

5. Козин Л. Ф. // *Металлы высокой чистоты* -М.: Наука, 1976. -С. 162—212.
6. Bratsch S.G. // *J. Phys. and Chem. Ref. Data*. -1989. -18, № 1. -P. 1—21.
7. Козин Л. Ф., Моржевский А. Г. *Физикохимия и металлургия высокочистого свинца*. -М.: Металлургия, 1991.
8. Плеханов Л. Г. Автореф. дис. ... канд. техн. наук. -Алма-Ата, 1958.
9. Григорович А. Н. *Таллий и его промышленное получение*. -Алма-Ата: Изд-во АН Каз ССР, 1960.
10. Шокол А. А., Козин Л. Ф. // *Укр. хим. журн.* -1959. -25, № 2. -С. 249—255.
11. *Свойства неорганических соединений*. Справочник. -Л.: Химия, 1983.
12. Козин Л. Ф. *Электроосаждение и растворение многовалентных металлов*. -Киев: Наук. думка, 1989.
13. Козин Л. Ф., Моржевский А. Г., Шека И. А. // *Укр. хим. журн.* -1989. -55, № 5. -С. 495—509.
14. Козин Л. Ф., Моржевский А. Г., Шека И. А. // *Комплексная переработка минерального сырья методами щелочной металлургии: Тез. докл. (Алма-Ата, июнь, 1987)*. -Алма-Ата: Б. и., 1987. -Т. 2. -С. 10—11.
15. Козин Л. Ф., Нигмстова Р. Ш., Дергачева М. Б. *Термодинамика бинарных амальгамных систем*. -Алма-Ата: Наука, 1977.
16. Козин Л. Ф. // *Электрохимические методы анализа: Тез. докл. Ч. 1. (Москва, январь, 1994)*. -М.: Изд. отдел библиотеки естественных наук РАН, 1994. -С. 15—16.
17. Козин Л. Ф. *Амальгамная металлургия* / Под ред. чл.-корр. АН УССР И. А. Шеки. -Киев: Техника, 1970.
18. Юделевиц И. Г., Буянова Л. М., Шелпакова И. Р. *Химико-спектральный анализ веществ высокой чистоты*. -Новосибирск: Наука, 1980.
19. *Ас. 790854 СССР, МКИ³ С 25 С 1/04* / Л.Ф.Козин, А.А.Никитин, Г.Г.Курапов // *Открытия. Изобрет.* -1980. -№ 47. -С. 318.

Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского
НАН Украины, Киев

Поступила 23.06.97

УДК 541.132

Ю. Я. Фиалков

ВОЗНИКНОВЕНИЕ И РАЗВИТИЕ ТЕОРИИ И ПРАКТИКИ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ МЕТАЛЛОВ ИЗ НЕВОДНЫХ РАСТВОРОВ В КИЕВСКОМ ПОЛИТЕХНИЧЕСКОМ ИНСТИТУТЕ И ИОНХ НАН УКРАИНЫ

Рассмотрена роль Киевской электрохимической школы в разработке основ теории и практики электроосаждения металлов из неводных сред.

Последние годы XIX и первые годы XX столетий характеризовались стремительным развитием химии растворов вообще и химии неводных растворов в частности [1]. Развитие теории растворов, являвшейся в последней четверти прошлого века центральным разделом физической химии, сопровождалось существенным расширением круга исследовавшихся растворителей. Это вызвало необходимость разработки теорий, учитывающих влияние физических и химических свойств растворителя на свойства жидкой системы, что обусловило возникновение физической химии неводных растворов как самостоятельного раздела теории растворов [2]. Основная заслуга в научно-организационном оформлении этой отрасли химии растворов принадлежит ученым Киевского политехнического института — В.Ф. Тимофееву, В.А. Плотникову и Л.В. Писаржевскому [3, 4]. Особенно велика роль основателя “Киевской электрохимической школы” академика В.А. Плотникова.

Работы Киевской электрохимической школы в области физической химии

© Ю. Я. Фиалков, 1997

неводных электролитных растворов многоплановы и разнообразны. Здесь мы остановимся на одном из пионерских направлений, посвященном электролитическому выделению металлов из неводных растворов. Исследования этого плана, начавшиеся Плотниковым еще в первые годы XX столетия, затем в 20–30-х годах получили широкое развитие, одним из решающих факторов которого стало участие в этом цикле исследований И. А. Шеки.

До работ Плотникова и его школы в литературе практически не встречаются сколько-нибудь достоверные данные по электровыделению металлов из неводных растворов (имеющиеся в работах Лашинского с сотрудниками [5] указания на электровыделение следов щелочных металлов из ацетоновых растворов впоследствии не подтвердились, кроме того, при электролизе галогенидов щелочных металлов продукты электролиза — как анодные, так и катодные — чрезвычайно агрессивны по отношению к ацетону). Успех Киевской электрохимической школы в области электроосаждения металлов из неводных сред был обусловлен рядом обстоятельств.

Прежде всего, эти исследования стали естественным развитием работ В. А. Плотникова по изучению ион-молекулярного состояния электролитных растворов [6, 7]. Исследование факторов, способствующих возникновению электролитного раствора, привело к открытию ряда новых для общей химии процессов, которые, кстати, явились весьма красноречивыми аргументами справедливости положений химической теории растворов Д. И. Менделеева. Тезис Плотникова о комплексообразовании как необходимом условии возникновения электролитного раствора, обоснованный на растворах солей металлов — типичных комплексообразователей, впоследствии нашел подтверждение и развитие в работах еще одного представителя Киевской электрохимической школы М. И. Усановича [8] и получил количественную интерпретацию в работах выдающегося украинского ученого в области электрохимии растворов Н. А. Измайлова [9]. Именно при изучении электропроводности такого рода систем В. А. Плотников в организованной им в первое десятилетие нашего века в стенах КПИ электрохимической лаборатории установил факт электролитического выделения металлов.

В этом цикле работ В. А. Плотникова и И. А. Шеки особо следует подчеркнуть исследования по электропроводности растворов в средах с низкой диэлектрической проницаемостью (галоидалкилах, арилах, галоидарилах), роль которых в исторической и методической литературе оценена далеко не в той степени, какой они заслуживают. Теоретическое описание электропроводности в таких системах и сегодня оставляет желать много лучшего, а без малого век назад сам факт возникновения достаточно высокой электропроводности в средах с $ДП = 2-4$ буквально взорвал традиционные представления о природе электролитных растворов.

Отмеченное обстоятельство является более важным, чем это может представиться на первый взгляд. Дело в том, что одним из необходимых условий проведения гальванического процесса в неводных средах является стабильность — химическая и электрохимическая — растворителя. Однако все высокополярные растворители, будучи, как правило, высокодонорными либо высокоакцепторными являются весьма химически и, главное, электрохимически активными (пропиленкарбонат, имеющий $ДП = 66$ и характеризующийся относительно высокой электрохимической стабильностью, в то время известен не был). В низкополярных же растворителях электропроводность простых солей слишком низка для того, чтобы удовлетворить условиям электроосаждения металлов.

Вот почему принципиально новаторским является подход Плотникова, позволивший обеспечить условия гальваники в неводных средах. Этот подход заключался в использовании процессов комплексообразования как направленном методе создания электролитных композиций. В качестве

акцептора в этих системах Плотниковым и его школой чаще всего использовались галогениды алюминия. При этом в результате процесса $MeX_n + AlX_3 = Me[AlX_{n+3}]$ образовывался комплекс, содержащий анион с достаточно большим ионным радиусом, в результате чего ослаблялось ион-ионное взаимодействие, что обуславливало повышение растворимости. Нельзя здесь не отметить, что эти исследования привели к постановке широкого круга исследований в области координационной химии — направление, в котором ИОНХ НАН Украины на протяжении многих десятилетий занимает одно из самых видных мест в мировой науке [10, 11] вообще, и в области координационной химии алюминия в особенности [12, 13].

Исторически первым достоверным фактом выделения металлического катодного металла при электролизе неводных растворов (в это определение, очевидно, не включаются солевые расплавы) следует считать получение В. А. Плотниковым блестящих кристаллов алюминия при электролизе растворов бромида алюминия в бромэтиле [14]. Впоследствии алюминий выделялся В. А. Плотниковым и его сотрудниками из многих неводных электролитных композиций [15–17] *. Электролитическое выделение алюминия (в основном из эфирно-гидридных электролитов) в настоящее время лежит в основе важного раздела неводной гальваники — получения декоративных алюминиевых покрытий, а также алюминиевых зеркал, отличающихся превосходными эксплуатационными характеристиками.

В 30-х годах появляется обширный цикл работ И. А. Шеки, которые были начаты в КПИ и затем продолжены в ИОНХ АН Украины. Эти работы существенно расширили сведения о природе комплексообразования, составе ионов и механизмах переноса тока в растворителях с низкой диэлектрической проницаемостью. И. А. Шека в сотрудничестве с В. А. Плотниковым и З. А. Янкелевич (Шекой) предпринял обстоятельное физико-химическое и электрохимическое исследование систем $MeBr_n - AlBr_3$ —арилы (бензол, толуол, ксилолы).

При электролизе системы $LiBr - AlBr_3$ —бензол (толуол, нитробензол) было установлено образование блестящих осадков лития [19, 20]. Результаты этой работы имели принципиальное значение для неводной гальваники, так как было показано, что комплексообразование (в данном случае образование тетрабромидалюминатов) ведет к сильному сдвигу потенциала выделения алюминия в отрицательную область. Спустя три десятилетия факт электролитического выделения лития в условиях низкотемпературного электролиза получил развитие в сотнях работах, связанных с изучением литиевых источников тока.

Свособразное поведение закомплексованного алюминия в условиях неводного электролиза было подтверждено изучением систем $CuBr - AlBr_3$ —арилы и $AgBr - AlBr_3$ —арилы [19]. Оказалось, что при электролизе этих систем на катоде выделяются соответственно медь и серебро.

При электролизе систем $ZnBr_2 - AlBr_3$ —арилы и $CdBr_2 - AlBr_3$ —арилы [20] было установлено выделение цинка и кадмия.

Наконец, было установлено, что при электролизе системы $MeBr_n - AlBr_3$ —арилы на катоде происходит электроосаждение сурьмы [18]. Результаты последней работы имеют непреходящее значение также для общей теории кислот и оснований. Действительно, существование ионов $[SbBr_2]^+$ и $[AlBr_4]^-$ указывает на возможность амфотерности апротонных кислот (как известно, амфотерность водородных кислот была доказана и достаточно обстоятельно изучена Ганчем еще в начале века).

Важнейшим результатом совместной деятельности В. А. Плотникова и И. А. Шеки является создание первой в мире монографии [20], посвященной

* Здесь и далее для сокращения библиографического перечня ссылки будут даваться на аннотированные библиографии работ [15, 16] и обзорную монографию [17].

электровыделению металлов из неводных растворов. В этой книге, написанной ими совместно с З.А. Янкелевич (Шекой), впервые были сведены полученные в КПИ и ИОНХ АН Украины данные по ион-молекулярному состоянию электролитов в неводных средах, по распространению и границам применимости классических законов электролиза к неводным электролитам, а также подробно представлены все имевшиеся на время выхода книги (1936 г.) данные по выделению металлов электролизом из неводных растворов.

Общие закономерности, установленные при исследовании комплексобразования в системах, образованных галогенидами алюминия, позволили И.А. Шеке распространить их на изучение систем с галогенидами индия, фундаментальная монография о свойствах которых была написана им совместно с З.А. Шека в 1981 г. [21]

Дальнейшее развитие работ Киевской электрохимической школы, а также данные по электроосаждению металлов из неводных растворов, накопившиеся в мировой литературе до середины 80-х годов, были освещены в монографии автора совместно с В.Ф. Гришченко [17].

РЕЗЮМЕ. Розглянуто роль Київської електрохімічної школи у розробці основ теорії і практики електроосадження металів з неводних середовищ.

SUMMARY. The role of the Kyiv electrochemical school in the working out of the fundamentals of the theory and practice of electrodepositing metals from nonaqueous media is discussed.

1. Соловьев Ю. И. История учения о растворах. -М.: Изд-во АН СССР, 1959.
2. Фалков Ю. Я. // Вопросы истории естествознания и техники. -М.: Изд-во АН СССР, 1986. -Т. 4. -С. 86—92.
3. Развитие физической химии на Украине. -Киев: Наук. думка, 1989. -С. 263.
4. Турченко Я. И. Основные пути развития общей, неорганической и физической химии на Украине. -Киев: Изд-во Киев. ун-та, 1957.
5. Laszinsky S. u. a. // Zl. Elektrochem. -1895. -2, № 1 -Р. 55—60.
6. Плотников В. А. Исследования по электрохимии неводных растворов. -Киев: Изд-во КПИ, 1908.
7. Сборник, посвященный 35-летию научной деятельности акад. В.А. Плотникова. -Киев: Изд-во АН УССР, 1936.
8. Там же. -С. 69—75.
9. Измайлов Н.А. Электрохимия растворов. -М.: Химия, 1976. -С. 575.
10. Работы по химии растворов и комплексных соединений: Сб. -Киев: Изд-во АПН УССР, 1954.
11. Развитие неорганической химии на Украине. -Киев: Наук. думка, 1987. -С. 223.
12. Фалков Я. А. // Успехи химии, 1946. -15, вып. 6. -С. 485—519.
13. Фалков Я. А. // Ювілейний збірник, присвячений 30-річчю Великої Жовтневої соціалістичної революції. -1947. -С. 56—70.
14. Плотников В. А. // Журн. Русского физ-хим. об-ва. -1902. -3, -С. 466— 478.
15. Якубсон С. И., Кацнельсон И. Л. Электролитные неводные растворы. Аннотированная библиография работ с 1924 по 1940 г. -Киев: Изд-во АН УССР, 1941. -С. 256.
16. Якубсон С. И. Электролитные неводные растворы. Аннотированная библиография работ с 1941 по 1960 г. -Киев: Наук. думка, 1967.
17. Фалков Ю. Я., Гришченко В. Ф. Электровыделение металлов из неводных растворов. -Киев: Наук. думка, 1985.
18. Плотников В. А., Шека И. А. // Журн. орган. химии. -1933. -3, № 2. -С. 214—221.
19. Плотников В. А., Шека И. А., Янкелевич З. А. // Там же. -1933. -3, № 4. -С. 481—499.
20. Плотников В. О., Янкелевич З. А., Шека И. А. // Там же. -1933. № 10. -С. 802—807.
21. Плотников В. О., Шека И. А., Янкелевич З. А. Електролітичне вилучення металів з неводних розчинів. -Київ: Вид-во АН УРСР, 1936. -С. 151.
22. Шека И. А., Шека З. А. Галогениды индия и их координационные соединения. -Киев: Наук. думка, 1981. -С. 300.

Национальный технический университет Украины
"Киевский политехнический институт"

Поступила 02.07.97