

РОБ. ЛЮПKE.

Elektrochemie

ОСНОВАНІЯ

ЭЛЕКТРОХИМІИ.

Перевелъ со 2-го дополненаго изданія «Dr. Rob. Lüpke,
Grundzüge der Elektrochemie auf experimenteller Basis».

С. И. СОВОНОВЪ.

съ 55-ю рисунками въ текстъ.

С.-ПЕТЕРБУРГЪ.

Типо-литографія наслѣдниковъ И. А. Фролова. Галерная ул., № 6.
1897.

Дозволено цензурою. С.-Петербургъ, 30 Апрѣля 1897 года.

QD 553
L 925
1897
MAIN

ОТЪ ПЕРЕВОДЧИКА.

Переводя „Электрометаллургію“ Борхерса, я увидѣлъ необходимость издать въ дополненіе къ ней изложеніе современныхъ воззрѣній на электролитическіе процессы, такъ какъ на русскомъ языкѣ совершенно нѣтъ книгъ, касающихся этой уже значительно разработанной отрасли знанія. Изъ нѣсколькихъ иностранныхъ трудовъ, посвященныхъ электрохиміи (кромѣ Vogel, Theorie elektrolytischer Vorgänge, 1895, почти всѣ они поименованы во второмъ предисловіи автора этой книги), наиболѣе подходящими для моей цѣли по общедоступности изложенія являлись двѣ: Lupke, Grundzüge der Elektrochemie auf experimenteller Basis и Le-Blanc, Lehrbuch der Elektrochemie. Я отдалъ предпочтеніе первой книгѣ, потому что при изложеніи электрохимическихъ теорій авторъ ея всюду, гдѣ можно, опирается на легко выполнимые опыты ¹⁾.

¹⁾ Опыты, описанные авторомъ, стали настолько популярны въ Германіи, что въ настоящее время въ каталогахъ многихъ нѣмецкихъ магазиновъ физико-химическихъ приборовъ есть отдѣлъ приборовъ по электрохиміи „nach Lupke“.

VI

Къ переводу я присоединилъ нѣсколько необходимыхъ замѣчаній и описаніе прибора, даннаго Нернстомъ въ самое послѣднее время для показанія переноса іоновъ.

Болѣе подробные отвѣты на многіе изъ затронутыхъ здѣсь вопросовъ читатели найдутъ въ вышепоименованной книгѣ Ле-Блана, а также въ названныхъ ниже книгахъ Яна и особенно Оствальда.

ПРЕДИСЛОВІЕ АВТОРА КЪ ПЕРВОМУ ИЗДАНІЮ.

Исслѣдованія по физической химіи, особенно оживившіяся за два послѣднія десятилѣтія, привели къ выводамъ, которые позволили рѣшить много вопросовъ, остававшихся открытыми. Между прочимъ послѣ того какъ ван-т'Гофъ показалъ примѣнимость къ тѣламъ въ растворахъ правила Авогадро, находившаго приложение только къ газамъ, явилась возможность глубоко заглянуть въ природу растворовъ. Особенно этотъ выводъ оказался плодотворнымъ для электрохиміи, хотя на первый взглядъ онъ и не имѣетъ къ ней отношенія. Нынѣ можно сказать съ увѣренностью, что оба процесса,—какъ прохожденіе гальваническаго тока черезъ электролитъ, такъ и возникновеніе тока въ гальваническихъ парахъ, природа которыхъ оставалась въ туманѣ сто лѣтъ,—вполнѣ разъяснены.

Ученія электрохиміи подробно излагаются въ специальныхъ періодическихъ изданіяхъ и въ руководствахъ по физической химіи Оствальда ¹⁾ и Нернста ²⁾. Не смотря на то, я рѣшилъ написать эту небольшую книжку: я считалъ

¹⁾ Ostwald, Lehrbuch d. allgemeinen Chemie. Leipzig, 1893—1897.

²⁾ Nernst, Theoretische Chemie. Stuttgart, 1893.

своевременнымъ изложить въ сжатой формѣ новѣйшіе выводы, касающіеся электрохиміи, и дать краткій обзоръ электрохимическихъ ученій для тѣхъ, кто не имѣетъ возможности подробно ознакомиться съ ними по огромной спеціальной литературѣ. Въ цѣляхъ облегчить пониманіе трудныхъ теорій для читателя, въ которомъ предполагается только знакомство съ основными понятіями физики и химіи, соотвѣтственные законы прямо выводятся путемъ опыта. Въ рѣдкихъ случаяхъ для дальнѣйшаго подтвержденія включены математическіе выводы.

Опыты, описанію которыхъ отведена существенная часть этой книжки, могутъ быть выполнены при помощи самыхъ простыхъ средствъ ¹⁾. Въ своей совокупности опыты стремятся ясно представить процессъ, о которомъ идетъ рѣчь. Сгруппированы они такимъ образомъ, чтобы конечный выводъ достигался въ возможно короткое время. Описанные опыты могутъ найти примѣненіе при преподаваніи и представить разнообразный матеріалъ для физическихъ и химическихъ упражненій. Конечно, отъ тѣхъ опытовъ, гдѣ дѣло касается измѣреній, нельзя и требовать слишкомъ точныхъ результатовъ, ибо для полученія болѣе точныхъ числовыхъ данныхъ нужны чувствительные инструменты, которыми пользуются въ научныхъ лабораторіяхъ, но которые не подходятъ для демонстраціонныхъ цѣлей.

¹⁾ Значительную часть приборовъ можно приготовить своими руками. Остальныя изготовлены стеклудувомъ Max Stuhl, Berlin N., Philippsstrasse, 22, отъ котораго ихъ и можно получать.

Хотя главное вниманіе въ этой книгѣ обращено на чисто теоретическую сторону электрохиміи, однако, не обойдена и практика. Въ соответственныхъ мѣстахъ дѣлаются указанія на техническія примѣненія электрохиміи, особенно на столь важную нынѣ область электрометаллургіи.

Робертъ Люппе.

Берлинъ, 1 мая 1895 г.

ПРЕДИСЛОВІЕ АВТОРА КО ВТОРОМУ ИЗДАНІЮ.

Черезъ нѣсколько мѣсяцевъ послѣ появленія „Основаній электрохиміи“ потребовалось уже новое изданіе этой книги. Такой успѣхъ является для меня свидѣтельствомъ, что краткое изложеніе важнѣйшихъ главъ электрохиміи отвѣчало потребности, и кромѣ того что методъ изложенія, опирающійся при выводѣ законовъ и при выясненіи теорій на экспериментъ, оказался удачнымъ. Въ теченіе года появилось нѣсколько сочиненій по электрохиміи, именно Оствальда ¹⁾, Яна ²⁾, Ле-Блана ³⁾, и Аренса ⁴⁾, которымъ мои „Основанія“ далеко уступаютъ съ научной точки зрѣнія. Тѣмъ не ме-

¹⁾ Ostwald, Elektrochemie. Ihre Geschichte u. Lehre. Leipzig. 1896.

²⁾ Jahn, Grundriss d. Elektrochemie. Wien, 1895.

³⁾ Le-Blanc, Lehrbuch d. Elektrochemie. Leipzig. 1896.

⁴⁾ Ahrens, Handbuch. d. Elektrochemie. Stuttgart. 1896.

VIII

нѣе я надѣюсь, что для читателей, которые хотѣли бы предварительно оріентироваться въ электрохиміи, прежде чѣмъ приступить къ изученію названныхъ болѣе обстоятельныхъ трудовъ, предлагаемое второе изданіе сослужитъ свою службу.

Насколько позволяло мнѣ время, я дополнилъ и расширилъ первое изданіе въ нѣкоторыхъ отношеніяхъ. Въ особенности вновь обработана энергетика гальваническихъ элементовъ, затѣмъ обращено болѣе вниманія на техническую область электрохиміи: при каждомъ удобномъ случаѣ рассматриваются принципы тѣхъ способовъ, которые нашли себѣ примѣненіе въ практикѣ.

Робертъ Люпке.

Берлинъ, 18 апрѣля 1896 г.

ОГЛАВЛЕНІЕ.

Вступленіе	Стр. 1—2
I ОТДѢЛЪ.	
Новая теорія электролиза	3—64
1 Глава. Явленія электролиза	4—29
а) Электролизъ расплавленныхъ соединеній	4—8
Полученіе магнія изъ двойной хлористой соли калія и магнія	4—5
Полученіе алюминія изъ двойной хлористой соли калія и алюминія	5—7
Карбидъ кальція и карбидъ кремнія	7
Электролизъ расплавленнаго хлористаго свинца	7
„ расплавленнаго жѣзкаго кали	8
б) Электролизъ растворенныхъ соединеній	8—29
„ хлористаго цинка	8
„ хлористаго олова	9
„ хлористоводородной кислоты	10
„ хлористаго натрія и электрическій способъ бѣленія	11
Электрическое полученіе хлорноватокаліевой соли	12
Электролизъ мѣднаго купороса между мѣдными электродами	12—13
Принципъ гальванопластики и гальваническаго травленія	14
Электролизъ мѣднаго купороса между мѣднымъ катодомъ и платиновымъ анодомъ	15
Электролизъ разбавленной сѣрной кислоты между платиновымъ катодомъ и мѣднымъ анодомъ	15
Электролизъ кислородныхъ щелочныхъ солей	16
Реактивы для полюсовъ	17
Понятіе соли по Берцеліусу и по Даніэлю	18—20

X

	Стр.
Понятіе электролита по Гитторфу	20
Электролизъ разбавленной сѣрной кислоты.	20—21
Электролитическое получение озона.	21
Электролитическое получение хлористаго азота.	22
Электролизъ амміака	22
Металлохромія	23
Гальваническое серебрение и золочение	24
Извлеченіе золота посредствомъ ціанистаго калия.	24
Электролизъ желѣзистосинеродистаго калия.	25
Электролизъ уксуснокислаго натрія.	26
Полученіе органическихъ препаратовъ электролизомъ	27—29
2 Глава. Законъ Фарадея	29—36
Выводъ закона изъ опыта	29—31
Электрохимическій эквивалентъ	32
Измѣреніе силы тока при помощи вольтметровъ.	32
Законы развѣтвленія тока	33
Теорія Гельмгольца, касающаяся проведенія тока электролитами.	34—35
Элементарный зарядъ іоновъ	36
3 Глава. „Числа переноса“ Гитторфа.	37—40
4 Глава. Законъ Кольрауша.	40—50
Измѣреніе сопротивленія электролитовъ	41
Электропроводность электролитовъ	41
Законъ молекулярной электропроводности	42—44
Скорости переноса іоновъ	44—45
Формула Оствальда для молекулярной электропроводности	46
Демонстрированіе скоростей іоновъ.	47—50 и 203—205
5 Глава. Теорія диссоціаціи Арреніуса	51—64
Работа тока при электролизѣ.	51—52
Коэффициентъ диссоціаціи	52
Электропроводность чистой воды.	53
Диссоціирующая способность растворителей.	54—55
Теплота іонизаціи по Оствальду.	56—58
Теорія электролиза Гроттгуса и Клаузіуса	58—59 и 205
Запасъ энергіи іоновъ.	60
Объясненіе химическихъ процессовъ теоріей диссоціаціи. Коэффициентъ активности	61—62
Термонеутральность растворовъ	62
Демонстрированіе существованія свободныхъ іоновъ	62—64

XI

II ОТДѢЛЪ.

	Стр.
Теорія растворовъ в а н-т'Го ф фа	65—109
1 Глава. Осмотическое давленіе	65—82
Процессъ диффузіи растворенныхъ тѣлъ и понятіе	
объ осмотическомъ давленіи	65—67
Полупроницаемыя перепонки	67—68
Пласмолізъ и законъ де Фриса	68
Демонстрированіе осмотическаго давленія по	
Траубе	69
Измѣреніе осмотическаго давленія по Пфеф-	
феру	70—74
Законы осмотическаго давленія	74—75
Газовое уравненіе Горстманна	76—77
Законъ в а н-т'Го ф фа	78—79
Осмотическая энергія растворовъ	79—81
Величина осмотическаго давленія	81
2 Глава. Упругость пара растворовъ	82—89
Упругость пара жидкости	83
Законы упругости пара растворовъ по Раулю .	83—84
Измѣреніе упругости пара растворовъ по Раулю .	84—85
Отношеніе между осмотическимъ давленіемъ и	
упругостью пара растворовъ (Оствальдъ) . .	86—89
3 Глава. Точка кипѣнія и температура замерзанія растворовъ .	89—100
Повышеніе точки кипѣнія и пониженіе темпера-	
туры замерзанія растворовъ	89—90
Опредѣленіе точки кипѣнія по Бекману . . .	91—93
Законы повышенія точки кипѣнія по Раулю .	93
Опредѣленіе молекулярнаго вѣса по методу повы-	
шенія точки кипѣнія	94—96
Опредѣленіе температуры замерзанія	96—97
Законы пониженія температуры замерзанія по	
Раулю	98
Опредѣленіе молекулярнаго вѣса по методу пони-	
женія температуры замерзанія	99
4 Глава. Обобщеніе предыдущаго	100—105
Отношенія осмотическаго давленія къ пониже-	
нію упругости пара, къ повышенію точки ки-	
пѣнія и къ пониженію температуры замерза-	
нія (в а н-т'Го ф фъ)	100—101
Вычисленіе молекулярнаго пониженія темпера-	
туры замерзанія по в а н-т'Го ф фу	102—104

XII

	Стр.
5 Глава. Водные растворы электролитов	105—109
Приближеніе закона ван-т'Гоффа къ раство- рамъ электролитовъ	105—107
Объясненіе коэффициента i по Аррениусу; подтвержденіе теоріи диссоціаціи	107—109

III ОТДѢЛЪ.

Осмотическая теорія тока гальваническихъ паръ	110—202
1 Глава. Жидкостныя пары	110—114
Вычисленіе электродвижущей силы ихъ по Нернсту	111—114
2 Глава. Концентраціонныя пары	115—122
Направленіе тока въ гальваническихъ парахъ.	115—116
Понятіе объ электролитической упругости рас- творенія	116—117
Уравненіе для разности потенциаловъ концент- раціонныхъ паръ	117—119
Демонстрированіе тока концентраціонныхъ паръ.	119—120
Оловянное дерево.	121
Пары съ азотнокислой солью закиси ртути	122
3 Глава. Пары Даниэля	123—132
Уравненіе для разности потенциаловъ паръ Да- ниэля.	123—124
Измѣреніе электродвижущей силы по методу ком- пенсаціи	124—125
Экспериментальное подтвержденіе уравненія Нернста	125—128
Амальгамныя пары	128—129
Аналогія гальваническаго тока съ водопроводомъ	129—132
4 Глава. Пары, основанныя на реакціяхъ возстановленія и окисленія.	132—143
Химическіе процессы въ парахъ Даниэля.	132—133
Демонстрированіе тока различныхъ возстанови- тельныхъ и окислительныхъ паръ.	133—137
Пара, возникающая при осажденіи хлористаго серебра.	137
Пары, возникающія при нейтрализаціи кислотъ.	137—138
Газовыя пары (газовые аккумуляторы).	138—142
„Элементъ будущаго“ по Оствальду	142
5 Глава. Упругость растворенія металловъ	143—156
Капельный электродъ.	143—144

Разность потенциалов между металлами и растворами ихъ солей	145—146
Вычисленіе упругости растворенія металловъ	147—148
Нахожденіе электродвижущей силы паръ Даниэля изъ упругостей растворенія	149—150
Рядъ электрическихъ напряженій	150—152
Положеніе водорода въ рядѣ напряженій	152
Вліяніе атмосфернаго воздуха на комбинаціи металловъ	153—155
Ржавленіе цинкованнаго и луженаго желѣза	155—156
6 Глава. „Цѣпкость“ (Hafintensität) іоновъ и поляризація	156—170
Электролизъ при растворимомъ и нерастворимомъ анодѣ	156—158
Поляризаціонный токъ	158—160
„Цѣпкость“ іоновъ по Ле Блану	161
Отношеніе электродвижущей силы паръ Даниэля къ „цѣпкости“ іоновъ	162
„Цѣпкость“ іоновъ калия и водорода	162—164
Напряженіе разложенія электролитовъ	164—166
Отдѣленіе металловъ электролизомъ	166—168
Электролитическое рафинированіе мѣди	168—169
Электролитическое полученіе мѣди по Сименсу и Гопфнеру	169—170
7 Глава. Необратимыя пары	170—180
Поляризація непостоянныхъ гальваническихъ паръ	170—172
Постоянныя обратимыя пары	172
Непостоянныя необратимыя пары	173
Постоянныя необратимыя пары	173—175
Деполаризація въ бунзеновскихъ элементахъ	175
Дѣйствіе различныхъ деполаризующихъ средствъ	176—177
Элементъ Лекланше	177—180
8 Глава. Аккумуляторы	181—190
Способъ дѣйствія электродовъ въ свинцовыхъ аккумуляторахъ	181—183
Формованіе свинцовыхъ аккумуляторовъ по Планте	183—184
Заряженіе аккумуляторовъ мѣдными элементами	185—188
Полезное дѣйствіе	188—189
Саморазряженіе	189—190
9 Глава. Энергетика гальваническихъ элементовъ	190—202
Теплота Джоуля въ элементахъ и въ проводникахъ	190—194

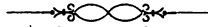
XIV

	Стр.
Химическая работоспособность гальванического тока	194—195
Переведеніе химической энергіи въ электрическую.	195—199
Химическія превращенія въ аккумуляторахъ . . .	199—200
Теплоты Пельтье и ихъ отношеніе къ температурнымъ коэффициентамъ гальваническихъ элементовъ	200—202
Дополненіе: опытъ Нернста для показанія скорости переноса іоновъ	203—205
Алфавитный указатель	207—209

Важнѣйшія сокращенія.

Гр. - атомъ, гр. - молекула, гр. - іонъ, — количество вещества въ граммахъ, отвѣчающее атомному, молекулярному вѣсу или вѣсу іона.

$\ln$ — (стр. 89 и 113) — нэперовъ логарифмъ.



Вступленіе.

Прошло сто лѣтъ съ тѣхъ поръ, какъ сталъ извѣстенъ гальваническій элементъ, этотъ несложный приборъ, послужившій исходнымъ типомъ для всѣхъ тѣхъ источниковъ электрическаго тока, которые состояются изъ проводниковъ перваго и втораго рода. Но несмотря на то, что гальваническіе элементы находятся въ обращеніи уже такъ давно, теорія ихъ до самаго послѣдняго времени оставалась невыясненной. Принятія въ наукѣ до сего времени—теорія контакта и химическая теорія не въ состояніи удовлетворительно объяснить происхожденіе гальваническаго тока въ элементахъ.

Только въ 1889 году Нернсту (въ Гёттингенѣ) удалось при помощи осмотической теоріи наглядно представить механизмъ образованія тока.

Теорія Нернста опирается на широкое и прочное основаніе. Она предполагаетъ нѣкоторыя другія теоріи, которыя принадлежатъ также послѣднему времени и касаются существеннѣйшихъ вопросовъ наиболѣе юной отрасли научной химіи — физической химіи. Особенно важны въ этомъ отношеніи: теорія Гельмгольца, касающаяся электропроводности электролитовъ, теорія электролитической диссоціаціи Аррениуса и теорія растворовъ ван-т'Гоффа. Всѣ названныя теоріи нашли въ настоящее время должное признаніе не только потому,