

Вестник КОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

№ 12—1955

А. Н. ФРУМКИН

НЕКОТОРЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ РАЗВИТИЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ *

кажется правильным, что в программу работ юбилейной сессии Ковского университета включен доклад по электрохимии. Действительно, Московского университета сделали выдающийся вклад в эту науку. Напомню, что 150 лет тому назад профессор Рейсс электрокинетические явления—электроосмос и катафорез. Ор- кафедры физики Александр Григорьевич Столетов показал, что фотоэлектрического тока может служить методом определения разностей потенциалов между металлами; развитие этого х аналогичных методов имело в дальнейшем большое значение для ния природы электродных потенциалов. Первым лаборантом Столе- ли Роберт Андреевич Колли, прославившийся впоследствии откры- авитационного элемента. Впервые глубокий анализ понятия о пере- рной емкости электрода был дан Алексеем Петровичем Соколовым. о известно открытие явления «аномальной» электропроводности элитов в неводных растворах Иваном Алексеевичем Каблуковым. й Иванович Шпитальский первый предложил обработку металлов м электрополировки.

настоящее время работы в области электрохимической кинетики аются на химическом факультете в различных направлениях, а вос- ики факультета принимают широкое участие в работах по теорети- и прикладной электрохимии в других вузах, институтах Академии в ряде важнейших отраслей промышленности.

этом докладе я хотел отметить некоторые характерные черты ленного развития электрохимической кинетики. Доклад отнюдь не дует на полноту, в частности, его размеры не позволили включить о, несмотря на всю их значимость, процессы, сопровождающиеся ованием или разрушением твердой фазы, как, например, электро- сение или коррозия металлов.

дной из особенностей современной электрохимической кинетики ятся большое внимание, уделяемое диффузионным явлениям. Как чае всякой гетерогенной реакции, протекание электродного процесса

* Прочитано на юбилейной научной сессии, посвященной 200-летию Московского университета.

статал-раствор и отвода образующихся продуктов реакции; однако на первых порах трактовка этих вопросов в электрохимии ограничивалась носительно примитивными соображениями. Важный и широко использованный на опыте результат в этой области был получен чехословацким ученым Ильковичем, вычислившим диффузию растворенного вещества растущей сферической капле; это явилось теоретической основой количественной полярографии.

Существенный вклад в развитие диффузионной кинетики был сделан послевоенный период советскими учеными на основе работ В. Левича, которому удалось дать физически обоснованную картину переноса вещества в условиях размешивания жидкости, представляющих наибольший интерес для практической электрохимии. Теория Левича приводит к особенно простым результатам для случая вращающегося дискового электрода; это позволило эффективно использовать последний, как показали экспериментальные работы Б. Кабанова и Ю. Сивера, А. Федоровой, Э. Айказана и Ю. Плесскова, для целей физико-химического исследования. Вращающийся электрод особенно пригоден для решения двух задач. Первая, горю, несмотря на большой затраченный труд, как известно, не удалось вполне удовлетворительно решить с помощью капельного электрода, заключается в определении электрохимическим путем коэффициентов диффузии. Несколько результатов, полученных в этом направлении с помощью вращающегося электрода, приведено в табл. 1.

Таблица 1

Вещество	O_2^*	H_2^{**}	Хинон ***	Гидрохинон ****
$D \frac{cm^2}{сек.}$ — электрохим.	$1,93 \times 10^{-5}$	$3,83 \times 10^{-5}$	$1,27 \times 10^{-5}$	$0,85 \times 10^{-5}$
$D \frac{cm^2}{сек.}$ — лит. данные	$1,98 \times 10^{-5}$	$3,90 \times 10^{-5}$	$1,30 \times 10^{-5}$	$0,87 \times 10^{-5}$

* Электрохимические и литературные данные относятся к 0,05 н. H_2SO_4 при 20°.

** Электрохимические данные для 1 н. H_2SO_4 при 23°; литературные данные для 2%-ного агара при 23°.

*** Электрохимические данные для 2 н. KCl при 26°; литературные данные для фосфатного буфера с pH=6,8 при 27°.

**** Электрохимические данные для 0,1 н. KCl+10⁻³ н. H_2SO_4 при 16°; литературные данные для воды при 16°.

Для выяснения условий перехода из диффузионной области, в которой скорость процесса определяется переносом вещества, в кинетическую, контролирующим фактором является уже сама реакция, также очень важен вращающийся дисковый электрод. Решение этой задачи, как известно, должно предшествовать любому рассмотрению механизма электрохимического процесса.

Рис. 1 (по Айказяну) показывает, какие результаты в этом направлении можно получить с вращающимся диском. На рисунке дана зависимость скорости тока реакции окисления молекулярного водорода на Pt-электрод от корня квадратного из числа оборотов m . Прямая, проходящая

без начала ординат, характеризует диффузионную область, в которой плотность тока пропорциональна $m^{1/2}$ и практически не зависит от состава раствора, горизонтальные прямые — кинетическую, в которой скорость процесса зависит от природы аниона. Четкость полученных результатов оставляет желать ничего лучшего.

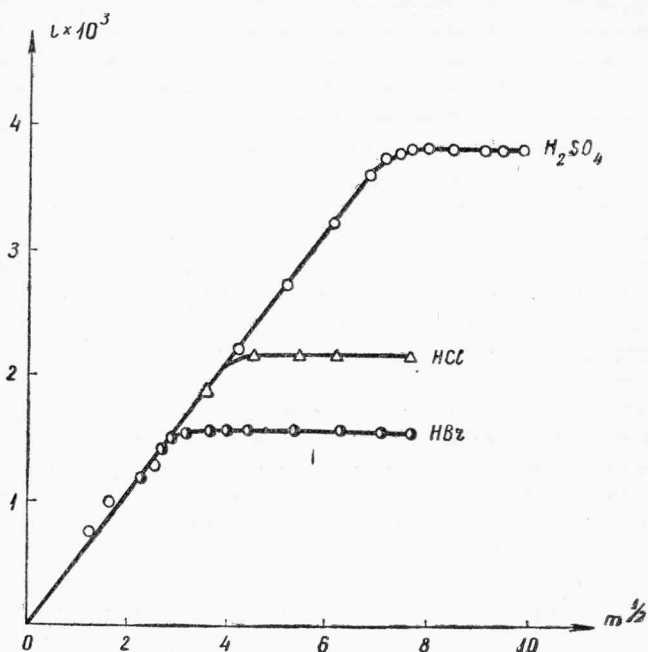
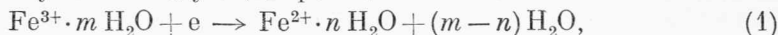


Рис. 1. Зависимость плотности тока i при анодном окислении молекулярного водорода на вращающемся дисковом платиновом электроде от корня квадратного из числа оборотов в секунду m . Потенциал электрода по обратимому водородному в том же растворе 0,045 в.

Для развития диффузионной кинетики особенно важно решение задач, в которых роль процесса диффузии приходится учитывать наряду с другими медленными стадиями процесса. Такого рода расчеты могут вызвать серьезные математические трудности; в этой области в настоящее время ведется успешная работа. Первым примером решения серьезной задачи, относящейся к этой категории, явилась работа Н. Меймана и В. Багоцкого, давших исчерпывающую теорию изменений концентрации у капельного электрода, на поверхности которого протекает необратимая электрохимическая реакция. Дальнейшим развитием этого направления мы обязаны особенно чешским ученым — представителям школы Гейровского: Зверу, Брдичке, Коутецкому и др. Им удалось решить до конца задачу о диффузионном процессе к поверхности электрода, осложненном химической реакцией в объеме раствора. Применение этой теории позволило получить ряд важных для общей химической кинетики результатов, о которых будет сказано позднее.

При рассмотрении механизма химического превращения химиков, естественно, всегда привлекал вопрос о природе элементарного акта процесса. Примерами таких элементарных актов электрохимических процессов могут служить следующие реакции:





Развитие наших представлений об электрохимическом акте в течение известного периода задерживалось получившим широкое распространение мнением, согласно которому скорость собственно электрохимической стадии всегда настолько велика, что суммарная скорость процесса определяется не ею, а вторичными химическими реакциями образующихся при электрохимическом процессе промежуточных продуктов. В настоящее время мы знаем, что представление это неправильно; с особенной ясностью это видно из опытов П. Долина и Б. Эршлера, которым удалось, применяя переменный ток различной частоты, непосредственно измерить скорость реакции (2). Это было первым применением переменноточного метода измерения скорости электрохимических реакций, получившего в настоящее время широкое распространение, особенно в Германии и Англии.

Сейчас имеется ряд теоретических работ, посвященных вопросу о природе элементарного электрохимического акта. Можно считать установленным, что во многих случаях присоединению или отщеплению электронов предшествует растяжение определенных связей в реагирующей частице, например, связи между протоном и молекулой воды в случае реакции (2), благодаря чему реагирующая частица переходит на более высокий энергетический уровень, на котором и происходит присоединение (или отщепление) электрона с образованием новых связей между продуктом реакции (в данном случае атомом Н) и электродом. Анализ этой схемы показывает, что скорость такой реакции должна зависеть от прочности разрывающихся и образующихся связей и от потенциала электрода. Следует отметить, что на значение прочности связи между атомом Н и металлами, т. е. величины энергии адсорбции атома Н, для кинетики выделения водорода впервые указали Н. Кобозев и Н. Некрасов, которые исходили, однако, из представлений, отличных от здесь изложенных. В последнее время получены результаты, которые подтверждают влияние прочности разрывающейся связи на кинетику электродного процесса. В качестве примера здесь приведен график, заимствованный из работы Эванса и Хаша. На оси ординат (рис. 2) даны потенциалы полуволн восстановления различных иодалкилов, смещение которых к отрицательным значениям указывает на увеличение энергии активации реакции, а на оси абсцисс — энергии диссоциации связи $R-J$. Между обеими величинами имеется приближенно прямолинейная зависимость, как того и требует теория. Элементарный акт заключается в этом случае в реакции:



Такой подход к пониманию механизма электрохимических процессов оказался плодотворным, однако необходимо накопление более обширного и более точного опытного материала, чтобы глубже проникнуть в эти зависимости.

Указанный механизм элементарного акта не является единственно возможным. Так, например, относительно давно Герни высказал предположение, согласно которому электроны могут переходить от металла к иону водорода с помощью туннельного эффекта без того, чтобы ионы водорода пришли в непосредственное соприкосновение с металлом электрода. Применение туннельного механизма к разряду иона водорода было несомненно ошибочно и теория Герни не получила развития. Весьма вероятно, однако, что в случае некоторых других процессов дело обстоит иначе. Для того, чтобы пояснить это, мне придется сказать несколько слов об интересной группе реакций электровосстановления анионов, иссле-

ше которых было начато Т. Крюковой, а затем продолжено Г. Флорович, Н. Николаевой, Т. Калиш и другими. Представление об особенностях этих процессов дает рис. 3, на котором приведена поляризационная кривая восстановления аниона персульфата в 0,001 н. растворе на вращаемся амальгамированном электроде. Реакция эта идет по уравнению:



Как видно из рис. 3, после обычного начального роста скорости процесса с ростом катодной поляризации и достижения предельного тока

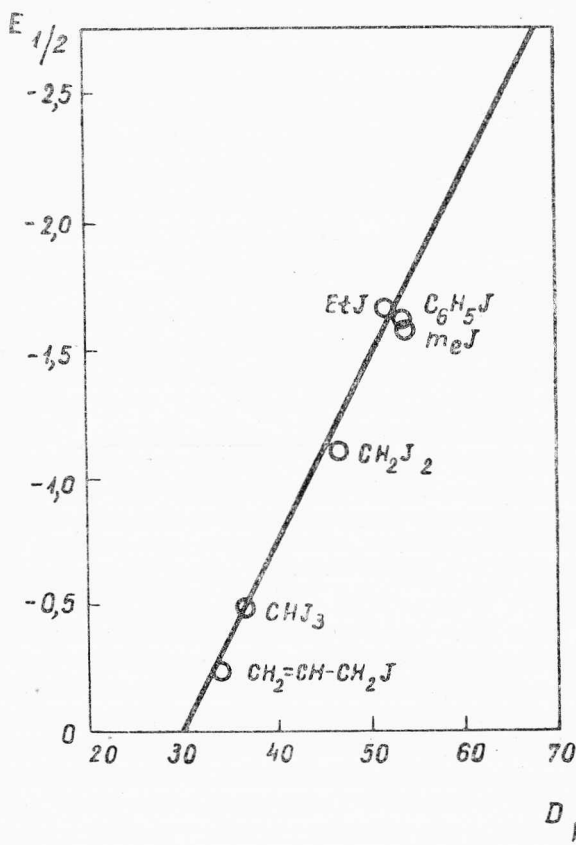


Рис. 2. Зависимость потенциала полуволны восстановления подалкилов от энергии диссоциации связи R—J (по Эвансу и Хашу)

узии при определенном потенциале наблюдается спад тока; последний вновь возрастает лишь при очень отрицательных потенциалах. Это показывает, что спад тока обусловлен отталкиванием отрицательно заряженного аниона отрицательно заряженной поверхностью электрода, что снижает его концентрацию у поверхности. Спрашивается, благодаря чему наступает новый подъем тока при еще более отрицательном потенциале? Каков механизм реакции в области второй восходящей ветви? Изначально мы полагали, что реакция в этом случае приобретает вновь точную скорость, несмотря на снижение поверхностной концентрации аниона $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, за счет возрастающего снижения энергии активации. Это противоречит, однако, новым данным, полученные Н. Николаевой

и Г. Фуражковой, которые измерили температурный коэффициент процесса восстановления некоторых анионов.

Как и в случае других химических процессов, из измерений зависимости скорости от температуры может быть найдена энергия активации электрохимической реакции. Измерения температурного коэффициента проводились Э. Иофа применительно к реакции выделения водорода, а в последнее время особенно широко в работах С. Горбачева с сотрудниками. Правда, как показал М. Темкин, при истолковании полученных из температурного коэффициента электрохимических процессов значений энергий активации возникают некоторые трудности, но как раз в интересующем нас случае эти трудности отпадают, если воспользоваться при расчете величиной тока в минимуме поляризационной кривой. Расчеты,

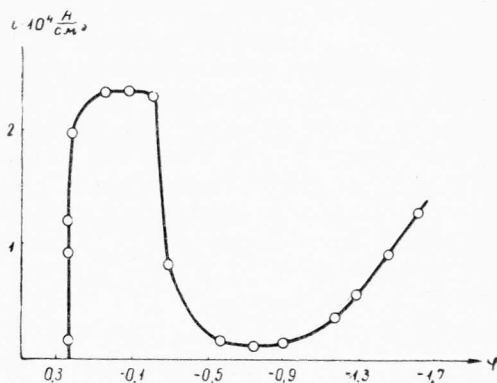


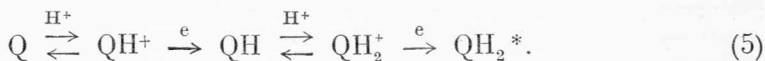
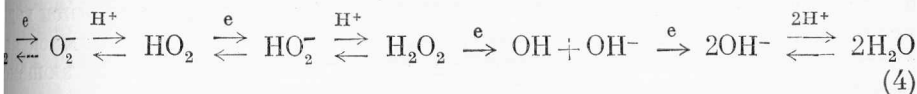
Рис. 3. Зависимость плотности тока при восстановлении 10^{-3} н. $K_2S_2O_8$ на вращающемся амальгамированном электроде от потенциала (по н. в. э.)

проведенные для реакции восстановления анионов показали, что по крайней мере в некоторых случаях энергия активации в этой точке близка к нулю, и возрастание силы тока при еще большем увеличении поляризации нельзя объяснить дальнейшим ее снижением. Это заставляет думать, что реакция при сильно отрицательных потенциалах идет по туннельному механизму. Последний делается, естественно, более вероятным при наличии отталкивания, затрудняющего приближение аниона к поверхности.

В последнее время в зарубежной литературе было уделено большое внимание реакциям обмена между многозарядными анионами (исследованным с помощью меченых атомов), такими, например, как обмен $Mo(CN)_8^{3-}$ с $Mo(CN)_8^{4-}$ или $Fe(CN)_6^{3-}$ с $Fe(CN)_6^{4-}$, которые протекают с большой скоростью в объеме раствора. Аналогия между указанными реакциями обмена зарядами и восстановлением анионов на сильно отрицательно заряженной поверхности металла напрашивается сама собой; я не сомневаюсь, что в этом, как и во многих других случаях, полное решение вопроса невозможно без сопоставления результатов электрохимического исследования с данными по объемным реакциям электролитов.

Мы коснулись вопроса о природе элементарного электрохимического акта. Но суммарный электрохимический процесс состоит, вообще говоря, из большого числа стадий, как электрохимических, так и чисто химических, и одна из основных задач исследования состоит в выявлении природы этих последовательных стадий. В качестве примера приведем разложения на последовательные стадии реакции восстановления кислорода

перекиси водорода (по В. Багонькому и И. Яблоковой) и хинона в гидроксидной в кислой среде (по Феттеру).



Одностороннее направление стрелки указывает на необратимость первой стадии процесса. Из рассмотрения схем (4) и (5) вытекают два вывода: 1) процессы восстановления состоят в этих случаях (как и во многих других) из чередующихся стадий присоединения электрона и протона; восстановлению на отрицательно заряженной поверхности подвергаются преимущественно частицы с менее отрицательным или более положительным зарядом. Так, восстанавливается не анион HO_2^- , а молекулы H_2O_2 , молекула хинона, а катион QH^+ (хотя концентрация последнего весьма мала). Этот вывод имеет, как мы увидим, значение для понимания многих особенностей реакций восстановления.

В результате одноэлектронных переходов при электрохимических акциях в качестве промежуточных продуктов могут возникать частицы, имеющие характер свободных радикалов, как, например, O_2^- , HO_2 , OH или михинон. Представляет большой интерес выяснение их дальнейшей судьбы. В приведенных здесь схемах предполагается, что частицы эти полностью подвергаются дальнейшему восстановлению с образованием более устойчивых конечных продуктов. Однако это не всегда так. Особенно важна возможность димеризации свободных радикалов; так, возникающие при разрыве связи $R-Hg$ остатки R могут не только восстанавливаться дальше до RH , но и соединяться с образованием R_2 . Относительная вероятность обоих процессов зависит, в частности, и от условий адсорбции, о было показано Л. Антроповым для случая образования пинакона изопропилового спирта при восстановлении ацетона. Реакции димеризации, как это следует, например, из обзора И. Кнунянца и Н. Гамбарян, имеют большое значение и для препаративной органической химии; дальнейшее изучение кинетики этих процессов очень желательно.

Другим возможным путем взаимодействия промежуточно образующихся продуктов являются реакции диспропорционирования; например,



Ионы пятивалентного урана распадаются в этом случае в объеме раствора с образованием ионов шестивалентного и четырехвалентного урана. Такие реакции играют большую роль в электрохимии урана и урансодержащих элементов.

В случае достаточной устойчивости образующихся радикалов они могут быть обнаружены в объеме раствора и в неизменном виде, как, например, некоторые семихиноны. Более общим методом, позволяющим констатировать присутствие свободных радикалов на поверхности электрода является инициирование цепных реакций, например, реакций полимеризации или каталитического распада в объеме. Так, Кольтгоф и Иордан подтвердили образование радикал-иона O_2^- при восстановлении кислорода на золоте по индуцированному объемному распаду перекиси водорода. В некоторых случаях возникновение цепного распада под действием обра-

зующихся на электроде радикалов связано с проведением электрохимического процесса в совершенно определенных условиях. На рис. 4 показана зависимость от потенциала электрода объемного распада перекиси водорода, индуцированного, возможно, радикалами OH , образующимися при электровосстановлении перекиси на амальгмированном вращающемся электроде (по А. Федоровой и Т. Поповой). Как видно, этот распад достигает значительных размеров только в совершенно определенном интервале потенциалов электрода; возможно, что при более положительных потенциалах радикалы OH не возникают, а при более отрицательных слишком

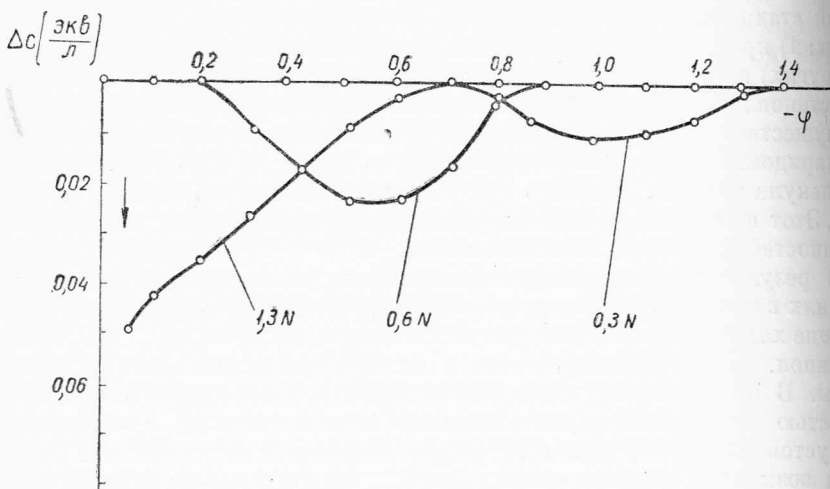


Рис. 4. Зависимость изменения концентрации перекиси водорода в объеме раствора ΔC от потенциала вращающегося амальгмированного электрода (по ртутному сульфатному электроду) при различных концентрациях перекиси водорода в присутствии н. H_2SO_4

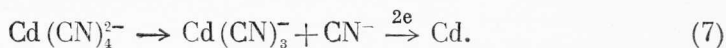
быстро восстанавливаются дальше. Положение «зон распада» по оси потенциалов сильно зависит от концентрации H_2O_2 в растворе. Дать объяснение этому явлению пока еще трудно. Дальнейшее исследование этих своеобразных явлений электрохимического гетерогенно-гомогенного катализа, бесспорно, заслуживает внимания.

В стадийных электрохимических процессах наряду с медленными электрохимическими стадиями могут, естественно, встречаться и медленные химические. При выделении молекулярного водорода таковой может быть, например, реакция рекомбинации атомов водорода в молекулу. Процессы восстановления, трактовавшиеся здесь с точки зрения попеременного присоединения электронов и протонов, могут идти на электродах типа платины и через присоединение предварительно образовавшихся атомов водорода. Процессы с участием атомов и электронов, как показали А. Шлыгин и его сотрудники, могут протекать и параллельно на тех же электродах. В этих работах был предложен ряд критериев для выяснения, по какому именно пути протекает процесс.

Подобным же образом процессы окисления на платиновом электроде могут идти не только через передачу электрона металлу, но и с участием предварительно образовавшихся поверхностных окислов. Большой экспериментальный материал, указывающий на участие последних в процессах окисления, получен в работах, проводившихся в институте им. Карпова под руководством В. Веселовского.

Особенные успехи были достигнуты в последнее время при исследовании кинетики электрохимических процессов, в которых медленная химическая стадия предшествует собственно электрохимическому акту. Такой медленной стадией может быть, как показали работы чешских электрохимиков, реакция образования недиссоциированной молекулы из аниона кислоты и иона водорода в тех случаях, когда анион, в отличие от молекулы, или совсем не восстанавливается на электроде, или восстанавливается при гораздо более отрицательных потенциалах. Развита чешскими электрохимиками теория диффузионных процессов, осложненных реакциями в объеме, не только позволила истолковать наблюдающиеся в этих случаях зависимости кинетического предельного тока от pH раствора, но и вычислить из опытных данных скорость образования недиссоциированной молекулы из аниона и иона водорода. Такого рода расчеты, проведенные Визнером и его сотрудниками для случая фенилглиоксильной кислоты в присутствии различных доноров протонов, впервые дали возможность подтвердить непосредственным опытом применимость известного соотношения Бренстеда к реакциям с участием протонов. Этот вывод имеет большое значение и для обоснования теории электрохимических процессов, ибо, как это было показано мной, одна из основных закономерностей теории водородного перенапряжения, выражаемая так называемым уравнением Тафеля, может быть истолкована как своеобразное применение соотношения Бренстеда к реакции перехода протонов от иона гидроксония к поверхности металла.

С другим интересным случаем медленной химической стадии, предшествующей собственно электрохимическому процессу, мы встречаемся при восстановлении на ртутном электроде некоторых комплексных анионов, например, цианидов кадмия. В растворах комплексных цианидов кадмия имеются частицы различного состава $\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}$, $\text{Cd}(\text{CN})_3^-$, $\text{Cd}(\text{CN})_2$, причем в присутствии ионов CN^- концентрация частиц первого типа значительно больше других. Несмотря на это, как показал Гершер, применяя переменноточный метод, впервые предложенный советскими исследователями, восстановлению подвергаются преимущественно частицы второго и третьего типов, иначе говоря, и здесь соблюдается закономерность, согласно которой при отрицательном заряде поверхности металла скорее восстанавливаются частицы с менее отрицательным зарядом. Так как этих легко реагирующих частиц в растворе очень мало, то при определенных условиях в качестве лимитирующей стадии выступает химическая реакция распада двузаряженных комплексов с образованием однозаряженных:



Следует отметить, что идея, согласно которой реакция распада комплексов может наступать в качестве лимитирующей стадии при их электровосстановлении, впервые была высказана советскими учеными О. Есиным и М. Лошкаревым.

Для понимания механизма электрохимических процессов необходимо знать условия адсорбции на поверхности электрода реагирующих частиц продуктов реакции, а также посторонних частиц, присутствующих в растворе. Этим обусловлена глубокая связь между электрохимической кинетикой и теорией адсорбции. В указанной области накоплен большой фактический материал, о котором я могу упомянуть лишь вскользь. Я совсем не буду касаться тех интересных адсорбционных эффектов, которые наблюдаются при электровосстановлении анионов, а также вопроса о действии нейтральных молекул, которым успешно занимались Н. Изгарышев,

Т. Крюкова, М. Лошкарёв, А. Ваграмян, Н. Николаева и др. Скажешь лишь несколько слов о роли адсорбции анионов, непосредственно не участвующих в электрохимическом процессе, так как в этом направлении в последнее время получены важные результаты. Многие эффекты, вызываемые адсорбцией анионов, можно истолковать, учитывая изменения, которые эта адсорбция вызывает в строении двойного электрического слоя. Сюда относится, например, ускорение реакций с участием катионов,

которым занимались Б. Кабанов и З. Иофа, а также резкое замедляющее действие, оказываемое анионами на восстановление нейтральной молекулы кислорода на Hg и Pt, изученное И. Багоцкой, В. Модестовой и И. Яблоковой. Однако далеко не все проявления адсорбции анионов могут быть объяснены на основании таких простых представлений. Как показали З. Иофа, Э. Аязян и др. для случая железа, Я. Колотыркин, Л. Медведева и Н. Бунэ—для кадмия, таллия и свинца в двух независимых сериях работ, многие электрохимические эффекты, наблюдаемые в присутствии анионов, указывают на образование хемосорбированных слоев анионов с постепенным упрочнением связи металл-галлоид. Такое постепенное упрочнение ранее нами было установлено для адсорбированных слоев атомов кислорода. Появление хемосорбированных слоев анионов приводит к изменению электрохимических и адсорбционных свойств электрода, его емкости и положения точки нулевого заряда. Интересно, что как это следует из измерений З. Иофа, проведенных на железе, и А. Обручевой, проведенных на платинированной платине, количества галлои-

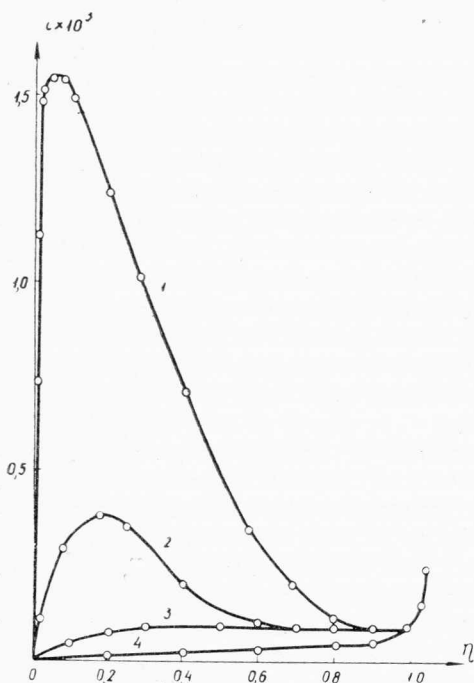


Рис. 5. Влияние времени соприкосновения электрода с раствором HBr на скорость ионизации молекулярного водорода на вращающемся гладком Pt-электроде: 1—зависимость плотности тока от анодного перенапряжения η в н. HBr непосредственно после активации электрода в н. H_2SO_4 ; 2—то же после 4 часов пребывания в н. HBr; 3—после 8 часов; 4—после 24 часов

да, вызывающие столь глубокие изменения свойств поверхностного слоя, в этих случаях меньше необходимых для образования монокатмарного слоя. В качестве особенно яркого примера развития такого рода эффектов во времени, констатированного впервые Я. Колотыркиным, я хочу привести серию кривых, демонстрирующих прогрессивное отравление гладкого Pt-электрода, предварительно активированного в растворе серной кислоты при соприкосновении с раствором HBr (по Э. Айказяну). Как видно из рис. 5, с течением времени плотность тока, измеряющая здесь скорость реакций ионизации молекулярного водорода, постепенно снижается и падает почти до нуля. Аномальная зависимость плотности тока от потенциала, наблюдаемая в этом случае, также связана с адсорбцией анионов.

Большое влияние, которое оказывают условия адсорбции на течение электрохимических процессов, делает электрохимические методы чувствительным способом исследования адсорбционных явлений. Ряд интересных результатов, относящихся к адсорбционным явлениям на поверхности металлических катализаторов, был получен таким путем А. Шлыгиным и его сотрудниками.

Для дальнейшего развития электрохимической кинетики большое значение имеет усовершенствование экспериментальных методов исследования. Я хотел бы указать на два направления, в которых ведется эта работа. Одно из них связано со все возрастающим объемом применения электроники при электрохимических измерениях, что позволяет ввести нашу практику переменные токи с варьирующей в широком интервале частотой, измерения изменений потенциала, протекающих в миллионные или секунды, и многие другие приемы, облегчающие проникновение глубокий механизм электрохимического процесса.

За последние годы большое значение для электрохимии приобрело использование меченых атомов. Меченые атомы могут быть с успехом применены для более точных исследований адсорбционных явлений поверхности электрода, как это было показано работами Н. Балашовой. Ряд результатов, относящихся к механизму окислительных процессов, был получен с помощью тяжелого кислорода O^{18} . Так, применяя тяжелый кислород, В. Веселовский и К. Розенталь нашли, что кислород окислов латуны, образующихся при относительно невысоких положительных потенциалах, не принимает участия в реакции выделения молекулярного кислорода, в то время как кислород окислов, возникших при более положительных потенциалах, принимает в ней участие, вероятно, реагируя при этом с кислородом воды. С помощью того же изотопа кислорода Герович, Р. Каганович и В. Васильев могли показать, что образование персульфата при анодном окислении сульфата идет без участия кислорода воды, следовательно, вероятно, не по атомному механизму, а за счет электронного перехода.

Меченые атомы являются незаменимым вспомогательным средством при исследовании реакций обмена на электродах, позволяя измерять скорость катодного процесса при одновременном протекании анодного наоборот. Первая советская работа в этом направлении была сделана Левиной. Большой материал по определению скоростей обмена таким тем был получен В. Плесковым и Н. Миллер. В последнее время применение этого метода было продвинуто дальше В. Лосевым, которому удалось измерить скорость электрохимического процесса при одновременном протекании обратного процесса с преобладающей скоростью.

На рис. 6 в полулогарифмической шкале даны полученные В. Лосевым с помощью меченого цинка анодные и катодные поляризационные кривые для системы амальгама цинка—раствор соли цинка, причем при измерении скорости катодного процесса метился раствор, а анодного—амальгама. В обоих случаях измерялось нарастание активности во времени в фазе, державшей первоначально немеченый цинк. Полученные данные показывают, что закономерность электрохимической кинетики, выражаемая уравнением Тафеля, соблюдается и при наличии обратного процесса с преобладающей скоростью. Они позволили проверить на основании только прямых измерений один из важных выводов электрохимической кинетики, согласно которому сумма констант α и β , характеризующих наклоны поляризационных кривых в полулогарифмической шкале, равняется числу электронов, участвующих в процессе (в данном случае двум). Наиболее существенным результатом этих измерений, как мне кажется,

является наглядное подтверждение кинетической природы электрохимического равновесия, соответствующего равенству скоростей катодного и анодного процессов.

Электрохимическая кинетика вступила в настоящее время в такую стадию, когда от рассмотрения простейших, протекающих в возможно упрощенных условиях процессов, она переходит к более сложным реакциям, представляющим интерес для представителей различных направлений. В этой стадии развития дальнейшие успехи возможны только

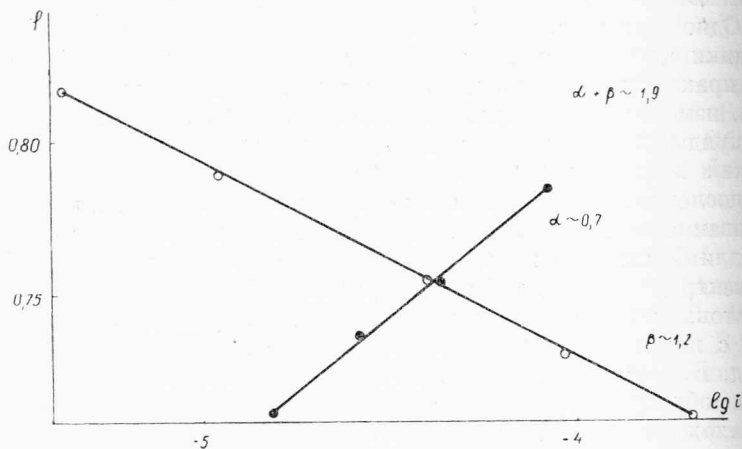


Рис. 6. Анодная $\bigcirc\bigcirc$ и катодная $\bullet\bullet\bullet\bullet$ ϕ , $\lg i$ кривые в системе 0,3% амальгама Zn, 0,1 н. ZnSO_4 . Плотность анодного и катодного токов определялась по скорости перехода меченого цинка из одной фазы в другую

на основе более тесного объединения работы электрохимиков с работой специалистов в области неорганической, органической и аналитической химии. Как мне кажется, благоприятные условия для такого объединения созданы в стенах Московского университета, и я выражаю надежду, что оно осуществится в ближайшем будущем.

Поступила в редакцию
25. 6. 1955 г.

Кафедра
электрохимии