

Академик А. Н. ФРУМКИН

РАЗВИТИЕ ТЕОРИИ ЭЛЕКТРОДНЫХ ПРОЦЕССОВ В СССР

Классический период развития электрохимии, начатый работами Гиббса, Гельмгольца, Нернста и его учеников, нашел в известном смысле свое завершение в исследованиях американской школы Гильберта Льюиса. Сочетание широкого использования термодинамики с прецизионными методами измерения позволило дать законченную теорию обратимых электродных потенциалов и сделать из электрохимических измерений один из самых совершенных способов изучения химических равновесий. Вопрос о природе разностей потенциалов, о механизме их возникновения при этом был сознательно оставлен в стороне. Этому способствовала и безрезультатность дискуссии о значении «абсолютных» скачков потенциала (Нернст, Оствальд, Пальмаэр, Биллигер), так занимавшей электрохимиков в начале нашего столетия. Отдельные электрохимические работы, выходявшие за рамки того, что могло быть истолковано на основе одной термодинамики, как замечательные исследования Гуи по электрокапиллярности, работы Габера по кинетике электрохимического восстановления, наблюдения Пальмаэра и других над капельным электродом, измерения водородного перенапряжения Тафеля, оставались без особого влияния на основное русло, по которому протекала главная масса электрохимических работ. Эти обстоятельства привели к двум особенностям, характеризующим развитие электрохимии этого периода. Объекты, с которыми оперировала наука, были до некоторой степени искусственно подобраны. Теория позволяла дать достаточно полное истолкование величины скачка потенциала на границе при возможно полном осуществлении условий обратимости электродного процесса, но мало говорила, например, о факторах, определяющих электродное поведение куска железа в воде. Далее, существовал глубокий разрыв между сведениями о состоянии поверхности раздела, почерпнутыми из электрохимии, и данными, полученными в других отраслях науки, например в коллоидной химии. Последняя, как и электрохимия, оперирует с электрическими зарядами, потенциалами и т. д., однако отсутствие общей, более глубокой теории не позволяло сочетать представления электрохимии и коллоидной химии в одно целое.

Эти недостатки, естественно, должны были привести к стремлению создать новое направление в электрохимии, которое, широко используя достижения молекулярной физики, учения о поверхностных явлениях, химической кинетики, глубже и шире охватило бы электрохимические явления и объединило бы в одно стройное целое сведения, полученные разными путями. В развитии новой электрохимической науки видную роль сыграли работы советских ученых.

Основным фактором, определяющим возникновение скачка потенциала на границе между металлом и раствором, является двойной

электрический слой из зарядов металла и ионов раствора. В работе Фрумкина и Проскурнина (1934) впервые удалось создать удовлетворительную экспериментальную методику непосредственного измерения емкости двойного слоя и устранить те противоречия, которые существовали между более старыми измерениями и выводами из теории двойного слоя. Наши опытные данные резко отличались от ранее полученных, которые, как мы показали, были искажены наличием загрязнений на поверхности ртутного электрода; в дальнейшем значительное количество работ, проведенных в Англии, Германии и США, полностью подтвердило правильность этих результатов. В более поздних работах Проскурнина и Ворсиной была дана методика исследования строения двойного слоя ртутного электрода в разбавленных растворах, которая позволила проследить переход от двойного слоя минимальной толщины, существующего при высоких концентрациях, к диффузному двойному слою разбавленных растворов, моделирующему ионные атмосферы коллоидных частиц, обнаружить на поверхности ртутного электрода явления перезарядки многовалентными катионами и т. д.

Двойной слой на поверхности ртутного электрода является сравнительно простой системой; механизм возникновения скачка потенциала на других металлах оказывается гораздо более сложным, так как на поверхности их, наряду с ионами, присутствуют в больших количествах адсорбированные атомы водорода и кислорода, образующие диполи и влияющие поэтому на скачок потенциала. Типичный пример такого электрода — платина; сочетание адсорбционных измерений на дисперсной платине с электрохимическими измерениями заряда позволило дать картину возникновения скачка потенциала и для этого случая и разграничить роль атомов и ионов, разрешив таким образом противоречия между выводами Фольмера, с одной стороны, Райдила и Боудена, с другой. Другим фактором, оказывающим глубокое влияние на условия появления скачков потенциала между металлами и растворами, является адсорбция и ориентация дипольных молекул. Сопоставление данных, полученных при измерении разностей потенциалов на свободной поверхности жидкостей и электрокапиллярных измерений, позволило выявить специфику взаимодействия между металлом и адсорбированными молекулами и ионами. Эти исследования проливают свет на роль адсорбирующихся веществ при разнообразных электрохимических процессах, хорошо известную из практики.

В классической электрохимии предполагалось, что после удаления двойных слоев с границы металл-раствор разность потенциалов делается равной нулю («абсолютный нуль потенциала»). Первые сомнения в правильности этого положения высказал Гуи, однако окончательное свое разрешение вопрос нашел в советских работах, которые показали, что в цепи, в которой удалены с поверхности раздела между металлами и растворами все двойные ионные слои и устранена адсорбция дипольных молекул, все же сохраняются значительные разности потенциалов, совершенно аналогичные контактным разностям потенциалов между металлами в вакууме. Иначе говоря, вместо общего «абсолютного нуля» потенциалов мы получаем для каждого металла особую точку нулевого заряда, положение которой характерно для данного электрода. Для определения этого положения был разработан ряд методов, на которых я, однако, не могу подробнее останавливаться. Упомяну только об измерениях электрокапиллярных кривых амальгам таллия и жидкого галлия Городецкой и расплавленных металлов Карпачева (в Уральском филиале Академии Наук), которые обнаружили в очень широких пределах изменение положения нулевой точки в зави-

симости от природы металла. Учет зависимости положения нулевой точки от природы металла в значительной степени устраняет те неясности, которые имелись в более ранней литературе в вопросе об «абсолютном нуле» потенциалов.

Если металл или другая твердая фаза, которая может посылать ионы в раствор, находится в дисперсном состоянии, то процесс образования двойного слоя приводит к изменению состава раствора, которое может быть описано как своеобразное адсорбционное явление. Так, например, при соприкосновении платиновой черни, насыщенной водородом, с раствором KCl, некоторая часть водорода переходит в ионы H^+ поступающие в раствор, причем на поверхности остаются отрицательные заряды, притягивающие ионы K^+ . В результате на металле появляется двойной слой из ионов K^+ и электронов, а раствор, который был первоначально нейтральным, подкисляется. Подобным же образом при соприкосновении водного раствора кислоты с углем при наличии кислорода происходит образование двойного слоя из положительных зарядов на угле и анионов кислоты, исчезновение кислоты из раствора и восстановление кислорода с образованием воды и частично перекиси водорода (Бурштейн). Своеобразие адсорбционных процессов, сопровождающих образование двойного слоя, было впервые подчеркнуто Фрумкиным и Обручевой (1926). Позже, Ланге предложил для этих явлений термин «потенциалоопределяющая адсорбция», и под этим названием они неоднократно рассматривались в литературе, в особенности по коллоидной химии. Более глубокое изучение поверхностных свойств металлов и правильное определение положения нулевой точки заряда позволило сделать некоторые предсказания в области коллоидной химии. На основании такого предсказания Бах и Балашова осторожным окислением коллоидного раствора платины, предварительно насыщенного водородом, смогли получить положительные золи платины, существование которых явилось прекрасным подтверждением изложенных воззрений на природу пограничных скачков потенциала. В более общем виде можно сказать, что правильный учет строения двойного слоя, как показали работы Н. Бах и сотрудников, позволяет предсказать электрокинетическое поведение твердых проводящих частиц в растворах, т. е. направление их движения в электрическом поле.

Наличие двойного слоя на поверхности металла оказывает глубокое влияние на ряд его свойств; в частности, давно были известны и исследованы электрокапиллярные явления, вызванные изменением поверхностного натяжения под влиянием двойного слоя. Смачиваемость металла водой резко увеличивается при наличии скачка потенциала в двойном слое, и краевой угол пузырьков газа у поверхности электрода соответственно падает. Эти явления были разобраны Кабановым и другими, которые показали, что ими объясняется зависимость размеров выделяющихся при электролизе пузырьков от условий поляризации и состава раствора, имеющая значение и при практическом электролизе воды. Как показали работы Иоффе в Государственном институте прикладной химии, влияние поляризации на смачиваемость существенно сказывается и при разрушении графитовых анодов в процессе хлорного электролиза, способствуя проникновению электролита в микропоры электрода. Наконец, как показали чл.-корр. АН СССР Ребиндер и Венстрем, наличие двойного слоя влияет и на механические свойства, например облегчает пластическую деформацию металла, что позволяет даже снять электрокапиллярную кривую олова по наблюдениям условий течения поляризованного монокристалла олова.

Наиболее существенными нужно считать, однако, явления, связанные не с осуществлением равновесного двойного слоя, а с динамикой процессов, происходящих в его пределах. Первые количественные закономерности, которым подчиняются электрохимические процессы, были установлены в работах Нернста, Эйкена, Тафеля, Габера и др. в начале нашего столетия. Не касаясь сейчас того, что относится к области явлений диффузии, нужно заметить, что при истолковании этих закономерностей авторы стремились связать их не с основной электрохимической реакцией, в которой участвуют ионы или заряды поверхности, а скорее с обычными химическими процессами, которые могут рассматриваться как одна из стадий суммарного процесса (например, рекомбинация атомов водорода при разряде ионов водорода с образованием молекулярного водорода).

Фольмер показал, что закон, связывающий потенциал катода, на котором происходит разряд ионов водорода, с силой тока, называемой обычно формулой Тафеля, может быть выведен из рассмотрения условий самого элементарного акта разряда иона водорода. Фрумкиным было указано на общность кинетического закона разряда ионов водорода и закономерностей, наблюдаемых при передаче протона от одной молекулы к другой при кислотно-щелочном катализе. Это дало в дальнейшем толчок к развитию Поланьи и Хориучи квантово-механической теории разряда ионов водорода. Наконец, в последующих наших работах было выяснено, каким образом влияет на скорость разряда строение двойного слоя, и величина перенапряжения была связана со степенью его диффузности, что позволило установить новые соответствия между явлениями, наблюдаемыми в коллоидной химии и в электрохимии. В связи с этими теоретическими исследованиями появился и ряд экспериментальных работ по водородному перенапряжению (Левина, Заринский, Кабанов, Иофа), в которых была разработана прецизионная методика их исследования, чрезвычайно расширен интервал применяемых плотностей тока и концентраций раствора. Плесковым, в связи с его работами по электродным потенциалам в жидком аммиаке, было изучено выделение водорода из растворов солей аммония в этом растворителе, которые по своим электрохимическим свойствам аналогичны растворам кислот в воде.

Большой интерес для теоретической электрохимии представляют работы Кобозева и его сотрудников (Некрасов, Монбланова) в лаборатории катализа Московского государственного университета, которые впервые показали, какое значение имеет в процессе разряда иона водорода и в процессе проникновения водорода в металл энергия адсорбции атома водорода на металле, и объяснили на основе этих представлений эффект повышения электрокаталитических свойств металлов под влиянием каталитических ядов, снижающих их обычные каталитические свойства.

Теоретически интересным и с практической стороны во многих отношениях весьма заманчивым является проведение электролиза воды под повышенным давлением; условия такого электролиза были изучены у нас Шишкиным в Государственном институте высоких давлений. Параллельно с разработкой теории газовых электродов в Институте им. Карпова были детально изучены условия их работы и с практической точки зрения в связи с их применением в элементе воздушной дедаризации и в газовом элементе (Спиридонов).

В связи с практическими задачами хлорного электролиза был проведен ряд работ по процессу выделения хлора на графитовом аноде в Государственном институте прикладной химии (Стендер). На ряду

с изучением электродных процессов, в которых участвуют электрохимически активные газы, ряд работ был посвящен механизму и другим электрохимических реакций. Так, Есиным была изучена и истолкована кинетика ряда более сложных электрохимических реакций, как, например, реакций перезарядки ионов. Работы Брунса и Иофа в значительной степени разъяснили природу так называемых полярографических максимумов, при образовании которых наблюдаются удивительные сочетания между электрокапиллярными процессами и течением электродных реакций. Наконец, существенные успехи были достигнуты Левичем в КЭИНе в той области электрохимической кинетики, которая была наиболее хорошо представлена и в классической электрохимии, а именно в теории концентрационной поляризации и роли процессов диффузии. Им впервые была дана удовлетворительная с физической стороны картина электрохимических процессов, происходящих в размещиваемой жидкости, и выяснено значение такой величины, как толщина нерстовского диффузионного слоя. Чувствительная интерферометрическая методика для исследования концентрационных явлений при поляризации электродов была разработана Самарцевым в лаборатории акад. И. В. Гребенщикова в Государственном оптическом институте.

Особенный интерес представляют, в виду их огромного практического значения, те электрохимические процессы, которые сопровождаются разрушением решетки металла, как, например, растворение металлов в кислотах. В теории коррозии этот процесс трактуется, следуя Пальмаэру и другим, как результат действия микропар, уподоблявшихся гальваническому макроэлементу с определенной электродвижущей силой и сопротивлением во внешней цепи. У нас такого рода трактовка была очень успешно развита для многокомпонентных сплавов чл.-корр. Г. В. Акимовым и Томашевым. Как показали Фрумкин и Левич, к вопросу о растворении металла можно подойти и с другой стороны, рассматривая его поверхность как поверхность постоянного потенциала и применяя к процессам, на ней происходящим, в частности к процессу разряда ионов водорода, законы электрохимической кинетики, причем роль включений сводится к их влиянию на величину водородного перенапряжения или скорость анодного процесса. Такое истолкование позволяет охватить в одно целое явления, наблюдаемые при растворении чистых металлов и при наличии включений, если они достаточно дисперсны. Ряд выводов из этих представлений, связывающих теорию коррозии с электрохимической кинетикой, был подтвержден для случаев растворения свинца и никеля в кислотах (Колодыркин) и нашел применение при изучении саморазряда аккумуляторов.

Явления, наблюдающиеся при растворении металлов в кислотах, были разработаны с близкой точки зрения также Шултиным, который объяснил количественные закономерности, при этом наблюдающиеся. В этой области следует еще отметить ценные исследования по растворению магния Дурдина, одного из первых, глубже подошедших к трактовке этих процессов методами электрохимической кинетики. Электродные процессы при кислородной деполяризации были детально исследованы Томашевым.

Мы вновь встречаемся с решающим значением состояния поверхности металла при изучении явлений пассивности. Еще Фарадэй указал, что пассивное состояние поверхности металла при действии окислителей связано с появлением на ней кислорода. Теория оксидной пленки как причина пассивности была затем развита рядом ученых; особенно большие заслуги в этом направлении имеются у акад. В. А. Кистяковского, который явился пионером в области развития теории пас-

сивности и коррозии в нашей стране. Его «Электрохимия», содержавшая ряд оригинальных наблюдений над электрохимическими периодическими процессами и мотозлектрическими явлениями, дала впервые в России (1916) общее изложение теории электродных процессов и потенциалов. Так как изложение специальных вопросов теории коррозии выходит за рамки настоящей статьи, то ограничусь здесь указанием, что основные положения развитой акад. Кистяковским фильмовой теории коррозии приведены в его статье в книге «Математика и естествознание в СССР» (Изд. АН СССР, 1938). До недавнего времени не была определена зависимость между количеством кислорода на поверхности и его пассивирующим действием. В этом направлении интересные результаты были получены Эршлером, изучившим анодную пассивацию платины в растворах соляной кислоты. Он показал, что достаточно уже небольшого покрытия поверхности платины кислородом, составляющего только малые доли монослоя, чтобы вызвать снижение скорости ее растворения в несколько раз. Таким образом, по крайней мере в этом случае, нельзя говорить о простом механическом действии окисной пленки, закрывающей поверхность, а нужно учитывать влияние силового поля адсорбированных атомов кислорода на кинетику отрыва соседних атомов платины от металла.

Существенные результаты были получены чл.-корр. АН СССР Акимовым и Кларк при изучении необратимых электродных потенциалов в присутствии и после удаления пассивирующей пленки. Эти опыты однозначно показали, что пассивация металла связана не с особенностями его электронной природы, как это вновь пытались доказать некоторые американские авторы, а исключительно с наличием оксидной пленки на его поверхности. Акимов и Томашев изучили условия образования окисных пленок при различных режимах анодного окисления алюминия, Самарцев — при окислении железа.

Строение и механизм образования окисных пленок были исследованы с широким применением рентгенографических и электронографических методов Данковым и его сотрудниками.

Большое внимание было уделено рядом советских ученых (чл.-корр. АН СССР Изгарышев, далее Самарцев, Горбунова, Ваграмян) электродным процессам при электрокристаллизации, т. е. при осаждении металлов из растворов электрическим током. Процессы эти, лежащие в основе гальваностегии, открытой, как известно, Якоби в России в 1837 г., кроме своего практического значения, обладают и рядом особенностей, интересных с теоретической стороны, поскольку здесь происходит возникновение новой металлической решетки. Большое влияние оказывают на характер получающихся кристаллов и на потенциал электрода находящиеся в растворе адсорбирующиеся примеси, в особенности поверхностно-активные коллоиды. Такого рода явления были исследованы на ряде примеров Изгарышевым и его сотрудниками.

Эти работы имеют большое значение для прикладной гальваностегии, позволяя ориентироваться при выборе состава ванн, осуществлять электролитическое получение сплавов и т. д. Многочисленные исследования по отдельным процессам электроосаждения металлов, применяемым на практике, были проведены в особенности школой Изгарышева (Кудрявцев, Лайнер, Степанов, Бирюков и др.). Условия роста отдельных кристаллов при электролизе были выяснены Самарцевым, Горбуновой и Ваграмяном, в особенности в случае электроосаждения серебра. При этом оказалось, что величина активной растущей поверхности кристалла закономерно изменяется в зависимости от силы тока и наличия адсорбирующихся примесей в растворе. В результате

известной конкуренции между увеличением размеров кристалла и пассивации его поверхности вследствие адсорбции примесей, кристалл как бы приспосабливается к изменениям силы тока, так что эффективная плотность тока на растущей поверхности его сохраняет в стационарных условиях роста постоянное значение.

Другой областью практической электрохимии, на ряду с гальваностегией, тесно связанной с изучением процессов катодного осаждения и анодного растворения металлов, является электрогидрометаллургия и рафинировка металлов. Фундаментальные исследования в этой области, в особенности по никелю и кобальту, были проведены проф. Федотьевым.

Мы здесь рассматривали почти исключительно электрохимические явления на границе металл-раствор, имеющей наиболее существенное значение; однако аналогичные разности потенциалов возникают и при соприкосновении других проводящих не смешивающихся фаз. С точки зрения измерительной техники большой интерес представляет стеклянный электрод, широко используемый для определения концентрации ионов водорода. Теория возникновения скачка потенциала на стеклянном электроде была у нас развита Никольским, работы которого относятся к числу лучших современных исследований в этой области.

Настоящее изложение, несмотря на свою краткость, показывает, что советские работы по электродным процессам широко охватили эту область физической химии и приблизили нас к решению ряда основных теоретических проблем, к ней относящихся. Хотя эта статья и не затрагивает непосредственно практических приложений электрохимии, необходимо еще раз отметить, что большое количество упомянутых мною теоретических работ было тесно связано с решением прикладных задач из области элементной и аккумуляторной промышленности, гальванотехники, получения щелочей, защиты от коррозии и других приложений электрохимии. Число таких задач чрезвычайно велико и продолжает расти; многие из них приобрели особое значение в условиях военного времени. Развитие у нас теоретической электрохимии является предпосылкой того, что труднейшие, еще не разрешенные задачи прикладной электрохимии также найдут свое первое решение в Советском Союзе и что науке и технике нашей страны в этой области предстоит еще сделать ряд блестящих завоеваний.