

ПРЕДИСЛОВИЕ

Мемуары Дэви занимают особое положение в истории электрохимии. Они содержат первое подробное опытное исследование явлений электролиза и переноса ионов, первую схему электрической теории химического сродства и, наконец, описание первого и самого блестящего технического приложения электрохимии — получения элементарных калия и натрия. Этим оправдывается их перевод в настоящее время.

Предлагаемый перевод, по возможности, точно воспроизводит английские оригиналы, напечатанные в «Philosophical Transactions» Лондонского королевского общества за 1807 и 1808 гг. Перевод снабжен примечаниями, из коих пять, соответственно отмеченные, заимствованы у Оствальда.

А. Фрумкин.

ПРИМЕЧАНИЯ

¹ Bakerian Lecture—ежегодная лекция, читаемая перед Королевским обществом согласно воле, высказанной в завещании натуралиста Генри Бэкера (1698—1774).

² Объяснение образования азотной кислоты и аммиака, которое дает Дэви, неправильно; как показали опыты Рэя (Rayleigh) и Тиде (Tiede), выделяющийся при электролизе водород не восстанавливает азот (см., например, Tiede и Scheede, «Zeitschrift f. Elektrochemie», 1921, 27, 112). По всей вероятности, при опытах Дэви некоторое количество аммонийных солей попало в воду из воздуха.

³ Медленность, с которой в этом случае появляются продукты разложения, зависит от малой растворимости сернокислого бария, насыщенный раствор которого чрезвычайно плохо проводит ток.

⁴ «Окисленной соляной кислотой» Дэви называет хлор.

⁵ Здесь и далее Дэви принимает, что кислоты и основания являются теми телами, которые переносятся током к обоим электродам.

То же мнение было одновременно высказано и Берцелюсом и привело к построению известной электрохимической теории химических соединений, согласно которой соли рассматриваются как соединения метал-

лических окислов и ангидридов кислот. Ошибка эта, однако, тем простительнее, что Дэви впоследствии сам (см. второй мемуар) обнаружил сложность состава щелочей. В действительности ток переносит ионы $2K$ и SO_4 , а так как кислая и щелочная реакции определяются присутствием соответственно ионов H и OH , которые образуются только у электродов (вследствие разложения воды), то эти реакции могут обнаружиться только у электродов, но не посредине проводника (Оствальд).

⁶ Образование хлористого серебра должно начаться сейчас же после включения тока, так как последний переносит ион Cl из раствора $NaCl$ в раствор $AgNO_3$; гидрат же окиси серебра мог получиться только через некоторое время после того, как в последний раствор были перенесены образующиеся у катода ионы гидроксила.

⁷ Гипотеза о последовательных соединениях и разложениях внутри проводящего ток электролита была подробно развита Гротгусом (Grothius, «Annales de Chimie», 58, 54, 1806),—откуда сохранившееся до сих пор название «цепь Гротгуса» для приведенного в тексте механизма электролиза. Все явления электролиза, в частности и опыты, описываемые Дэви, могут быть гораздо проще объяснены, исходя из аррениусовской теории свободно и независимо движущихся ионов. Однако представление о «цепи Гротгуса» применяется и в последнее время некоторыми исследователями, например Гошем (Gosch) и совсем недавно Гюккелем (Hückel)* для объяснения аномально высокой подвижности ионов водорода и гидроксила в воде.

* «Zeitschr. f. Elektrochem.», 34, 546, 1928.

⁸ При таком расположении приборов электролиз мог происходить частью, благодаря несовершенной изоляции сосуда, частью, благодаря понижению окружающего воздуха, который служил проводником электричества.

⁹ Объяснение действия гальванических элементов, построенных из одного металла, которое дает Дэви, неправильно. Мы знаем, что знак электромоторной силы такого элемента определяется величиною концентрации ионов соответствующего металла в обеих жидкостях, а именно: тот металлический электрод заряжается положительно, который погружен в жидкость с большей концентрацией ионов. Кислотность или щелочность жидкости при этом имеют значение только в той мере, в которой они влияют на концентрацию ионов металла.

¹⁰ Опыты Кноблауха (Knoblauch) («Zeitschrift f. physikalische Chemie», 1902, 339, 225) показали, что твердые кислоты, действительно, заряжают большинство тел при трении положительно, а твердые основания отрицательно. Сера, однако, заряжает при соприкосновении обыкновенно положительно, что несогласно с наблюдениями Дэви. Механизм этих весьма капризных явлений не может считаться вполне выясненным; несомненно, однако, что главную роль здесь играет адсорбция и распределение различных ионов, в частности ионов водорода и гидроксидов, а также, быть может, и переход электронов из одной фазы в другую (см. Freundlich, «Kolloidchemie», 4-е изд., стр. 339 и «Handbuch der Physik», т. XIII, 1928, стр. 332).

¹ Обращение обычного знака электромоторной силы в этом случае объясняется чрезвычайно малой растворимостью сернистой меди и связанным с ней понижением концентрации ионов меди в растворе при прибавлении сернистой щелочи.

¹² Электрическая теория химического сродства, формулированная Дэви и развитая Берцелиусом, была впоследствии заброшена, главным образом, вследствие выяснившейся ее бесплодности в области органической химии. Одно время, после работ Косселя (Cossel) и др., казалось, что мы присутствуем при полном возрождении электростатической теории. Мы знаем, однако, теперь, что электростатическими схемами можно объяснить строение только части химических соединений (гетерополярное сродство, тип NaCl , между тем как связь между атомами, скажем, молекулы H_2 (гомополярное сродство), обусловлена силами совсем другого рода.

Дэви не делает различия между незаряженным и заряженным ионизированным атомом; отсюда и неясность его представления о механизме химического взаимодействия; что же касается его схемы структуры готового соединения (аналогия с обкладками конденсатора), в котором атомы находятся уже в заряженном состоянии, то она достаточно четка и в почти неизменном виде приемлема в наше время.

¹³ Как известно, минимальное напряжение, необходимое для разложения какого-нибудь химического соединения, при определенных условиях, действительно, является точной мерой химического сродства между его составными частями.

¹⁴ Только гениальному ассистенту Дэви—Михану Фарадею—было суждено внести полную ясность в теорию электролиза, показав, что количество выделяющихся продуктов электролиза непосредственно определяется не величиною разности напряжений, как это предполагал Дэви, а количеством электричества, прошедшим через раствор.

¹⁵ Объяснение действия столба Вольта, которое дает Дэви, не отличается ни простотой, ни ясностью. Замс-

чительно только, с какой определенностью он подчеркивает необходимость постоянно идущей химической реакции для непрерывного функционирования цепи.

¹⁶ Аргументы, которые Дэви приводит здесь против химической теории гальванической цепи, основаны на приписываемом последней утверждении, согласно которому всякий химический процесс должен быть источником электромоторной силы. Если не делать этой ошибки, то приведенные возражения отпадают. Правда, лишь сравнительно недавно удалось определить условия, при которых химическая энергия превращается в электрическую. Условия эти могут быть сформулированы следующим образом: необходимо пространственно разделить части процесса, относящиеся к обоим ионам, так, чтобы последний мог идти только при замкнутой цепи, пропорционально проходящему количеству электричества (Оствальд).

¹⁷ Мы сохраняем терминологию Дэви, который называет калий основанием кали («basis of potash») и натрий основанием натра («basis of soda»).

¹⁸ Калий плавится при $52,5^{\circ}\text{C}$; если вещество Дэви при комнатной температуре оставалось жидким, то это, быть может, зависит от того, что едкое кали, которым он пользовался, содержало едкий натр, так что получался сплав обоих металлов, сохраняющий жидкое состояние и при обыкновенной температуре (Оствальд).

¹⁹ Дэви ни здесь, ни в других местах не видит разницы между окисями щелочных металлов и гидратами этих окисей.

²⁰ Удельный вес калия равен 0,865. Шарик Дэви, вероятно, содержал пустоты (Оствальд).

²¹ Дэви не обратил внимания на характерный цвет пламени калия, очевидно, вследствие того, что его калий

содержал значительное количество натрия (см. примечание 19).

²² В своей третьей Bakerian Lecture Дэви возвращается к вопросу о сложности состава серы (а также фосфора и углерода); впоследствии он, однако, убедился в ошибочности этого представления.

²³ Описанные явления объясняются, главным образом, выделением из кремнекислоты кремния, о существовании которого Дэви в то время, впрочем, и не знал (Оствальд).

²⁴ Эти определения гораздо ближе к истине, чем те, которые относятся к калию. Удельный вес натрия равен 0,974 вместо 0,935. Следует обратить внимание на первое применение метода виссинга для определения плотности твердых тел (Оствальд).

²⁵ Правильное отношение для окиси калия $4,89 : 2$, а для окиси натрия $5,75 : 2$.

²⁶ Хотя приводимые Дэви доказательства присутствия кислорода в аммиаке и ошибочны, тем не менее вывод его, согласно которому кислород является носителем щелочных свойств, удивительным образом соответствует современному представлению, по которому щелочные свойства связаны с присутствием гидроксильной группы OH .

