, что атомы могут покрыть поверхность почти сплошным слоем. Поэтому емкость, которая соответствует атомным слоям, гораздо больше. Если там мы имели десятки микрофард на 1 см^2 , то здесь тысячи микрофард.

Теперь я вернусь к вопросу о том, как такие атомные слои влияют на структуру ионных слоев. На первый взгляд кажется, что ионная и атомная обкладки не должны зависеть друг от друга. Однако в действительности дело обстоит сложнее и гораздо интереснее. Оказывается, что связь между атомами кислорода и металлом сама имеет электрический характер, как говорят, обладает дипольным моментом. Поэтому появление таких слоев вызывает скачки потенциала,

иногда даже очень большие, так что если мы зададимся заранее определенным значением скачка потенциала и реализуем его сначала с помощью ионного слоя, а потом создадим на электроде прослойку атомов, то может оказаться, что весь прежний скачок потенциала возьмут на себя атомы, а для ионов ничего не останется или даже останется скачок потенциала обратного знака (рис. 10,а). Иначе говоря, после появления атомного слоя распределение зарядов в ионном слое окажется обратным тому, которое было в ионном слое до образования атомного.

Этот несколько сложный вывод можно подтвердить на опыте. Не вдаваясь в подробности, укажу, что мы в настоящее время можем измерять отдельно количество атомов и ионов в двойном слое. Если мы будем постепенно заряжать поверхность платины и в то же время измерять количество адсорбированных атомов и заряд двойного слоя, т. е. количество ионов в нем, то мы

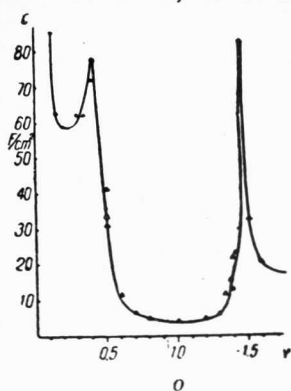
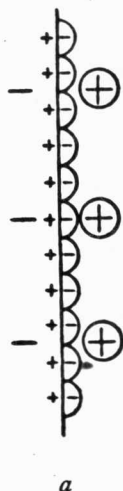


Рис. 10. Влияние окисления поверхности платины на заряд двойного слоя; а — схема двойного слоя на окисленной поверхности; б — зависимость заряда от степени окисления

получим следующую картину. Начнем с отрицательного заряда поверхности платины и будем поляризовать платину анодно, т. е. в сторону более положительных потенциалов. Первоначально отрицательный заряд поверхности платины постепенно уменьшается, доходит до нуля и переходит в положительный, но в тот момент, когда (по совершенно другим данным) на поверхности платины начинает появляться атомный слой кислорода, величина заряда начинает падать (рис.

10,б). Если кривую зависимости заряда двойного слоя платины от потенциала продолжить дальше, она перейдет в отрицательную область, т. е. не только величина, но и знак заряда поверхности платины изменятся, потому что платина окислилась.

Это наблюдение объясняет старое противоречие в теории электродных потенциалов. Дело в том, что такие металлы, как платина и золото, по своему потенциалу являются самыми положительными металлами. Если мы сделаем цепи из различных металлов и в том числе возьмем платиновый электрод, омытый кислородом, то он окажется на положительном конце нашей последовательности потенциалов. Казалось бы поэтому, что если мы возьмем кусочек платины, например в виде проволоочки, в растворе и наложим электрическое поле извне, то платина должна двигаться к отрицательному электроду, как ей и надлежит по ее положительному заряду (рис. 11,а). Этот опыт почти ничем не отличается от классического опыта, с которого в каждом курсе физики начинается объяснение различия между положительным и отрицательным электричеством.

Однако, если мы фактически выполним этот опыт с платиной, он, как это ни странно на первый взгляд, даст диаметрально противоположный результат. Оказывается, что частица платины в обычных условиях будет двигаться так, как будто она была заряжена не положительно, а отрицательно. Это противоречие между электрокине-

тическими наблюдениями и, казалось бы, разумными выводами из измерений потенциалов привело к тому, что в истории электрохимии наступил период, когда большинство исследователей считало, что лучше всего просто махнуть рукой на эти проблемы, так как для них они представлялись неразрешимыми. Между тем этот опыт можно выполнить несколько иначе, и тогда все становится понятным.

Восстановим окисленную платину водородом. Опыт показывает, что после этого платина попрежнему оказывается отрицательной, как теперь ей и надлежит быть по ее потенциалу, так как водород сообщает платине отрицательный потенциал. Будем теперь осторож-

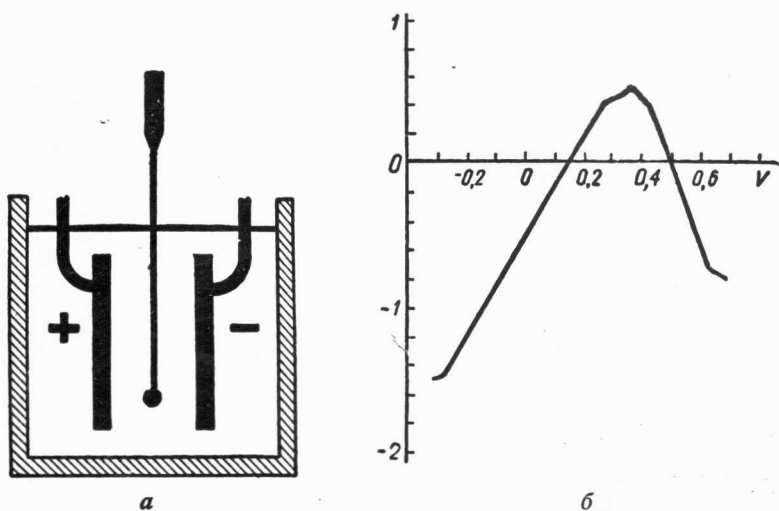


Рис. 11. Платиновая проволока в электрическом поле в растворе: а — схема прибора; б — зависимость заряда поверхности от степени окисления по отклонению проволоочки в поле.

но сдвигать потенциал в положительную сторону. Тогда мы увидим, что отрицательное значение заряда платины уменьшится, а затем перейдет в положительное, и мы получим ту самую положительную частицу платины, которую ожидали получить по электрохимическим данным. Если же мы будем окислять дальше, то получится опять отрицательно заряженная платина. На рис. 11,б показано, как изменяется отклонение платиновой проволоочки в электрическом поле при изменении ее потенциала. Подробные исследования таких же явлений перезаряда коллоидных растворов металлической платины, проведенные в институте им. Карпова Н. А. Бах и Н. А. Балашовой при помощи измерения катафореза, привели к аналогичным результатам. В частности, удалось получить положительно заряженный коллоидный раствор платины. Между тем все коллоидные растворы платины, получавшиеся раньше, имели отрицательно заряженные частицы, что было непонятно с точки зрения электрохимии.

Теперь я хотел остановиться на следующем, как мне кажется, очень существенном вопросе. Предположим, что мы снимем двойной слой с поверхности металла, оголим ее от электрических зарядов. Мы получим, таким образом, поверхность, на которой устранено влияние химической реакции между металлом и раствором. Казалось бы, одновременно мы должны получить нулевое значение скачка потенциала, и если мы составим цепь из таких металлов, приведенных к своим нулевым точкам заряда поверхности, то цепь эта не должна обнаруживать никакой разности потенциалов на своих концах. Однако это не так. Опыт показывает, что потенциал нулевой

точки является индивидуальной константой металла, распределенной в довольно широком интервале значений — порядка вольта и даже больше. Иначе говоря, после того как мы устраним двойные слои, между металлами все-таки останется значительная разность потенциалов.

В этом наблюдении, мне кажется, кроется возможность окончательного выяснения одной из самых старых контроверс в истории электрохимии. Хорошо известно, что когда Гальвани и Вольта проделали первые электрохимические опыты, Вольта создал теорию возникновения разности потенциалов, так называемую теорию контактного электричества, в которой предполагалось, что разность потенциалов возникает при простом соприкосновении металлов. Для доказательства этой теории Вольта производил опыты, при которых, приводя в соприкосновение две пластинки — меди и цинка — в воздухе без всякого электролита, можно обнаружить электрический заряд. Разности потенциалов, возникающие в пространстве, между двумя металлами, приведенными в соприкосновение, получили название контактных разностей потенциалов (рис. 12).

Хорошо известно, что теория Вольта неправоверна и противоречит принципам термодинамики. В частности, эти вопросы детально разобраны в известной статье Энгельса «Электричество». Опыты вскоре показали, что возникновение электрического тока в гальванических элементах связано с наличием химических реакций, дающих ту энергию, которую мы получаем в виде электрического тока. Когда удалось затем из свободной энергии химической реакции прямо вычислить величину электродвижущей силы, то это было в известной степени окончательным завершением химической теории возникновения тока, ибо мы смогли, таким образом, действительно свести электродвижущую силу к химическим реакциям, происходящим в гальванических элементах.

Но как при этом обстояло дело с вопросами о контактном потенциале? Немецкая электрохимическая школа в лице Нернста и Оствальда, которая главным образом развивала термодинамическую теорию гальванических элементов, я бы сказал, по существу просто обходила этот вопрос.

Одно время в науке господствовала следующая точка зрения. Так как для возникновения электрического тока нужна химическая реакция, то там, где этой химической реакции в обычном смысле слова нет, там не может быть и разности потенциалов. При этом не учитывалось, что в действительности возможны процессы перехода электронов из одной фазы в другую, неравномерное распределение электронов в поверхностных слоях, определенная ориентировка дипольных молекул на поверхности, которые также должны создавать разности потенциалов. Предполагалось, что контактные потенциалы, наблюдавшиеся Вольта, были вызваны случайными химическими эффектами, которые ему не удалось элиминировать. В условиях, в которых работал Вольта, это предположение было в действительности правильным. Но в дальнейшем, когда начала развиваться электровакуумная техника, оказалось, что контактные потенциалы не исчезают и после исключения всех химических воздействий. Они имеют значение не только в каких-нибудь особых лабораторных условиях; в на-

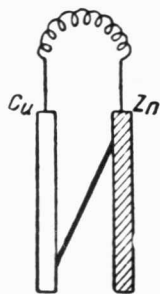


Рис. 12. Контактные потенциалы (наклонная прямая изображает напряжение поля, возникающего в пустоте между пластинками меди и цинка)

стоящее время контактные потенциалы играют и в технике не меньшую роль, чем электродвижущие силы гальванических элементов, ибо разности потенциалов на границе между металлами и между последними и вакуумом управляют процессами в электронной лампе — основном приборе радиотехники. Обойти вниманием вопросы контактных потенциалов, не попытаться их синтетически увязать с учением об электродвижущих силах теперь уже нельзя.

Как же можно разрешить этот вопрос? Каковы взаимоотношения между контактными потенциалами и электродвижущей силой гальванического элемента (рис. 1 и 12)?

Практически установилось такое разделение: химики занимались гальваническими элементами и обычно просто не думали о контактных потенциалах, потому что в гальванических элементах как будто бы контактных потенциалов и не видно. Физики занимались контактными потенциалами и считали, что гальванический элемент — сложная и запутанная система, что гораздо более простым и, так сказать, надежным объектом являются контактные потенциалы. Точка зрения физиков была в яркой форме выражена Лангмюром. В мемуаре, появившемся в 1915 г., он в известной степени попытался воскресить взгляды Вольта, конечно, с некоторыми поправками, чтобы удовлетворить требованиям термодинамики. Лангмюр высказал утверждение, что основным источником разности потенциалов в гальванической цепи являются все-таки контактные потенциалы, наблюдаемые и в вакууме между соприкасающимися металлами, с внесением некоторой поправки, учитывающей явления на границе между металлами и раствором.

Однако теория Лангмюра в таком ее виде не могла дать решения вопроса, хотя бы потому, что численные значения обеих величин весьма различны: свободная энергия химической реакции определяет величину электродвижущей силы, но не контактного потенциала.

Мне кажется, что решение этого вопроса дают только экспериментальные исследования двойного слоя. Действительно, если мы снимем все двойные слои с поверхностей металлов в гальванической цепи, то остающийся скачок потенциала будет уже вполне сравним с контактными потенциалами, которые мы наблюдаем при соприкосновении металлов в вакууме. Если допустимо такое образное выражение, то я бы сказал, что при этом мы из живых гальванических элементов получаем мертвый скелет, который сам по себе не может быть источником тока, но который мы должны учесть как структурную единицу в гальванических элементах, ибо состояние поверхности электродов очень сильно зависит от этих контактных потенциалов. В зависимости от них находится поэтому и динамика протекания многих электрохимических процессов на поверхности электрода.

До сих пор я говорил о двойном слое преимущественно со статической точки зрения. В настоящее время, однако, нас интересует в основном уже нечто другое. Строение двойного слоя и все данные о состоянии поверхности металлов нам нужны в первую очередь для описания обстановки, в которой протекают электрохимические реакции. Наша задача на сегодня — использовать результаты исследования поверхности металлов для понимания кинетики процессов, происходящих на этой поверхности.

Нужно сказать, что и электрохимическая кинетика имела свою довольно сложную и любопытную историю. Вообще говоря, давно было известно, что ряд электрохимических процессов, как, например, процесс выделения водорода, протекает с измеримой, не слишком

большой скоростью. Это имеет очень большое значение для понимания многих явлений. Однако удивительным образом в течение долгого периода времени предполагалось, что медленность процесса здесь непременно связана не с основной электрохимической реакцией, а с побочными процессами, что самый разряд ионов, при котором ион переходит в адсорбированный разряженный атом, происходит мгновенно.

Довольно давно Тафель установил замечательный закон, связывающий скорость выделения водорода с потенциалом электрода:

$$\eta = a + b \lg i,$$

где a и b — постоянные величины, i — сила тока, идущего на разряд ионов водорода, η — перенапряжение, т. е. разность между равновесным водородным потенциалом и потенциалом, при котором происходит выделение водорода при силе тока i .

Этот закон в настоящее время, благодаря исследованиям, которые были проведены в значительной степени в Институте им. Л. Я.

Карпова (С. Левиной и В. Заринским, Б. Кабановым, З. Иофа и Я. Колотыркиным), проверен в необычайно широком диапазоне. У нас имеются данные по перенапряжению водорода, которые распространяются на интервал силы тока почти от 10^{-10} до 10^1 ампер на 1 см^2 поверхности металла, которые описываются этим простым соотношением (рис. 13). Я бы сказал, что в химической кинетике мы вообще не знаем другого закона, который был бы проверен на опыте в таком огромном интервале скоростей. Очевидно, что в основе этого закона должно лежать какое-то простое явление.

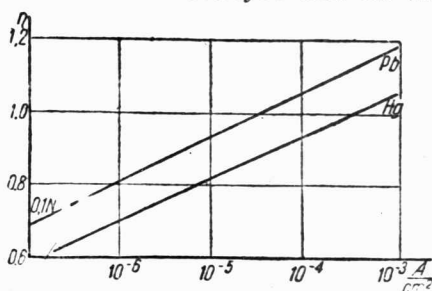


Рис. 13. Перенапряжение (η) водорода на ртути и свинце в зависимости от силы тока

Основным сдвигом в развитии современного учения о перенапряжении мы обязаны Фольмеру, который дал новую теорию замедленного разряда ионов. Фольмер показал, что если в двойном слое (рис. 2,а) положительная обкладка состоит из ионов водорода, то имеется известная вероятность, что такой ион превратится в атом водорода. Эта вероятность, как легко понять, тем больше, чем сильнее электрическое поле на поверхности электрода, ибо оно стремится соединить отрицательные электроны металла с положительными ионами водорода и превратить ионы в атомы. При помощи математического расчета можно получить ту логарифмическую зависимость между перенапряжением и плотностью тока, которая наблюдается во время опыта. В дальнейшем, благодаря проведенным у нас работам, удалось развить идею Фольмера и сочетать ее с изучением структуры двойного слоя. Здесь можно только кратко указать, что ускоряющее действие двойного слоя на разряд ионов должно быть весьма различным в зависимости от его строения, в частности диффузный слой должен вести себя иначе, чем гельмгольцевский. Более того, оказалось, что измерение скорости выделения водорода в диффузном слое может привести к определению степени диффузности, и полученные результаты сходятся с результатами измерения емкости.

Исследование перенапряжения водорода не во всех случаях привело к такой простой картине, как для свинца и ртути. Для ряда дру-

гих металлов приходится считаться и с процессами, происходящими не в ионной, а в атомной обкладке, но в целом исследование состояния поверхности металла привело к теории перенапряжения, которая может объяснить наблюдаемые явления. В этой теории, однако, не хватало одного звена, а именно: не было прямого экспериментального доказательства измеримости скорости разряда ионов, т. е. превращения их в атомы. Такое экспериментальное доказательство удалось недавно получить в нашей лаборатории П. Долину и Б. Эршлеру. Измерения эти производились следующим образом.

Я уже говорил, что при некоторых условиях на поверхности металла образуется слой из атомов водорода. Если образование этого слоя за счет разряда ионов идет с конечной скоростью и если процесс изменения потенциала производить очень быстро, то разряд не будет поспевать за изменением потенциала. Поэтому если измерять емкость такого электрода при помощи переменного тока, то при увеличении частоты переменного тока, т. е. при увеличении скорости посадки и снятия ионов, атомы водорода будут все в меньшей и меньшей степени успевать образовываться и ионизоваться. Иначе говоря, измеренная емкость должна обнаруживать дисперсию, она должна уменьшаться при повышении частоты тока.

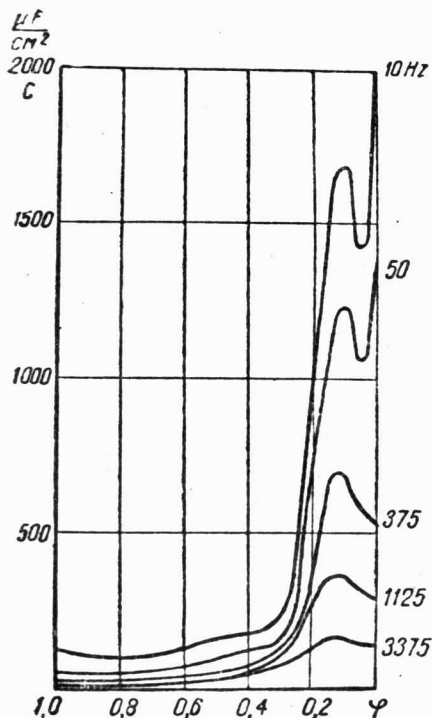


Рис. 14. Емкость двойного слоя водородного электрода в зависимости от потенциала электрода, измеренная переменным током различной частоты (от 10 до 3375 периодов в секунду)

На рис. 14 дана целая серия кривых емкости водородного электрода, которая показывает, как уменьшается емкость при увеличении частоты. Сильное уменьшение емкости происходит в той области потенциалов, в которой емкость была увеличена за счет образования атомного слоя водорода. При очень большой частоте мы уже наблюдаем лишь образование ионного двойного слоя. Таким образом, мы не только можем экспериментально доказать медленность образования атомного слоя из ионов, но прямо измерить скорость протекания этого процесса.

Исследования механизма выделения водорода имеют большое значение для понимания ряда обычных электрохимических процессов. Вероятно, каждый, кто занимался химией, начинал свою химическую деятельность с того, что пробовал растворять цинк в серной кислоте и получать при этом водород. Это самый простой опыт, при котором происходит разряд ионов водорода. Надо, однако, сказать, что теория растворения металлов в кислотах и на сегодняшний день изучена еще далеко не исчерпывающе, и как раз в последнее время удалось достигнуть значительных успехов в разрешении этой классической проблемы благодаря применению количественного закона перенапряжения водорода.

В своем докладе я старался очень кратко изложить, каким образом была исследована структура поверхности металлов в растворах

и как эти данные могли быть применены к изучению протекания процессов на этих поверхностях раздела. Я хочу теперь отметить, что параллельно с этими работами, более или менее теоретического характера, у нас в широком масштабе велись исследования по изучению механизма действия таких химических источников тока, применяемых в технике, как свинцовый и щелочной аккумуляторы и различные типы гальванических элементов. Полученные результаты, как мне кажется, проливают свет на ряд процессов, происходящих в химических источниках тока. Некоторые из полученных выводов оказались весьма полезными для практики.

Я не могу входить сейчас в подробное рассмотрение этих вопросов, но укажу следующее. Может создаться такое представление, что изложенная здесь теория слишком сложна для решения технических задач, что можно и нужно было бы обойтись более простыми представлениями, вроде тех, которыми оперировала классическая электрохимия. Опыт показал, однако, обратное. Так, например, теория, которой мы располагали в начале наших работ, оказалась недостаточной для того, чтобы разобрать механизм процессов в свинцовом аккумуляторе. Как я уже говорил, мы имеем сейчас возможность сказать кое-что новое о процессе растворения металлов. Эти теоретические выводы были как раз получены из серии наблюдений и опытов, проведенных при исследовании практических источников тока.

В заключение доклада я хочу совсем уже кратко сказать о тех работах по созданию новых источников тока, которые ведутся у нас в лаборатории, в группе инж. П. М. Спиридонова.

Необходимо в первую очередь отметить, что вопрос о создании и улучшении химических источников тока решается не только на основании какой-нибудь электрохимической теории. Это проблема комплексная, в которой приходится считаться и с целым рядом чисто конструктивных моментов. Здесь многое зависит от удачного выбора конструкции и иногда больше, чем от изучения механизма процесса. Однако и те и другие обстоятельства играют здесь роль, и те и другие моменты имели значение для данных работ. Поэтому я полагаю, что целесообразно в моем докладе коснуться и этой стороны наших исследований.

Обычные гальванические элементы в настоящее время не используются для экономного получения электрического тока, хотя не нужно забывать, что был период, когда не существовало динамо-машин и гальванические элементы были основными поставщиками электроэнергии. Электрохимики никогда не оставляли надежды, что время гальванических элементов еще вернется и что последние вновь будут применяться в более широком масштабе как источники электроэнергии.

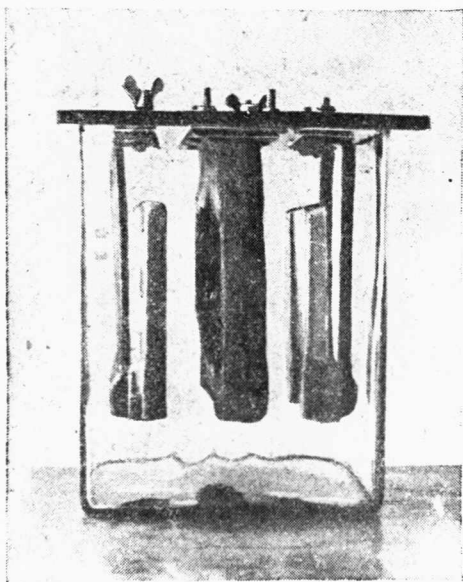
В чем же кроется коренной недостаток обычных гальванических элементов? Конечно, раньше всего в том, что они используют химические реакции, о которых с точки зрения экономии получения электроэнергии не приходится и говорить, ибо в них участвуют весьма дефицитные материалы, цветные металлы, как никель, свинец, цинк. Таким образом, область применения всех типов гальванических элементов, и вторичных и первичных, сугубо ограничена. Вопрос упирается в использование новых типов химических реакций. Здесь нужно обратиться к таким веществам, которые содержат запас дешевой энергии, т. е. к топливу. Поэтому проблему, о которой я говорю, можно назвать проблемой топливных элементов. Реакция пе-

рехода углерода в состояние ионов протекает настолько медленно, что надеяться на построение элемента, непосредственно использующего химическую энергию углерода при обыкновенных температурах и вообще при не очень высоких температурах, пожалуй, пока не приходится. Существует, однако, промежуточный шаг. Углерод можно сперва газифицировать, получить с его помощью окись углерода и водород. Нашей задачей в настоящее время и является создание технически приемлемого элемента (газовой цепи) на базе окисления таких электрохимически более активных (хотя по сравнению с металлами все-таки еще мало активных) веществ.

Первая газовая цепь была построена Грове еще 100 лет назад, однако с тех пор этот вопрос не очень сильно сдвинулся с места, так как здесь встретился ряд трудностей. Во-первых, чтобы использовать газ, его нужно подвести к поверхности металла, граничащей с электролитом, т. е. создать зону достаточной протяженности, где бы происходила реакция между металлом, газом и раствором. Это — конструктивная задача. Далее, нужно сделать газ химически активным, что отчасти сделал уже Грове. В первую очередь речь идет здесь о водороде, активация которого, особенно при комнатной температуре, представляет большие трудности. Хорошо известно, что водород делается активным при адсорбции на платине, и газовые элементы, которые до сих пор предлагались, были построены с затратой большого количества платины, что низводит их на уровень лабораторной игрушки.

П. М. Спиридонову удалось добиться значительных успехов в разрешении проблемы газового элемента. Однако пока, конечно, еще не может быть и речи о настоящем техническом решении вопроса. Я считаю возможным и целесообразным говорить о результатах этой работы, так как по сравнению с тем, что было сделано до сих пор, мы имеем значительный успех. Но высказывать преждевременно слишком оптимистические оценки было бы неправильно и могло бы повредить этому интересному, хотя и трудному делу.

Рис. 15. Элемент воздушной деполяризации с мембранным анодом в середине



Электроды, которые применяют-ся П. М. Спиридоновым, построены по следующему принципу. Это мембрана — тонкий слой пористого каучука, в который вработана каталитическая масса, активирующая газ при комнатной температуре. С одной стороны к мембране подводится газ, а другой стороной она соприкасается с раствором. Таким образом создаются весьма выгодные условия для соприкосновения между газом и раствором. В элементах, описанных до сих пор, применялись толстые пористые агломераты, которые представляли собой большее сопротивление для газа, чем эта тонкая мембрана. Мембранный электрод можно использовать не только в газо-

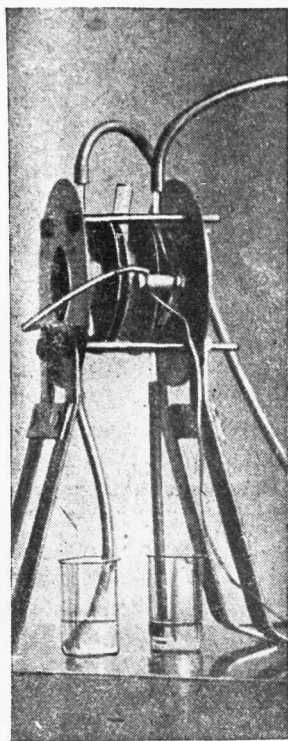


Рис. 16. Ячейка газового элемента

вых элементах, но и в обычных элементах воздушной деполяризации. Такой элемент изображен на рис. 15. В середине его виден черный карман. Это и есть мембранный анод, в который поступает атмосферный воздух. Катодом в данном элементе, как и в других элементах воздушной деполяризации, служит цинк, иначе говоря, мы используем

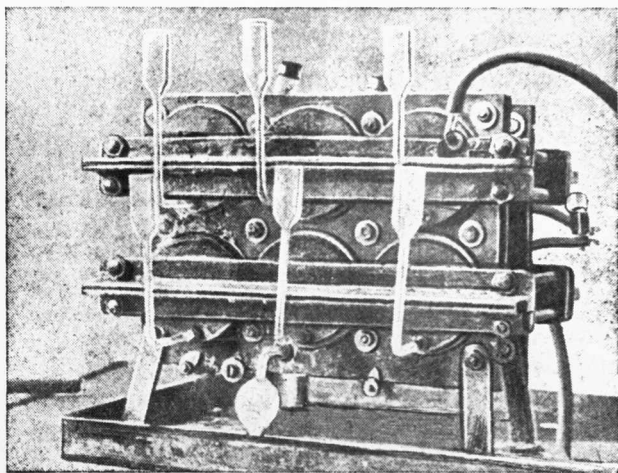


Рис. 17. Общий вид газового элемента
П. М. Спиридонова

для получения тока химическую реакцию окисления цинка. Электролит здесь — крепкий раствор щелочи.

Изображенный на рис. 15 элемент взят из большой опытной партии, выпущенной одним из наших заводов и успешно выдержавшей эксплуатационные испытания. Эти элементы предназначаются для автоблокировки на железных дорогах. Такой элемент воздушной деполяризации имеет большую емкость в 3000 амперчасов при силе тока 3 ампера.

Вернемся теперь к газовому элементу. В нем вместо цинка работа катода обеспечивается водородом. Электрохимическая реакция, следовательно, сводится к образованию воды из водорода и кислорода.

На рис. 16 изображена схема ячейки, лежащей в основе этого элемента. Она состоит из двух мембранных электродов, к которым поступают оба газа извне и между которыми помещен раствор электролита. На рис. 17 изображена работающая модель газовой батареи, которая состоит из 30 ячеек, соединенных в секции по пять параллельно и по шесть последовательно. Такая батарея может давать напряжение 5 вольт при силе тока в 0,5 ампера и 4,5 вольта при силе тока в 1,5 ампера, что соответствует коэффициенту использования свободной энергии газов порядка 60% и даже выше. В батарее имеется довольно сложная система распределения газов.

Помимо целесообразного конструктивного оформления важно, что этот элемент построен без платины. На электродах имеется активный катализатор, не содержащий, однако, благородных металлов. Таким образом, здесь мы имеем известное приближение к батарее, которая могла бы иметь техническое значение. Изображенная мо-

дель дает сравнительно большую мощность — 30 миллиампер с 1см^2 поверхности мембраны. Мы предполагаем продолжать эту работу и надеемся добиться еще лучших результатов.

Проблема газового элемента разрабатывается у нас в Союзе не только в Институте им. Л. Я. Карпова, но также, правда в несколько ином направлении, в Энергетическом институте Академии наук СССР.

В решении проблемы топливных или газовых элементов можно идти двумя путями. Можно, как это было сделано в рассмотренной модели, с помощью соответствующих конструкций и подбора катализаторов осуществить протекание интересующих нас реакций при низких температурах или можно отказаться от этого, перенести процесс в область высоких температур. Разработанный в Швейцарии элемент Бауэра работает при температуре порядка 1000° . Сегодня еще трудно сказать, какой из вариантов будет в конце концов принят техникой и вообще будут ли тот или другой приняты. Но надо заметить, что постройка электростанции, которая должна работать при температуре 1000° , во всяком случае является не простой задачей. Мы считали целесообразным развивать работу в направлении создания таких источников тока, которые работали бы при низких температурах. Сейчас описанная батарея работает при комнатной температуре; в технических условиях было бы целесообразнее выбрать температуру 80° , чтобы обеспечить испарение воды, которая образуется в результате электрохимической реакции.

Оба варианта электрохимического использования энергии топлива очень заманчивы. Конечно, заманчиво непосредственно применять в гальваническом элементе уголь, но, может быть, еще более заманчиво было бы использовать газы подземной газификации.

Вопросы возникновения электродвижущей силы представляют, мне кажется, более широкий интерес, чем это вытекает из моего доклада.

В частности, они могут интересовать не только электрохимиков и физикохимиков, но и биологов, в связи со сложной проблемой возникновения электрического тока в организме. С другой стороны, вопросы теории двойного слоя переплетаются и с теми проблемами возникновения скачков потенциала на границах между металлами и полупроводниками, которые разрабатываются в Физико-техническом институте Академии наук СССР под руководством академика А. Ф. Иоффе.

Задачей дальнейшего исследования электродного скачка потенциала в теоретическом направлении является, как мне кажется, такое расширение теории, которое позволило бы охватить с единой точки зрения не только явления, изучаемые нами, электрохимиками, но и всю совокупность этих явлений, встречающихся и в других разделах знания.
