

现代化学译丛

(第一辑)

《现代化学译丛》编辑组 编

\*

上海科学技术文献出版社出版

新华书店上海发行所发行

上海科学技术情报研究所印刷厂印刷

\*

开本 787×1092 1/16 印张 8 字数 196,000

1979年10月第1版 1979年10月第1次印刷

印数: 1—12,850

书号: 15192·53 定价: 1.00 元

《科技新书目》139-95

# 目 录

- 一、现代电化学的若干问题.....(1)
- 二、光化学的实用情况.....(11)
- 三、凝胶色谱及其在无机化学上的应用.....(22)
- 四、相转移催化剂.....(37)
- 五、分子筛中过渡金属络合物的生成、特征和催化活性.....(46)
- 六、一维导体.....(62)
- 七、全氟烷烃型人造血液.....(75)

## 基础讲座

- 八、酸度指数 $pK$ .....(83)
- 九、化学势.....(98)
- 十、过冷液体和过热液体.....(105)

## 化学试题

- 十一、东京大学研究生院理学系研究科化学专业一九七七年秋季试题.....(120)

# 现代电化学的若干问题

Л. И. 安德罗波夫

现代电化学(理论和应用的)正面临着蓬勃发展的时期<sup>[1,2]</sup>。关于这一点有下列事实可为佐证: 电化学文献数量的增长,近10~15年来出现了一系列新的电化学杂志;在与其他学科相衔接处出现了一些新的分支,例如,生物电化学,光电化学,化学电子学;最大的传统电化学产品(铝,氯和碱)的世界产量的不断增长以及诞生了一些新的电化学过程——复合的电化学覆盖层,燃料电池的生产,难熔金属碳化物的获得;在解决合理利用自然资源(各种形式的能量、原料、水)和有效地保护地球使其不受污染等方面,电化学都起着重要的作用。

电化学有着宽广的前途,在今天则有着巨大的潜力<sup>[1,3]</sup>。现在当电化学的应用领域和它涉及问题的范围正在扩大时,就产生了重新审查电化学、电化学过程和电化学现象的定义的必要性。

把电化学作为研究能量的化学形式和电形式的相互转化以及此种转化所特有规律的科学,这一通行定义是正确的,但是它有一定局限性,并且没有充分揭示此一科学的本质。它应该用反映电化学现象及过程基本特征的原理予以补充<sup>[5-7]</sup>。其中最重要的可以认为是,这些过程局限于相界上面,它们的平衡和速度依赖于相界上的电位跃以及通过相界的电荷转移可分为二个基本动作\*(氧化和还原)。

综合上述各点,可以给出下述稍为长一点,但是相当完全的电化学定义:“电化学是研究能量的化学形式和电形式的相互转化,研究完成此转化的体系(平衡态和动态)以及所有由相界电位跃决定其平衡和速度并且与区分为氧化和还原二个基本动作的相界电荷转移有关的复相过程和现象”。

需要强调指出,其中某些特征在进行电化学过程时可能表现得并不明显,相反,在化学反应中可能被揭示出来。例如金属在钝态时的溶解速度或者在极限电流密度下的金属阴极沉积,并不依赖于电极电位。而带有氢析出的金属化学溶解的速度和有机物的加氢反应却是电位的函数\*\*。因此,只应用上述定义的一部分并不能使我们单值地确定某一过程属于电化学范畴还是化学范畴。

摆在电化学面前的问题大致可分为二类。属于第一类的是一些理论问题,这类问题的解

---

\* 基本电化学动作俄文原文为 Элементарный электрохимический акт。本文作者想突出相界上的电子转移步骤,以区别其他各类步骤,故将此步骤称为 акт,而不称为 стадия。本文暂译为动作(校者注)。

\*\* 在前一场合下,看来这一依赖关系决定于 $\zeta$ 电位对氢离子吸附的影响以及相间总的电位跃的某些变化,此外,在第二种场合下,加氢化合物的表面浓度依赖于金属催化剂的电荷,因而依赖于催化剂—介质相界上的电位跃。然而,无论在上述那种场合下这种依赖关系比起电化学过程来要表现得弱得多。

决对电化学作为科学来发展，具有重大意义。属于第二类的是实用问题，这类问题的解决决定电化学的实用价值、它的应用途径和范围。

## 电化学的基本问题

最为吸引研究者注意的电化学问题随着科学发展而变化，此外，在很大程度上取决于工业的兴趣。可以举出下列十个问题(从大量的问题中)，这些问题在近十年来得到最为深入的研究。

1. 总的电化学过程的缓慢步骤的本质及其机理的判断准则。
2. 基本的电化学动作的本质及其与之完全相符的定量描述。
3. 相界上的双电层结构，首先是固体(金属，半导体)和液相之间的双电层结构。
4. 电极表面的电荷和零电点(Нулевая точка)。
5. 溶剂本质在电极反应中的作用，在反应过程中和在双电层附近它们状态的可能的变化。
6. 电极表面聚合反应的引发及其向反应区的转移。
7. 电极反应中的中间产物。
8. 金属在离子导体介质中的化学溶解。
9. 金属钝态的本质。
10. 离子导电介质——溶液(水溶液和非水溶液)，熔盐和固体物质的本质及特性。

自然，这些问题并不能完全概括现代理论电化学的发展趋势。现在在与其他科学联接处产生的方向，如光电化学和生物电化学现象引起了巨大的兴趣；研究这些现象预期将会得到基本理论方面的极为重要的成果。

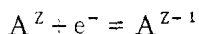
上述十个问题中的每一个问题本身又包括着局部性的同时又是非常重要的问题。我们将较详细地研究三个与电极过程动力学，电极和电解质之间界面层性质等有关的问题。

## 基本电化学动作的本质

电极反应由很多步骤组成，它们的本质和数目可能有变化，但是在所有情况下，必定包括有通过电极——电解质界面的电荷转移，即电化学动作的本身。近二十年来吸收了量子力学、统计力学、非平衡态热力学、固体和液态物理等方法特别加强了对这一动作的本质和机理的研究。此问题的第一个方面是建立电荷转移理论的统一图景，其理论的基础与在微观均匀介质中电荷转移过程中是相同的。例如在溶液中以及在金属——电解质界面上两者并无差别<sup>[8-13]</sup>。同时，在研究此问题时，主要的注意力放在下列一些变化上，即当电荷转移的瞬间介质的变化，介质在粒子的能态中以及在转移动作本身中作用的变化等。但是，很多东西还不清楚。其中，电荷转移过程从溶液体内离子反应转移到电化学复相反应时是如何变化的还不明确。在前一情况下，溶剂的极化只取决于反应粒子，而在后一种情况下溶剂的极化取决于电极电场的作用。电化学基本动作的理论目前只能解释已经确定的规律和事实，还不具有预言的作用。理论还不能根据电极和溶液的性质计算交换电流  $i_0$ ，虽然这方面的理论能给出经常遇到的传输系数( $\alpha = 0.5$ )的确定根据，以及它随电极电位的可能的变化(这一点尚有

争议)。后一情况很可能是与液体理论的不完善有关，它尚不能正确估计溶剂在电极反应中的行为。

此问题的第二个方面是究竟哪些粒子克服能垒(其中包括隧道方式)——电子或者较重的粒子(质子，金属离子等)。在一些情况下，例如，在



这类氧化还原的离子电荷转移中，电子是流动的«轻»粒子，看来不会引起怀疑的。在酸碱平衡中，在氢离子及一系列较小( $Li^+$ ， $Be^{2+}$ )的金属离子的放电<sup>13</sup>，以及在金属阳极溶解时，此问题并未完全解决<sup>[14-16]</sup>。

这一问题的第三个方面是研究电子从电极上转移到何处去，是直接转移到反应粒子上或者是转移到溶剂上并形成溶剂化电子，随后为电子受体——氧化剂所捕获。目前，尚难以确证，在何种条件下，能实现形成溶剂化电子的中间产物的电化学过程。文献<sup>[17-23]</sup>中有不同的论据来证明或反对这种假设，这些论据是基于热力学、动力学的原理以及一些专门的实验。因而，该问题的这一方面仍然阐明得较差。在解决此问题时，也许应考虑到溶剂化离子的电荷在离子周围的溶剂壳层中的散布，譬如，在水合氢离子 $H_3O^+$ 或者 $H_9O_4^+$ 中，单个的正电荷在三个或九个质子之间散布，或者在它们之间振荡<sup>[24-26]</sup>，(水合氢离子中质子的全部电荷在每个氢原子上大概为 $10^{-16}$ 库仑)。水分子的水合质子的数目(4)已足够建立环绕电子的第一层水合层的很大一部分，即形成差不多完全的水合电子\*。散开的正电荷的存在使电子易于转移。在1 N的酸溶液中或者当存在有 $H_9O_4^+$ 离子时，每六个水分子联结成一个类似的络合物，因而电子转移到此络合物上的几率很高。所以，关于什么过程发生在前的讨论可能是有点繁琐的。

最后，此问题的第四个方面是与基本电化学动作的分步性相联系的，即参加电极反应的Z个电子在转移时是同时完成的或是分成若干步的问题，亦即转移是Z个单电子的或是一个，二个，三个电子转移的组合。应用分步性判据的相当多的研究资料表明，分步性转移的可能性很大(最常见是Z步)<sup>[14-16, 27-31]</sup>。

## 双电层结构

相界上的双电层结构在电化学反应动力学中起着重要作用，同时与电化学基本动作问题密切相关<sup>[32]</sup>。此问题远远超出电化学本身的范围，而在胶体化学、生物化学以及其他体系中具有头等重要的意义。

该问题的第一个方面与双电层模型的发展有关，此模型的原始雏型是由赫姆荷茨、古依·恰普曼、斯特恩和格来姆等给出的。模型的完善是朝着下述方向发展，即考虑电荷的分散性，不仅在赫姆荷茨层中同时在分散层中考虑离子的本身体积，考虑到形成一层或二层具有不同介电常数(从相当于“自由”溶剂的数值到相当于介电饱和状态溶剂的数值)的溶剂层而引起溶剂在双电层内部介电常数的变化。也考虑到双电层中离子周围离子氛的产生，双电层中各点的微观电位的建立以及离子对的形成等<sup>[33-39]</sup>。

目前得到的解析的关系多少能给出与实验数据相符合的定性解释，虽然定量描述还遇到

\* 根据电子水合能的大小判断，在它的水合内层不能超过六个水分子。

困难, 这些困难是与在电极和离子的电场中介电常数的不确定性有关, 特别在浓溶液中。在电极——熔盐和电极——固体电解质界面上的双电层结构还研究得很少, 虽然这些问题从基础理论的观点和实用的观点来看都是很重要的<sup>[40-42]</sup>。

描写双电层性质的方程以及导出方程的物理-数学方法极为复杂, 以致有时难于理解。综合这些材料并求得易于计算双电层基本特性的方程式是非常有希望的, 同样在相当程度上对基本电化动作问题上也是如此。由此可见, 可能需要考虑重新研究培养电化学工作者的理论水准问题, 考虑他们更多地渗入数学和理论物理问题。

此问题的第二个方面是与确定特性吸附的本质, 选择吸附等温线的类型和电参数-电极电位或它的电荷等有关的。在这个方向上得到了很大进展, 但是很多问题仍有较大争论, 因而发展分子水平上的吸附学说是非常有前途的<sup>[43-50]</sup>。

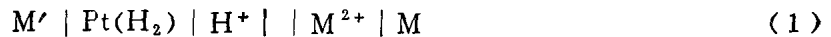
### 电极表面电荷和零电点

电极表面电荷是电化学中最基本的概念也是最重要的特性之一。近来在文献中关于将李普曼方程不仅用于计算理想极化电极的电荷, 而且也用于计算有电极反应的电极上的电荷。这种讨论很是活跃。讨论已经使得一系列争论问题得到阐明, 使表面全部电荷(有条件地)和自由电荷概念得到明确定义<sup>[51-54]</sup>。

在相对标度(如氢标)下的某一电位, 在此电位下, 电极表面电荷在没有表面活性物质存在时等于零, 则此电位对指定的金属(电极)和指定溶剂而言是一常数, 且与零电点相符( $HT_{e_N}$ )。因为所有物质在一定程度上都是有表面活性的, 所以零电点通常用外推法测得, 即将物质在某些浓度下求得的表面不荷电的电位( $\Pi H \Pi_{e_{s=0}}$ )外推到溶解物的浓度为零时的电位<sup>56</sup>。忽视电极——溶剂体系的特性常数  $HT$  与依赖于溶液成份的量  $\Pi H \Pi$  之间的差别, 同时将此二者统一在零电荷电位  $\Pi H 3$  概念中, 将导致很大混乱。只要看一篇最近关于零电荷电位的综合材料<sup>[58]</sup>, 就可相信这一点。电极电位偏离 $*e_N$ 表示出现过剩的电荷(正的或者负的), 即  $HT$  可以视作电位标度的自然基础, 后者可近似地反映出电极表面电荷的大小和符号(所引的标度)<sup>[57, 59, 60]</sup>。

金属的零电点与所谓伏打问题密切相关, 即与电化学体系的电动势的起源和地点问题有关<sup>[61]</sup>。电极零电点的位置很大程度上决定了双电层的结构和在界面上溶解物质的吸附条件<sup>[43-44]</sup>, 因而也决定电极反应的动力学<sup>[59, 60, 62-65]</sup>。因此若能找到可将  $HT$  与金属及溶剂的一定的物理化学特性相联系的正确的数学表达式, 将是殷切期望的事。

解决此问题的一个可能的处理方法是基于研究正确断路的电化学系统的电动势  $E$ 。



如果左面是标准氢电极, 则此系统的电动势将相当于  $M^{2+}/M$  的平衡电极电位(氢标)。

$$E = M, L E = \psi_{M, Pt} + \psi_{Pt(H_2), L} + \psi_{L, M} \quad (2)$$

式中  $\psi_{\alpha, \beta}$ ——任何二相  $\alpha$  和  $\beta$  之间的伏打电位, 例如在  $M$  和  $L$  之间;  $M, L, Pt$  和  $Pt(H_2)$  等符号相应地代表金属, 溶液, 铂, 氢电极。考虑到存在于伏打电位和逸出功  $W^i_a$  间的已知的关系, 以及考虑到表征氢电极的常数值的数量上的意义, 可将式(2)化成下式,

\* 如果溶液中不存在表面活性物质的话, 当后者存在时, 就应用  $\Pi H \Pi$  来代替  $HT$ 。

$${}_{M,L}\varepsilon = \frac{1}{F} (\omega_M^{\ominus} + A_{L(p)}^{H^+}) - 15.71 + \psi_{L,M} \quad (3)$$

式中,  $A_{L(p)}^{H^+}$ ——一质子在溶剂L中的实际的溶剂化能量。

已知,

$$\psi_{L,M} = \chi_L - \chi_M + g_{L,M} \quad (4)$$

式中,  $g_{L,M}$ ——溶液和金属间的伽伐尼电位,  $\chi_L$  和  $\chi_M$ ——L, M相与真空组成的界面上的表面电位。  $g_{L,M}$  的数值可以用相当于电荷转移的  $g_{L,M}^*$ , 界面二边偶极取向  $\text{dip}g_{L,M}$  和离子的特性吸附  ${}_s g_{L,M}$  等三项总和来表示。在零电点时, 按照定义又有

$$({}_q g_{L,M})_N = 0 \quad \text{和} \quad ({}_s g_{L,M})_N = 0$$

即

$$(g_{L,M})_N = (\text{dip}g_{L,M})_N = (\chi_{L(M)} - \chi_{M(L)})_N \quad (5)$$

式中  $\chi_{L(M)}$  和  $\chi_{M(L)}$ ——在相互接触时溶液和金属上的相应的偶极的电位跃。于是,

$${}_{M,L}\varepsilon_N = \frac{1}{F} (\omega_M^{\ominus} + A_{L(p)}^{H^+}) - 15.71 + (\delta\chi_L - \delta\chi_M) \quad (6)$$

如果在首次近似时可假设, 在零电点时  $(\psi_{L,M})_N = 0$ , 或者  $(\delta\chi_L - \delta\chi_M)_N = 0$ , 则

$${}_{M,L}\varepsilon_N = \frac{1}{F} (\omega_M^{\ominus} + A_{L(p)}^{H^+}) - 15.71 \quad (7)$$

或者, 对于水溶液, 如果令  $A_{L(x)}^{H^+} = 11.19$  电子伏特, 而  $\chi_{H_2O} = 0.1$  电子伏特, 则可有

$${}_{M,H_2O}\varepsilon_N = \frac{1}{F} \omega_M^{\ominus} - 4.71 \quad (8)$$

由(4)和(5)得出, 上述假设只在敞开相的表面电位在它们接触时并不变化才是正确的, 即

$$\chi_{M(L)} = \chi_M \quad \text{和} \quad \chi_{L(M)} = \chi_L$$

或者, 如果它们有变化, 但这些变化相互抵消, 则二个数值之差将保持恒定, 即

$$\delta\chi_M = \delta\chi_L$$

这些假设的正确性难以用理论论证, 但可用实验加以证明。由以上讨论得出金属零电点和接触电位之间的著名关系式<sup>[60]</sup>为:

$$\varepsilon_{N1} - \varepsilon_{N2} = \psi_{M1M2}$$

方程式(8)与根据或多或少可靠的判据选择的  $\varepsilon_N$  和  $\omega_M^{\ominus}$  的实验数据相符合, 同时得到比较合理的  $\chi_{H_2O}$  值。然而, 也有与上述假设不符的实验数据; 看来, 这指明了考虑溶剂(水)分子在零电点时定向吸附的必要性<sup>[55, 60, 67, 68]</sup>。很遗憾, 零电点的实验数据, 尤其是电子的逸出功的实验数据的精确度不够高, 不足以检验假设的可靠性。此外, 实验数据通常是用多晶体样品进行的, 因而  $\varepsilon_N$  和  $\omega_M^{\ominus}$  将与晶面有关, 这样又造成了附加的不正确性, 特别是对于“硬性”金属是如此<sup>[57]</sup>。上述论点可用银的某些数据来阐明。如果抛弃最初的最不准确的数据 ( $A_{E,H_2O}\varepsilon_N = 0.5$  伏,  $\omega_{A_E}^{\ominus} = 3.09$  电子伏特), 则在这种情况下, 对于多晶银的样品, 其数值在  $0.05 \sim -0.87$  伏间波动, 而  $\omega^{\ominus}$  在  $3.56 \sim 4.78$  电子伏特间波动。单晶银在 NaF 溶液中的微分电容的测量得到下列零电点的数值(氢标)\*\*。

\* 似应为  ${}_q g_{L,M}$ ——译注。

\*\* 根据稍为早期的测量<sup>[70, 71]</sup>, 银的零电点对于八面体的晶面(101)和立方体晶面(100)分别为  $0.5 \pm 0.02$  和  $-0.65 \pm 0.02$  伏, 而后者几乎与多晶银的零电点( $-0.68$  伏)相符合。

$$\begin{aligned} \text{Ag,H}_2\text{O } \varepsilon_N = -0.45 \text{ 伏,} & \quad \text{Ag,H}_2\text{O } \varepsilon_N = -0.67 \text{ 伏} \\ (111) & \quad (100) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Ag,H}_2\text{O } \varepsilon_N = \text{Ag,H}_2\text{O } \varepsilon_N = -0.87 \text{ 伏} \\ (110) \quad (\text{多晶}) \end{aligned}$$

同时,根据四十年代的数据(更近的数据未能得到)电子逸出功  $\omega_{\text{Ag}(111)}^- = 4.75 \pm 0.01$  电子伏特和  $\omega_{\text{Ag}(100)}^- = 4.81 \pm 0.1$  电子伏特,即不同于  $\text{Ag,H}_2\text{O } \varepsilon_N$ ,它几乎与晶面无关。可以假定,如此均一的  $\omega_{\text{Ag}}^-$  数值是由于表面的氧化所致,因为从真空中除气的样品到空气氧化的多晶银样品的逸出功的变化<sup>[72]</sup>由4.0到4.6电子伏特。这样,没有  $\varepsilon_N$  和  $\omega$  实验测量精确度的根本性提高,零电点问题的解决是不可能的。在这方面已经取得某些进展(暂时只在零电点方面比较成功),但是还有更多问题留待解决。

## 电化学中的实用性课题

最重要的实用性问题有下列一些:

1. 强化电化学过程和提高电化学设备的效率。
2. 电化学方法应用于海洋资源的利用。
3. 利用电化学方法提高材料强度和延长其寿命。
4. 将电化学手段用于解决贮能和将廉价能量形式转变为电能的问题。
5. 在进一步发展化学电子学的基础上创造电化学的积分、记忆、信号分析、信息传递及其他装置。
6. 解决有机物和金属有机物的工业性电化学合成问题。
7. 在综合解决保护周围空间防止污染的问题中,最充分利用电化学方法提供的可能性。
8. 广泛应用非水(有机的)介质于湿法电冶金,电镀和化学电源中。
9. 研究制造新材料(包括具有特定的物理——机械的,化学的和特殊性能的覆盖层)的方法。
10. 在电化学工业中规划实施新的科学技术的有效途径以及在工艺过程最优化中广泛利用数学方法。

## 强化电化学过程和提高电化学设备的效率

强化电化学生产在很大程度上取决于电极反应的速度,即相应于电极上的电流密度,以及电化学反应区本身与电化学设备整个容积之比。某些基本电化学工业中使用的电流密度数据列于表1和表2中。

从表1和表2得出,电流密度在很宽的范围内变动,10~25,000安/米<sup>2</sup>。相应的电化学过程的速度波动的原因应归于这些过程的本质、进行的条件、工艺的不同完善程度、电流密度的经济合理性等。提高温度可加快离子到达电极的速度,降低电极的极化,减小欧姆电位降的损失。此时极限电流密度移向更大的数值的区域,并且创造了强化过程的经济前提(克服非生产性电压,从而降低电能损耗)。例如,从熔盐中析出铝和镁时,电流密度超过10,000安/米<sup>2</sup>,因而这二种金属几乎都由电解获得(100%铝和80%镁)是不奇怪的。



表 1 在电能转变为化学能(电解)时的电化学反应速度<sup>[73-77]</sup>

电 化 学 过 程	电 流 密 度 (按表观面积计, 安/米 <sup>2</sup> )	电 化 学 过 程	电 流 密 度 (按表观面积计, 安/米 <sup>2</sup> )
化学工业中的电解		镀铬	2,000~6,000 (按 Cr 计 300~900)
有机物电化合成		湿法电冶金	
从硝基苯制联苯胺	200	电解提炼铜	100~200
从丙烯腈制己二腈	600	电解提炼钴	400
无机物电化合成		电解精制铜和锌	100~300
氯气和碱的制取		电解精制银和金	800~1,500
在固体阴极槽中	700~1,500	熔盐电解	
在液体阴极槽中	8,000~14,000	制取氟	2,000
氯酸盐和过氯酸盐	4,500~25,000	制取镁	5,000
的制取		制取铝	10,000
电镀层		制取钾	25,000
氰化镀金	10~20		

表 2 在化学能转变为电能(化学电源)时电化学反应的速度<sup>[78-81]</sup>

化 学 电 源	电 流 密 度 (按表观面积计 安/米 <sup>2</sup> )	化 学 电 源	电 流 密 度 (按表观面积计 安/米 <sup>2</sup> )
一次电池		铅固定型	180~900
锌-锰干电池	20	铅起动型	100~1,200
(勒格朗日电池)		燃料电池	
锌-空气电池	100	氢-氧	
氧化汞电池	200	离子交换膜型	300~2,500
二次电池(蓄电池)		培根型	2,200~6,300
碱性蓄电池		尤斯特型	1,500~3,000
镍-镉(HKH-60)	40~300	其他体系	
(烧结式电极)	≈3,000	锌-氯型	2,500
铁-镍(JKH-60)	40~300	锂-亚硫酸盐	
银-锌	200~4,000	(带 β-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	5,000
酸性蓄电池			

相反,有机物的电化合成一般在低电流密度下进行。提高温度(甚至在水溶液允许的最大范围内)来加速合成由于副反应的叠加和树脂化作用并非总是可能的,由于技术的复杂化和经济上的考虑,电解液的强烈的流动也不是都能实现的,由于在电解液中反应物的低的溶解度,因而提高反应粒子的浓度也不都是可能的。

工业规模电解生产有机化合物很有限,而且在近二十年来对它们的制备出现一种从电化

学方法转到用催化方法的明显倾向。由丙烯腈电解二聚生产己二腈规模最大。山梨醇和甘露醇1948年前均由糖(葡萄糖和甘露糖)电解还原生产,现在由催化方法生产。吡啶加氢生产吡啶亦属此类。目前每年只有大约100吨的吡啶是由电解生产(在 $i = 130 \sim 150$ 安/米<sup>2</sup>),大量的由催化方法生产。可以预期,由于新的电解槽结构和新电解液的采用,电化合成过程将能获得强化。在湿法电冶金中采用的电流密度通常比极限电流密度小得多,添加适当的表面活性物质能促使电流密度提高很多。

对于强化电化生产来说,改善电化学设备的意义并不比提高电流密度为小,甚至更大;这些设备的改善是与采用新的电极材料并改善电解液流动状况有关。例如,在氯碱工业中,由于采用新的阳极材料和合理改变了电解槽隔膜的结构,在电解槽容积和占地面积没有太大改变的情况下,使电流密度从500安/米<sup>2</sup>提高到1,000~1,200安/米<sup>2</sup>,即提高了一倍多,而单位设备\*的负荷从1千安增加到50千安,即增加到50倍。在槽的新结构中考虑了电化学反应是在两相界面上进行的这个基本特点,因而创造条件提高反应面积相对于整个设备容积之比。此原则已在电解水和某些化学电源中得到实现,但是在其他一些电化学工业领域里,其中包括有机物的电合成中几乎没有采用。

### 生物电化学的某些实用方面

根据估计,在最好的现代电解槽及化学电源中反应面积与体积之比,要比生物电化学系统低若干数量级。因此并不奇怪,植物通过生物电化学和光合作用每年排出一千亿吨氧气,而全世界所有电化学工业的氧产量不超过3,000万吨。仅此一例,已足以表明,研究生物电化学现象具有何等重要的意义<sup>[82-83]</sup>。

不同于大多数电化学体系,在天然生物电化学过程中没有金属电极,细胞膜起了电极的作用。神经细胞的膜-神经元是一个典型的例子。膜内及膜外的生物液体(介质)中的离子组成不同。在平衡的状态下膜的外壁由于Na<sup>+</sup>离子过剩而带正电,而膜内壁则由于缺少Na<sup>+</sup>离子而带负电。K<sup>+</sup>离子在神经轴突(神经细胞枝中最长者)内多些,但不能抵消负电荷。在平衡状态时膜内部的电位相对于外部电位(有条件地假定为零)接近80毫伏。当神经轴突兴奋时,一种能使Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>穿透膜壁的机构开始动作,Na<sup>+</sup>离子流进膜内,而只有少量K<sup>+</sup>离子流出膜外。由于这种“被动的”转移(顺着化学势梯度的方向),发生了膜的电荷转移,膜内相对于膜外荷正电,这种兴奋状态下电位差为40毫伏,即从平衡状态转变到兴奋状态时总的电位变化为120毫伏。

此后(几毫秒内)很快开始相反的过程——回复到平静状态,此时已是通过Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>的主动转移过程,即逆着浓度梯度,以及由于电荷表面流动的结果。兴奋区沿着轴突在一个方向上移动,因为在早先兴奋的部位短时间内失去了兴奋的能力。这样,对神经活动而言,无疑是与电化学,或者更确切地讲与生物电化学现象有关<sup>[83,84]</sup>,虽然还有很多问题尚不清楚。

在动物的能量转换机理中,即在消化食物并使之转变为其他物质和不同形式的能量时,利用了电化学体系的特殊的生物学上的相似体(燃料电池和电解的相似体)。在这些通过相应细胞的膜(在能量转换机理中是线粒体)的电荷转移过程中,不仅有离子参加,而且还有电子

\* 新型的水银槽中负荷达到300~500KA, 电流密度为8~13KA/M<sup>2</sup>。

参加。此时转移过程分为若干连续的阶段，由此将还原剂-氧体系的电位差降低到对生物而言是安全的水平<sup>[85]</sup>。

必须强调指出，在现代电化学工业中几乎完全没有利用燃料电池和电解的组合，而这种组合是生物体系所特有的。而且，这种方式的实现预示着电能的大量节约\*。

显然，动物有机体的另外一些功能也与电化学现象密切相关。众所周知，例如在关节中，骨头的光滑的软骨表面被韧带和由它分泌的关节液所隔开，通常即使在很大的机械负荷下也不会将这些润滑的液体全部压出。曾提出过这种假设，认为这是由于二个带同号电荷的分层的相互排斥的结果。在模拟的关节上进行测量，用光滑橡胶或者玻璃的部件相接触，其中用NaCl或生理液体分开，测量结果证实了这个假设<sup>[87,88]</sup>。必须指出，反映关节液膜厚度和压力关系的曲线中，用健康关节的液体和患有关节炎的关节液所得结果不同。在后一情况下，曲线位置低得多，同时摩擦厉害得多。添加少量NaCl到“病态”液体内观察到厚度-压力曲线升高到与“健康”液体相近的位置。

脑的生物电化学的研究可能是今后解决阐明记忆和疲劳机理以及寻找提高记忆和消除疲劳方法的中心任务之一。

为了强调电化学过程和生物化学过程的相近和相互交叉，值得一提的是在人体中引进金属物体<sup>[89,90]</sup>，纯电化学电极以及埋藏于体内的电源的数量日益增多。只有在引入阴极极化的电极时才促进断骨再生和心律改善<sup>[91,92]</sup>。

× × ×

× × ×

现在，电化学已成为化学中最数学化的领域之一。过去定性提出的电化学假设、观念和理论已经通过采用数学和物理的方法而获得了定量的形式。

首先，由于电化学应用范围的扩大趋势，必然指望产生新的电化学观念。除了数学化以外，这种与其他科学不可避免地交织得更紧的趋势是现代电化学的第二个特征。解决电化学问题要求经常的多学科、多技术领域的共同努力，而且超出个别国家的范围。在很大程度上，电化学的问题首先将是不同领域间和各国人民之间的问题。

象电化学在环境保护中的作用，它对多种形式能量的利用和储存的方法和途径的寻找例如，以氢的形式-氢经济制度(hydrogen economy)等问题在现代文献中开始热烈讨论<sup>[93-95]</sup>是并不奇怪的。

如果电化学渗入生态学和能力学仅是刚刚开始的话，那么，电化学与地球化学的结合则已有很长历史。应用电化学的氧化还原电位和开始形成氢氧化物的pH的概念使得对岩石和矿石形成过程和埋藏规律了解得更完全了。电化学方法加固河床和盐水淡化的研究工作也是有前途的。

在研究双电层结构，粒子的特性吸附以及电极过程的规律时，与光化学结合将打开新的研究可能性<sup>[96,97]</sup>，并扩大电化学研究的领域。

电化学对分析化学已有很多的贡献，并且还正在作出更多贡献。

在此领域中的最新成就中应予提出的是，光极谱化学、离子选择性电极<sup>[99,100]</sup>和利用燃料电池测定熔盐中的气体<sup>[100]</sup>等方法。

电极和离子交换膜的联用使得能够解决很多技术问题，它们在一定程度上接近生物电化

\* 在文献[86]中引有这种组合的一种方案。

学系统。如所周知，生物电化学系统具有选择地从周围环境吸收一定的组份，并实现进一步转化。可以设想（这不是热力学上的胡思乱想），电极、离子膜和分子筛的组合可以从空气中抽提氢和氧，并在一定结构的燃料电池中消耗它们以产生能和纯水。电化学在认识、开拓和利用宇宙空间中起着重要作用。现在还很难预言在失重情况下进行电化学过程将给出什么结果，但是无疑这将是一个极其有趣而且吸引人的电化学研究领域。

（参考文献从略）

郁祖湛译 张志炳校

《ЖВХО им.Д.И. Менделеева》том 20,

вып.1, стр.50~58, (1975)

---

## 地震化学

地震给人类带来了深重的灾难，造成了摧毁性的损失。因此，必须事前准确无误地预测和预报，加强地震的科学研究工作。

地震发生之前，会出现各种各样的征兆。除了地壳变动、电磁场变化、重力、地质变化以及各种发火现象、地鸣、气候异常、动植物异常之外，还常常伴随着复杂的化学现象。这就是地震化学研究的主要内容。

本文谈到地震预测与化学的密切关系。介绍了地震的先兆现象。专门讨论了1972年A. Nur 科学家提出的“岩石膨胀，水扩散”的模型，重点阐述了地球化学的前兆现象，记录了世界各地发生地震后的各种数据。为理论研究开辟了前景。

地震化学是地球化学在地震领域内的一门分支学科，是七十年代中期发展起来的。还有许多问题需要人们去探求。本文对地震化学作一个梗概的介绍。

周忠清节译

《化学の领域》33, No. 1, 22(1979)

---

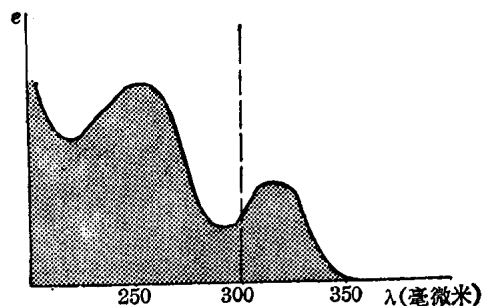
# 光化学的实用情况

R. S. 戴维森

本文的目的在于：指出在着手光化学反应研究时，应该考虑哪些因素；考察某些反应的合成意义和工艺的工业意义；以及陈述某些经证实对将来是有用的反应。至于光化置换及光氧化的实例未在本文列述，而将概述于其他文章中。

从化合物的吸收谱能获得许多关于激发态的重要数据，还能获得其类型和寿命等数据<sup>[1]</sup>。然而只要对谱线进行较粗略的检查即能得到正确选择光反应器的极为重要的数据。我们假设化合物具有如图1所示的吸收谱。由于化合物在大于300毫微米光照时呈现吸收，我们就能使用派莱克斯玻璃而不需使用更昂贵的石英玻璃。可以说明，石英能捕集尽可能多的光线，但是这往往是反应产物吸收被辐照材料的兰色末端谱线。这样，尽可能远到红色的辐射将有助于终止主要光化产物经受进一步的光化反应。

检查吸收谱有助于选择所要使用的光源。如果受辐照的材料在接近250毫微米处吸收，那末低压汞灯或杀菌用荧光灯就是适用的光源。对于在300~500毫微米范围吸收的那些化合物，则中压或高压汞灯是适用的。有几种工业上适用的荧光灯在300~400毫微米范围内辐射。对于500毫微米以上吸收的化合物，钨灯和日光灯就是理想的光源。图2~4显示几种不同类型的光源的功率。



紫外吸收谱

图1 假设的紫外吸收谱

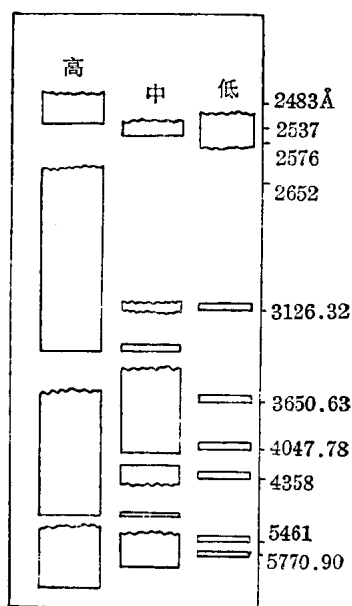


图2 高压、中压、低压汞灯发射的典型光谱

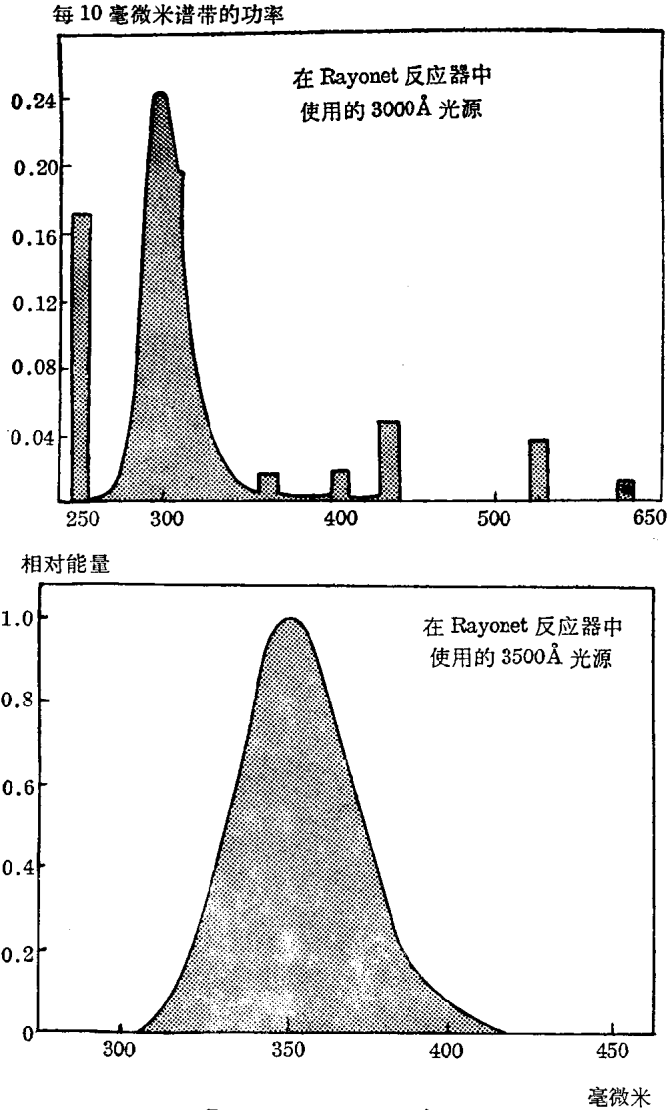


图 3 在 Rayonet 反应器中使用的光源

如果选用一种汞灯作光源，那末就有必要使冷却液在灯的周围进行循环。图 5 表示一种典型的反应器设计。如果是使用荧光灯的话，那末这可以在反射系统内环形排列，如图 6 所示。通常受辐照的溶液可以通过灯周围的空气来冷却。

贝尔定律——在某一特定浓度下有多少光为化合物吸收——告诉人们，化合物在辐射波长下吸光系数方面的知识。一般，准备工作是使用较高的浓度，因此，在第一部分的 1 毫米的溶液内吸收所有有效辐射也是可能的。在此情况下，反应混合物的有效搅拌是很重要的。这一特殊问题在降膜反应器中被巧妙地解决了<sup>[2]</sup>，反应器的设计则如图 7 所示。这类反应器也解决了光反应产物在反应器表面积聚的问题，因为表面积聚会导致对反应所必须的透射光减少。

滤去一些光，对减少光化副产品往往是有利的。这能够使用如图 5 所示装置中作冷却剂用的滤光溶液来达到。当然这种冷却剂必须通过热交换器。一些教科书中有各种各样滤光溶液组成的详细介绍<sup>[3]</sup>。

功率(兆瓦)

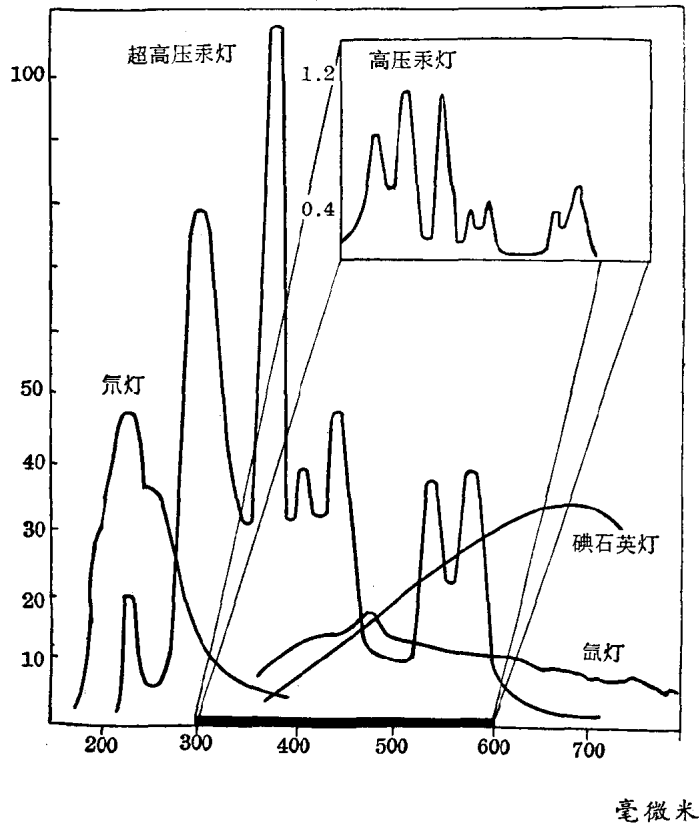


图 4 不同光源的光谱输出功率

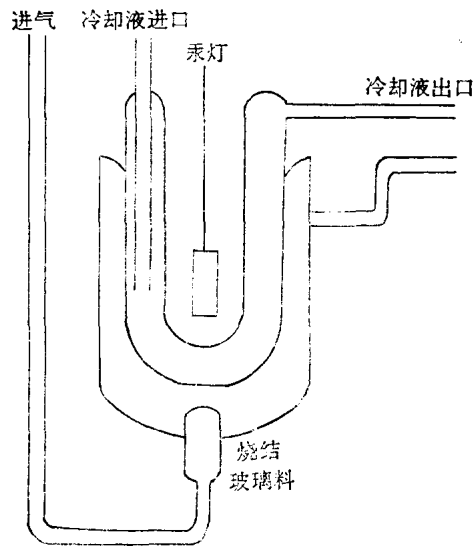


图 5 使用浸入灯的光化反应器的典型设计

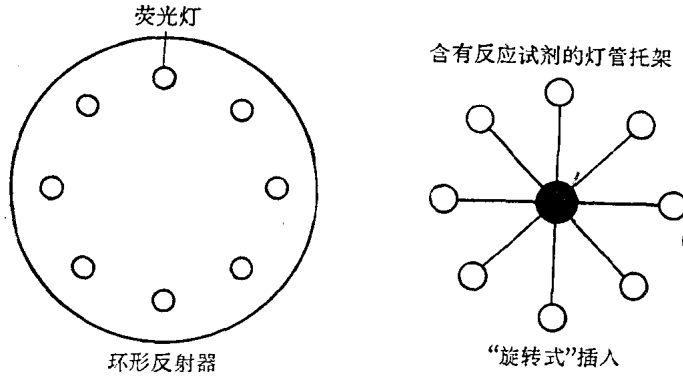


图 6 使用荧光灯的光化反应器

如果大家都知道激发态是引起光化反应的原因，那末就可能进行适当的改进来提高产品的

化学得率，例如，反应来自激发的单线态的场合。如果从三线态得到了不想要的产品，那末就可以把适当的三线态淬灭剂加入反应混合物中。上述这种化合物可以是一种共轭双烯，它是经过反-顺异构化作用来利用电子激发能。如果反应是从激发的三线态发生的话，那末，如氧那样的三线态淬灭剂就必须在辐照之前从溶液中除去，氧往往能方便地用氮来吹扫被辐照溶液而除去。在某些情况中，化合物的三线态得率可以使用含有诸如溴苯、溴代环丙烷溶剂及氙的重原子，或是使用三线态光敏剂来提高。后一技术并不特别易于使用，因为必须确保所有入射的辐射为光敏剂所吸收，而这可以设想使用很高浓度的光敏剂。这样就必须仔细研究受辐照的化合物和光敏剂的吸收谱。

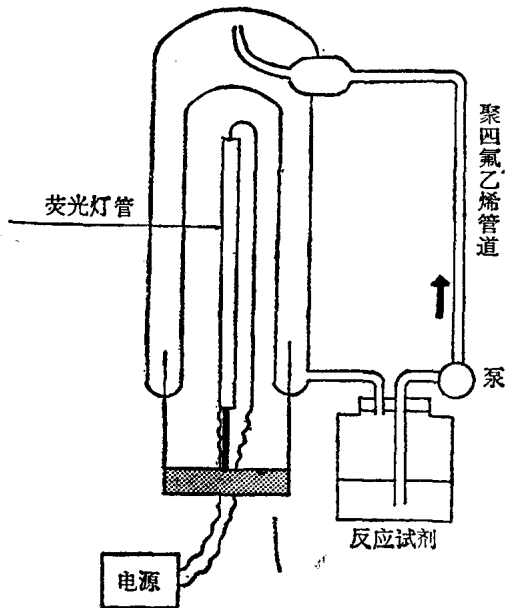


图 7 降膜反应器

取决于所用的三线态淬灭剂的浓度。而且，当激发态参与双分子反应时，激发态的寿命将对

激发态的知识是最合乎需要的，当打算使用淬灭剂技术时，因为淬灭剂的三线态寿命将

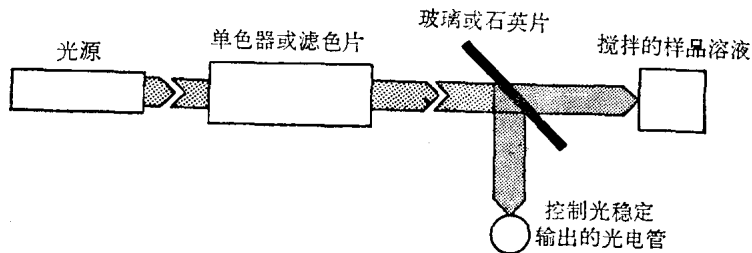


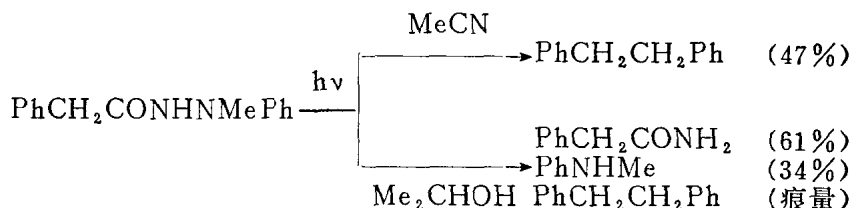
图 8 测量量子产量的设备的典型结构



所用的附加物的浓度起实际的限制。Stern Volmer方程<sup>[4]</sup>的简单应用在于能计算适当的浓度。

在最近十年中，已经确认许多形成激活剂的化合物<sup>[5]</sup>。对这些化合物，要重视作激活剂使用的化合物的浓度会导致能量过度损耗或产生不想要的产品。在激活剂和基态分子间的双分子反应中也有可能形成所希望的或不想要的产品。

如果产品是通过游离基形成的，那末就必须小心地选取不会截取游离基的溶剂。在某些情况下，溶剂的选择是严格的并取决于反应的历程。



在酰肼的情况下，从一缺氧的赠电性溶剂改变为呈良性溶剂时<sup>[6]</sup>，反应的历程则完全改变了。在我们的估计中，具有合适溶解能力和辐射低到220毫微米的紫外线而活性最小的溶剂是乙腈。

光化学反应效率可以用量子产率 $\phi$ 来进行度量，这里

$$\phi = \text{所形成的或反应的分子数} / \text{所吸收的光子数}$$

如果 $\phi \gg 1$ ，表明反应是链式过程，即光仅仅起引发剂作用。如果 $\phi \sim 10^{-3}$ 或更小一些，那末人们明显地把它作为一个无效反应来处理，因而电消耗将在所要求物料的最终生产成本中占极重要的部分。

测量 $\phi$ ，必须知道光强度。有许多方法对此有用<sup>[3a,b,7]</sup>。但是我希望把自己的注意力约束到用测量已知量子产率的反应速率来确定光强度的两种方法。这些体系，要求理想的单色光源，这可以使用单色器来达到。颇为经常的是，可以使用宽谱带干涉滤色器而不恶化效应。如果所使用的是如图8所示的那种实验装置，那末有力地搅拌样品就极为重要。这可以使用如图9所设计的具有磁力搅拌的滤色槽来完成。为了使用这种实验装置，在相同波长下辐照曝光溶液，这种溶液具有象所研究的化合物溶液同样的光密度。按测定反应速率，就能测量光强度。在第二种实验装置中，在如图6那样装有曝光计，反应溶液在环形排列的日光灯当中转动。如图3所示，许多灯管在较小的范围内进行辐照，并且在缺少单色性的情况下也不影响结果。

也许大多数化学曝光剂都是Hatchard和Parker<sup>[8]</sup>所介绍的“草酸铁”曝光剂。因为它能在250~577毫微米这样宽的波长范围内使用，这是一个很大的优点。其他曝光剂包括苯酮—二苯甲醇体系<sup>[9]</sup>。如果所研究的化合物经受一已知量子的反应，那末这就组成一个理想的曝光体系，人们就能准确地与曝光剂的吸收性能及与所研究的反应相接近。

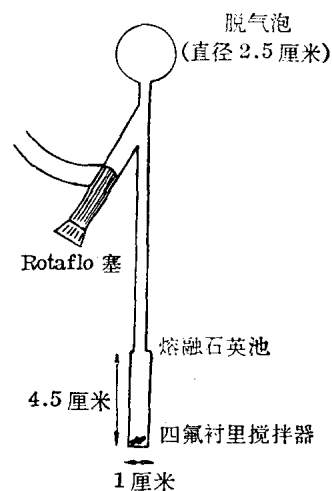


图9 具有脱气溶液和搅拌装置的辐照池