

РАБОТЫ АКАД. А. Н. ФРУМКИНА

Наталья БАХ

Обширный круг явлений природы основан на процессах, протекающих на границе двух фаз. Адсорбция, электродные процессы, гетерогенный катализ, образование и устойчивость коллоидных систем, наконец, жизнедеятельность клеток и тканей принадлежат к их числу. Границу двух фаз нельзя рассматривать как геометрическую поверхность, разделяющую два однородных тела. На поверхности каждого тела тонкий пограничный слой обладает свойствами, отличными от свойств внутренних частей того же тела. Это различие определяется ненасыщенностью силовых полей на поверхности раздела.



Существование такого двухмерного молекулярного мира в настоящее время общепризнано. Необходимость детального изучения равновесных состояний и кинетики процессов на границе двух фаз для правильного понимания этих явлений и успешного руководства основанными на них производствами очевидна. Объем этих исследований и значение полученных результатов привели к возникновению самостоятельной научной дисциплины — химии поверхностных явлений. В ее развитии за последние два десятилетия советская наука занимает

видное место, в значительной степени благодаря исследованиям Александра Наумовича Фрумкина и созданной им школы в области проблем, связанных с наличием электрических зарядов на поверхностях раздела. Научная деятельность талантливого советского ученого завоевала ему заслуженную известность не только в Союзе, но и далеко за его пределами.

А. Н. Фрумкин родился в Одессе в 1895 г. После окончания реального училища в 1912 г., он проводит два года за границей, где учится у известных химиков Тилле в Страсбурге и Кольшюттера в Верне. Пс

возвращении в Одессу, в начале мировой войны, он много занимается математикой одновременно с химией и в 1915 г. кончает экстерном физико-математический факультет Одесского университета. Рано выявившийся вкус к строгости математических выводов, одновременно с живым интересом к фундаментальным физико-химическим проблемам, определяет направление и характер всей его научной деятельности. Оставленный после революции 1917 г. при университете для подготовки к профессорскому званию А. Н. Фрумкин с 1920 г. преподает химию в Одесском университете, а с начала открытия в Одессе рабфака назначается заведующим химической секцией.

В 1922 г. он переезжает в Москву по приглашению А. Н. Баха, который в то время привлекал в Институт им. Карпова молодые физико-химические силы.

А. Н. Фрумкин приходит в институт с определенными интересами и ясно намеченным планом развития начатых уже в Одессе работ. Углубленный математический анализ, сочетающийся с тонкими экспериментальными методами, — вот стиль его работы, стиль молодой советской физико-химической школы, которая возникает вокруг него.

Рост его научного авторитета находит отражение во внешних этапах его деятельности. В 1928 г. его приглашают на год в Соединенные Штаты занять кафедру коллоидной химии Висконсинского университета в г. Мэдисоне. Это приглашение тем более лестно для молодого советского ученого, что за год до него эту же кафедру занимал всемирно известный специалист по коллоидной химии Сведберг. По возвращении в Москву в 1929 г. он назначается заместителем директора по научной части Института им. Карпова и в 1930 г. — заведующим кафедрой электрохимии в МГУ. В 1932 г. его избирают в действительные члены Академии наук СССР и, наконец, с 1935 он состоит членом Президиума Академии наук.

С переездом в Москву А. Н. Фрумкин развертывает наряду с научно-исследовательской работой научно-общественную, организационную деятельность. Прекрасно зная все современные направления развития физико-химической мысли за границей, лично общаясь со многими иностранными учеными, он особенно болезненно ощущает отсталость дореволюционной России в этой области, особенно остро чувствует необходимость принятия коренных мер для поднятия советской физической химии на достойную высоту.

Он один из инициаторов «физико-химических конференций», которые с 1927 г. являлись в течение ряда лет центром кристаллизации физико-химической научной мысли в СССР. В живой дискуссии намечались наиболее актуальные проблемы и налаживались организационные пути их разрешения. Это общение между работниками периферии и центра немало способствовало укреплению физико-химических научных школ в ряде городов помимо Москвы и Ленинграда. Но основной ареной для обнародования результатов исследований и для обмена научным опытом является научный журнал. Физическая химия не имела своего журнала в дореволюционной России; это особенно остро стало ощущаться с ростом советских физико-химических кадров.

Единственный химический журнал в Союзе — «Журнал русского химического общества» — ни в какой мере не мог удовлетворить потребности в публикациях, и огромное большинство работ печаталось только за границей, оставаясь малодоступным для многочисленных советских физико-химиков.

А. Н. Фрумкин в числе инициаторов «Журнала физической химии» активно участвует в его создании. В 1930 г. вышел первый номер журнала, и с тех пор в нем напечатано более девятисот работ.

Выполнив эту первую обязанность по отношению к советскому физико-химику, А. Н. Фрумкин направляет свою организационную энергию дальше. Советские научные работы должны быть известны за границей, без этого СССР не может занять должного места в международ-

ном научном сотрудничестве. Число работ по физической химии настолько возрастает, что дразняет необходимость создания советского журнала на иностранных языках, журнала для заграницы, в котором советский ученый был бы хозяином, а не гостем. Вновь одним из главных инициаторов является А. Н. Фрумкин. В 1933 г. появляется первый номер «Acta Physicochimica URSS»; за три-четыре года журнал успел уже завоевать себе прочное место в заграничных научных кругах. На английском, французском и немецком языке работы советских ученых расходятся по всему миру.

Планирование народного хозяйства выдвигает в центр внимания вопрос о планировании научно-исследовательской работы и о координировании развития науки с потребностями растущей промышленности. Роль физической химии в истолковании основных процессов химических производств, а следовательно, и в управлении ими, ясна А. А. Фрумкину с самого начала. Не может быть рационально поставленных каталитических процессов без знания основных законов катализа, не может быть продуктивных электрохимических производств без понимания электродных процессов.

На первой конференции по планированию научно-исследовательской работы, созванной НИС НКТП в 1932 г., А. Н. Фрумкин выступает с развернутым планом развития физической химии и выявленном основных, наиболее актуальных проблем, разработка которых необходима для правильного роста химической промышленности.

Работа многочисленных научно-исследовательских учреждений в Союзе должна быть наиболее целесообразно направлена к скорейшему разрешению наиболее актуальных проблем. При НКТП создается Ассоциация химических институтов; А. Н. Фрумкин — председатель ее физико-химической секции.

Планы годовые, планы перспективные, планы пятилетние — все подвергается обсуждению научно-исследовательской общественности, со всеми принципиальными вопросами физической химии связано имя А. Н. Фрумкина.

За пятнадцать лет работы в Институте им. Карпова А. Н. Фрумкин сумел объединить вокруг себя коллектив, который разрабатывает совместно с ним основные направления поставленных им проблем. Строгий и требовательный к себе в научной работе, исключительно работоспособный и выдержанный, он является для своих учеников и сотрудников прекрасным примером вдумчивого и целеустремленного ученого. Он воспитывает в них продуманность теоретических выводов и культуру тонких экспериментальных методов; печать его творческой индивидуальности отмечает работу всего коллектива, которому единство поставленных задач и подхода к их разрешению дает по справедливости право считаться научной школой.

Об объеме его работы и о росте кадров под его руководством можно судить по следующим данным. За все время его научной деятельности им напечатано, частично совместно с непосредственными сотрудниками, более 85 экспериментальных и теоретических работ; кроме того, за время с 1930 г. сотрудниками его лаборатории опубликовано по темам, связанным с основными проблемами, поставленными А. Н. Фрумкиным, более 60 самостоятельных работ.

К изложению основных направлений всей совокупности работ, поставленных А. Н. Фрумкиным и выполняющихся под его общим руководством, мы теперь и перейдем.

Наличие двойного электрического слоя на границе двух фаз создает специфические условия, влияющие на разнообразные процессы, связанные с поверхностью раздела. Основной линией, объединяющей главные направления исследований А. Н. Фрумкина, и является изучение этого влияния. Уже в исследованиях, явившихся предметом его магистерской диссертации, он ставит себе целью изучение электрокапиллярных явлений, которые дают наиболее доступные опытные данные о строении

двойного слоя на поверхности металла, погруженного в раствор. Относительная простота исследования системы ртуть/раствор связана, с одной стороны, с возможностью легко создавать совершенно чистую и гладкую поверхность металла благодаря тому, что он находится в жидком состоянии, и, с другой стороны, с тем, что для исследования состояния поверхности мы в этом случае располагаем таким удобным методом, как измерение поверхностного натяжения. Определение электрокапиллярных кривых ртути в водных растворах различных электролитов, в присутствии и в отсутствие капиллярноактивных веществ, в различных неводных растворах, и, наконец, снятие электрокапиллярных кривых различных металлов, как, например, жидкого галлия и амальгам галлия и цинка, привело к некоторым фундаментальным выводам.

А. Н. Фрумкин исследовал влияние электрического поля на адсорбцию органических молекул и дал, исходя из теоретических соображений, математическое выражение для этого влияния. Опыт показывает, что электрокапиллярная кривая ртути в присутствии капиллярноактивного вещества, как, например, амилowego спирта, резко отличается по форме от кривой, полученной в чистом электролите, и совпадает с последней только при сильной анодной и катодной поляризации. При слабом заряде поверхности, при приближении амилowego спирта поверхностное натяжение ртути резко падает, т. е. имеет место адсорбция. При большом заряде поверхности амилловый спирт не адсорбируется. А. Н. Фрумкин объяснил этот эффект втягиванием воды в двойной слой при большом заряде, благодаря ее высокой диэлектрической постоянной; органическое соединение при этом как бы выталкивается из двойного слоя. Теоретическая кривая хорошо совпадает с экспериментальными данными.

Изучение электрокапиллярных явлений было чрезвычайно плодотворно использовано А. Н. Фрумкиным для выяснения явлений адсорбции, обмена ионов, причины возникновения электродных потенциалов на металлических электродах, распределения скачков потенциала в цепи, емкости электрического двойного слоя и многих других вопросов.

В течение ряда десятилетий электрохимия ставила себе целью определение так называемого «абсолютного потенциала».

Для этой цели пытались использовать ртутные капельные электроды и электрокапиллярные кривые исходя из предположения, что при нулевом заряде поверхности и скачок потенциала между ртутью и раствором равен нулю. А. Н. Фрумкин показал, что это предположение неверно, и что между двумя погруженными в жидкость металлическими поверхностями, заряд каждой из которых равен нулю, разность потенциалов может иметь значительную величину.

Он объясняет это тем, что скачок потенциала на границе металл/раствор определяется не только свободными зарядами ионов, но также ориентацией дипольных молекул растворителя и растворенного вещества и контактным потенциалом, и что все эти скачки потенциала, вообще говоря, не равны нулю. Таким образом вопрос об «абсолютном потенциале» лишен реального содержания, тогда как потенциал нулевого заряда имеет большое принципиальное и практическое значение для электрохимии.

С электрокапиллярностью тесно связаны явления смачиваемости, т. е. прилипания пузырьков газа и капелек жидкости к различным поверхностям, и их отрыва. Изменение поверхностного натяжения при поляризации поверхности металла имеет следствием изменение красного угла пузырька или капельки, находящейся на металле. Я не буду останавливаться здесь на природе этих явлений, так как они были подробно изложены А. Н. Фрумкиным для читателей журнала «Успехи

химии» в двух специальных статьях¹⁾, и ограничусь лишь упоминанием основных результатов.

Применявшийся метод определения зависимости размеров отрывающихся пузырьков от поляризации металла позволяет косвенно судить об изменении поверхностного натяжения металла в зависимости от поляризации не только в случае жидкого металла, как при электрокапиллярных измерениях, но и в случае твердого металла; метод был использован на пластинках из платины, серебра и цинка. Удалось показать, что объем отрывающегося пузырька зависит от краевого угла и определяется поляризацией поверхности, а не зависит, как это предполагалось ранее, от электрического заряда самого пузырька. Условия отрывания пузырьков имеют существенное значение для выделения газов и получения некоторых гальванических осадков в процессе электролиза.

Эти исследования пролили также свет на процесс так называемого электролитического обезжиривания: при сильной катодной поляризации происходит вытеснение с поверхности электрода капелек жидкости, не смешивающейся с водой, подобно тому, как вытесняется пузырек газа вследствие уменьшения краевого угла.

Поверхность раздела жидкость/газ представляет в некотором отношении более простой случай, чем граница металл/раствор, так как между газом и жидкостью нет обмена ионов, и весь скачок потенциала лежит в поверхностном слое жидкости. Экспериментальное исследование таких систем представляет значительные трудности.

Усовершенствовав известные ранее методы и разработав новые, А. Н. Фрумкин в течение ряда лет занимается измерением скачков потенциала на границе различных растворов с воздухом. Уже в простейших случаях метод определения скачка потенциала позволяет делать выводы о строении двойного слоя. Оказывается, что скачки потенциала на поверхности растворов неорганических солей тесно связаны с гидратацией ионов: чем слабее гидратирует ион, тем легче он проникает в поверхностный слой. Этим объясняется, что поверхность растворов солей имеет отрицательный заряд, ибо анионы, вообще говоря, мисе гидратированы, чем катионы, и поэтому легче проникают в поверхностный слой. Метод определения потенциала позволил А. Н. Фрумкину установить правильный порядок гидратации ионов.

Наличие в органических молекулах полярных и неполярных групп заставляет их ориентироваться определенным образом на поверхности, в особенности в случае молекул удлиненной формы, как, например, жирных кислот, спиртов и т. д. Притяжение водой карбоксильной или другой гидрофильной группы значительно больше, чем углеводородной цепи, и поэтому эта цепь как бы выталкивается из воды. Ориентация молекул имеет следствием определенное расположение их зарядов на поверхности раствора. А. Н. Фрумкин показал, что измерение скачков потенциала на поверхности растворов органических молекул позволяет судить о распределении зарядов внутри молекулы, а следовательно, и о природе химических связей в ней. Это особенно хорошо видно на примере галондозамещенных жирных кислот, в растворе которых знак зарядов поверхности переходит от положительного в случае исходной кислоты к отрицательному при замещении алкильных водородов галондами, причем эффект тем больше, чем дальше атом галонда от карбоксильной группы и возрастает в порядке $\text{Cl} < \text{Br}, \text{J}$.

Рассматривая молекулы с возрастающей длиной цепи, можно перейти от растворимых соединений к нерастворимым. В последнем случае можно непосредственно определять зависимость между электрическим эффектом и числом молекул органического вещества, так как при покры-

¹⁾ Физико-химические основы теории флотации. «Успехи химии», т. II, стр. 7, 1933; Двойной слой в электрохимии. «Успехи химии», т. IV, стр. 987, 1935.

тии поверхности мономолекулярным слоем наступает насыщение, и дальнейшее прибавление вещества не увеличивает электрического эффекта. Измерение потенциала является очень тонким методом, позволяющим следить за процессами, происходящими в поверхностном слое, как, например, окисление, ферментативные реакции и т. д.

Как было уже сказано, электрические явления на границе жидкость/газ проще, чем на границе жидкость/металл, но они имеют меньшее значение, так как обычно в электрохимии и в коллоидной химии приходится иметь дело с границей между твердым телом и жидкостью или между двумя жидкостями. Однако выявление закономерностей, касающихся возникновения скачков потенциала, адсорбционных эффектов и свойств тонких пленок, чрезвычайно полезно для подхода к исследованию более сложных систем.

Следующим этапом А. Н. Фрумкина на пути к разрешению основной для электрохимии проблемы электродных процессов является переход к исследованию адсорбционных явлений на границе твердого тела и раствора. Связь между адсорбцией электролитов и возникновением двойного электрического слоя — основная мысль, объединяющая исследования поверхностей раздела раствор/газ, ртуть/раствор и твердое тело/раствор.

В качестве твердого тела выбирается активный уголь, так как огромное развитие его поверхности обеспечивает большие адсорбционные эффекты; перед другими адсорбентами активный уголь представляет еще то преимущество, что его поверхность обладает более определенными и воспроизводимыми свойствами.

Известно, что уголь адсорбирует кислоту на воздухе из растворов свободной кислоты и даже из растворов нейтральных солей, заметно подщелачивая их. Если ввести в уголь ничтожное количество платины и насытить его водородом, то он, наоборот, начинает адсорбировать щелочь. А. Н. Фрумкин дал теорию адсорбции электролитов на угле, основанную на предположении, что уголь ведет себя, как газовый электрод. В атмосфере кислорода он посылает в раствор ионы гидроксидов и заряжается при этом положительно, вследствие чего приобретает способность притягивать анионы. Ионы гидроксидов нейтрализуют H^+ -ионы раствора, и таким образом из последнего исчезает кислота. В атмосфере водорода он посылает в раствор водородные ионы и, заряжаясь при этом отрицательно, начинает притягивать катионы; введение небольшого количества платины необходимо для удаления следов кислорода с поверхности угля.

Экспериментальное доказательство эквивалентности между поглощением газа и адсорбцией электролита, а также между выделением газа и дезадсорбцией, блестяще подтвердило правильность электрохимической теории адсорбции.

Адсорбционные процессы такого типа, определяющиеся равновесным скачком потенциала на границе твердой фазы и раствора, возникающим в результате электродного процесса, характеризуются линейной зависимостью между количеством адсорбированных ионов и логарифмом концентрации. Это вытекает непосредственно из Нернстовского выражения для потенциала, если емкость двойного слоя постоянна. В присутствии избытка индифферентного электролита, емкость можно считать постоянной, и, действительно, в ряде случаев наблюдается прямолинейная зависимость. В частности это имеет место при адсорбции $NaOH$ водородным углем в очень широких пределах pH; полученные экспериментальные данные позволяют определить потенциал нулевой точки заряда водородного угля и еще раз подтверждают, что положение нулевой точки различно для различных систем.

Помимо адсорбции, обусловленной только электростатическим притяжением ионов, для образования двойного слоя имеет существенное значение и специфическая адсорбция ионов. Опыты с поднятым каллем показали, что она наблюдается на активном угле так же, как и на ртути, и что она во многих случаях накладывается на электростатическую.

Активный уголь был использован не только как объект для выяснения электрохимических вопросов, связанных с его поведением в растворах, но и для выяснения характера адсорбции газов. Детальное изучение адсорбции водорода при различных температурах позволило установить область так называемой активированной адсорбции и исследовать зависимость между адсорбционными и каталитическими свойствами поверхности. С исследованиями, теоретического характера по уголю тесно связана большая группа работ прикладного характера, касающихся применения активного угля как поглотителя для паров и газов и включающих, помимо других вопросов, ряд исследований по механизму процесса активации. Выяснено, что для активации существенно удаленно посторонних органических соединений, покрывающих кристаллики углерода, на которых происходит адсорбция, а не обгар этих кристалликов.

Если для исследования адсорбционных эффектов уголь является идеальным объектом, то для электрических измерений, связанных с его поведением как электрода, он представляет существенные неудобства. Для более близкого подхода к пониманию электродных процессов необходимо изучать одновременно обе группы явлений на одном объекте. С этой целью была выбрана платина; для получения возможно больших адсорбционных эффектов применялась не гладкая платина, а мелкодисперсная, т. е. платинированный платиновый электрод больших размеров. На нем был подвергнут всестороннему изучению механизм возникновения электродного потенциала в обширной группе работ лаборатории А. П. Фрумкина. Согласно классической электрохимии, разность потенциала φ между электродом и раствором определяется двойным электрическим слоем, образованным свободными зарядами на поверхности металла и ионами в растворе. Такое элементарное представление недостаточно для объяснения ряда явлений, связанных с электродными процессами.

Высказанное Боуденом и Райдилом несколько лет тому назад предположение, что скачок потенциала определяется динольной связью между адсорбированными атомами кислорода или водорода и металлом, также оказалось недостаточным: А. П. Фрумкин показал, что в случае таких металлов, как платина, которые адсорбируют газы, равновесие между металлом и раствором возможно только, если и атомы адсорбированного газа, и ионы двойного слоя участвуют в возникновении скачка потенциала на границе металл/раствор. Если погрузить большой насыщенный водородом электрод из платинированной платины в раствор кислоты, то никакой адсорбции не наблюдается, так как заряженная отрицательно поверхность металла не может притягивать анионов. Если теперь поляризовать анодно электрод, то он постепенно начинает адсорбировать кислоту. Каждому количеству электричества Q , сообщенному электроду, соответствует достижение определенного электродного потенциала φ . Параллельно с этой кривой зарядки можно построить кривую адсорбции, определяя аналитически величину адсорбции, соответствующую каждому значению потенциала. Сравнение этих двух кривых показывает, что в начальных стадиях анодной поляризации, т. е. в так называемой водородной области, Q расходуется не только на удаление отрицательных зарядов с поверхности и соответственного количества водородных ионов из внешней обкладки двойного слоя, но и на удаление атомарного водорода, адсорбированного на поверхности электрода.

В средней части кривой весь заряд идет на образование двойного слоя и, наконец, при сильной анодной поляризации часть его расходуется на окисление поверхности. Если обозначить через A_0 количество адсорбированного водорода и через E_0 заряд поверхности при водородном потенциале, и через A и E соответственные величины после сообщения электроду количества электричества Q , то мы имеем

$$Q = (E - E_0) + (A_0 - A)F.$$

Как видно, измерение емкости не дает возможности определить раздельно величины E и A . Оно связано только с суммарным количеством водорода и не может еще само по себе дать нам правильное представление о состоянии водорода на поверхности металла.

Величина E определяется адсорбционными измерениями, по крайней мере в отсутствии специфической адсорбции, поскольку количество ушедших из раствора во внешнюю обкладку двойного слоя ионов в точности соответствует изменению числа зарядов на поверхности. Однако в водородной области величина E мала по сравнению с A , и можно, в первом приближении, считать, что кривая Q, φ отражает зависимость A, φ . Если электрод находится в равновесии, то каждому значению поляризации соответствует определенное равновесное значение давления водорода P_{H_2} , согласно формуле Нернста, связывающей P_{H_2} и φ логарифмической зависимостью. Таким образом кривая Q, φ в водородной области представляет не что иное как адсорбционную изотерму водорода на платине в полулогарифмическом изображении $A = f(\log P_{H_2})$. Это позволяет делать из рассмотрения кривых зарядки существенные выводы о характере связи адсорбированного водорода на поверхности. Прочность связи водорода с поверхностью различна в присутствии различных электролитов и убывает в порядке $KOH > H_2SO_4 > HCl > HBr$. Этот порядок можно объяснить, если допустить, что связь между платиной и водородом имеет дипольный характер, причем отрицательный конец диполя находится в атоме водорода, а положительный — на поверхности платины. В этом случае наличие катионов в двойном слое (KOH) усиливает связь, а наличие анионов (специфическая адсорбция капиллярно-активных кислот) ее ослабляет.

Наблюдающаяся в значительной области поляризации линейная зависимость между количеством адсорбированного атомарного водорода и логарифмом давления может быть объяснена, согласно предложенной Темкинским теории, тем, что поверхность имеет неоднородный характер, и на ней имеются активные центры. Это предположение подтверждается характером изменения кривых адсорбции водорода на дисперсной платине, подвергнутой термической обработке, соответствующим уменьшению числа активных центров под действием высокой температуры.

В самое последнее время в лаборатории А. Н. Фрумкина был разработан метод, позволяющий снимать кривые зарядки на гладкой платине. Снятие кривых в тех же растворах как в случае мелкодисперсной платины, привело к весьма существенному выводу, что характер электродного процесса и адсорбционных явлений в обоих случаях один и тот же, и что различие между дисперсной и гладкой платиной заключается лишь в протяжении поверхности, а не в ее активности.

Отравление электродов из гладкой платины показывает, что на ней также имеются активные центры, и таким образом подтверждает сделанный для дисперсной платины вывод о неоднородности поверхности.

Использование этого метода для определения адсорбции кислорода на гладкой платине показало, что в кислом растворе и на сухом металле кислород адсорбируется чрезвычайно медленно: на образование одноатомного слоя требуется много часов. При более высокой температуре образуется несколько одноатомных слоев.

В настоящее время можно считать выясненными основные вопросы, касающиеся равновесного состояния водородного платинового электрода; дальнейшее развитие этой группы работ пойдет по линии изучения кинетики электродного процесса новыми методами.

Емкость двойного слоя вычисляется из кривых зарядки. В случае ртутного электрода можно определить ее также из измерений поверхностного натяжения, пользуясь соотношением

$$\frac{\partial \epsilon}{\partial \varphi} = - \frac{\partial^2 \sigma}{\partial \varphi^2}$$

вытекающим из уравнения электрокапиллярной кривой

$$\frac{\partial \epsilon}{\partial \varphi} = -\epsilon.$$

Кроме того, емкость может быть измерена непосредственно теми же методами, какие применяются для определения емкости конденсатора. Однако все непосредственные измерения всегда давали значения емкости, лежащие значительно ниже вычисленных из электрокапиллярной кривой. Только в последнее время в лаборатории А. Н. Фрумкина удалось показать, что это противоречие является следствием крайней чувствительности величины емкости электрода к загрязнению его поверхности. При работе с безупречно чистыми поверхностями получаются значения емкости, чрезвычайно близкие к теоретическим.

Метод непосредственного измерения емкости позволяет выявлять более тонкие особенности состояния поверхности, чем метод снятия кривых заряджения.

С изучением электродных процессов тесно связана группа работ по электрокинетическим явлениям, поставленных с целью использовать данные, полученные при исследовании электродных процессов, для объяснения коллоидно-химических свойств тех же систем. Объектами исследования были суспензии из активного угля, газовые пузырьки, платиновые золи, т. е. во всех случаях системы, детально изученные с точки зрения эффектов, определяющихся полным скачком потенциала между раствором и жидкостью.

Электрокинетические явления определяются, как известно, той частью термодинамического или полного скачка потенциала, который лежит в подвижной части жидкости. Можно поэтому ожидать, что выяснение строения двойного слоя на границе частица/раствор позволит предсказывать ее коллоиднохимическое поведение.

Действительно, оказалось, что в простых случаях, когда нет специфической адсорбции ионов, термодинамический скачок потенциала полностью определяет электрокинетический. В частности, это имеет место в случае угольных суспензий, знак заряда которых, устойчивость и катафоретическая скорость находятся в полном соответствии с поведением угля как газового электрода. Особенный интерес представляет исследование платиновых зольей, так как система дисперсная платина/раствор очень хорошо изучена с точки зрения адсорбционных и электродных свойств. Как было сказано выше, между водородной и кислородной областью платинового электрода имеется область, в которой на поверхности платины заряд положительный, а во внешней обкладке двойного слоя находятся анионы. Этой области должен соответствовать платиновый золь с положительным зарядом. Ранее был известен отрицательный платиновый золь, соответствующий электроду, покрытому окисной пленкой, но не был известен ни отрицательный золь, соответствующий водородной области, ни положительный золь. В лаборатории А. Н. Фрумкина удалось показать не только, что отрицательный водородный золь существует и вполне устойчив, но что можно приготовить положительный кислородный платиновый золь. Частицы платины в коллоидном растворе ведут себя как маленькие газовые электроды. Таким образом между классической электрохимией и коллоидной химией перекинут мост.

Наконец, группа исследований, занимающая по своему удельному весу все большее место в творчестве А. Н. Фрумкина по мере разрешения вопросов, связанных с равновесными состояниями, — это работы по перенапряжению, т. е. работы, касающиеся кинетики электродных процессов. В упомянутой выше статье А. Н. Фрумкина в журнале «Успехи химии» изложены современные взгляды на перенапряжение, квантово-механическая теория разряда иона водорода, данная Полаanyi, и теория

А. Н. Фрумкина, связывающая перенапряжение η с электрокинетическим потенциалом ζ , исходя из влияния строения двойного слоя на перенапряжение.

Из этой теории вытекает соотношение $\varphi + \zeta = \text{const}$, где φ — разность потенциалов между электродом и раствором и $\eta = \varphi + a$. При приращении нейтральной соли абсолютная величина ζ падает, и так как φ и ζ имеют одинаковый знак, то абсолютные значения φ , а следовательно, и перенапряжение растут. Первая проверка теории была сделана А. Н. Фрумкинским путем сравнения изменения η , вычисленного по уравнению $\varphi + \zeta = \text{const}$, из имевшихся в литературе данных по влиянию концентрации нейтральных солей на перенапряжение, с вычисленным по теории Штерна влиянием нейтральных солей на ζ -потенциал.

Из теории А. Н. Фрумкина вытекает, что перенапряжение не зависит от концентрации ионов водорода в разбавленных растворах кислот. Поставленные в его лаборатории исследования показали, что такая независимость действительно имеет место; этим так же, как характером влияния поливалентных катионов на перенапряжение подтверждается правильность этой теории.

Изучение перенапряжения проводилось, как и исследование большинства электродных процессов, в первую очередь на ртути, так как это представляет большие преимущества в отношении экспериментальных методов. Однако в огромном большинстве возникающих на практике случаев приходится иметь дело с перенапряжением на других металлах. В некоторых случаях, как, например, при электролизе воды, выгодно снижать перенапряжение водорода, в других случаях, как при электролитическом выделении металлов, наоборот, выгодно его повышать. Для правильного регулирования этих процессов необходимо исследовать перенапряжение на электродах из различных металлов, как, например, железо, никель, свинец, серебро и т. д. Это проводится в лаборатории А. Н. Фрумкина в различных направлениях. Изучение перенапряжения при высоких плотностях тока показало, что на платине, на серебре и на серебряной амальгаме, при плотностях тока до 100 а/см^2 , перенапряжение подчиняется тому же закону линейной зависимости от логарифма плотности тока, как и при низких концентрациях, начиная с 10^{-8} а/см^2 . Исследование влияния нейтральных солей показало, что и на никеле, при больших перенапряжениях, процесс подчиняется теории, предложенной А. Н. Фрумкинским.

На основе результатов всего комплекса исследований электродных процессов в лаборатории А. Н. Фрумкина разворачивается большая группа прикладных работ по химическим источникам тока, имеющая целью улучшение действия аккумуляторов и элементов. Для разрешения всех возникающих вопросов применяется выработавшийся годами экспериментальный и теоретический подход. Эти прикладные работы становятся все более в центре внимания лаборатории.

В коротком обзоре невозможно затронуть все работы, которые были выполнены в течение такого продолжительного срока А. Н. Фрумкинским и его сотрудниками. Я стремилась наметить здесь основные линии его научного творчества и выявить внутреннюю связь между отдельными группами исследований, поставленными с целью разрешения общей основной проблемы. Создание научного коллектива, в котором участвуют сотрудники, достаточно квалифицированные для того, чтобы вполне самостоятельно, ставить и разрешать вопросы, связанные с основными проблемами, обеспечило их плодотворное развитие и является залогом дальнейших успехов.

Осуществленное за 20 лет научной деятельности А. Н. Фрумкинским углубленное исследование планомерно охваченной области явлений оказалось возможным в таком объеме только благодаря тем условиям, которые созданы для научной работы в нашей стране.

Советская власть показала с первых дней своего существования, что она придает огромное значение науке в деле развития народного хозяйства. Поставленная в исключительно благоприятные условия для своего развития, научная мысль неуклонно служит делу социалистического строительства и неразрывно связана с его блестящими успехами.
