

РАБОТЫ АКАД. А. Н. ФРУМКИНА И ЕГО ШКОЛЫ
В ОБЛАСТИ ЭЛЕКТРОХИМИИ*Наталья Бах**

Присуждение А. Н. Фрумкину Сталинской премии первой степени за цикл исследований по строению двойного слоя и механизму электродных процессов возбуждает заслуженный интерес ко всему его научному творчеству. Отмеченные высокой наградой работы входят нераздельной частью в то стройное здание теории электродных процессов, построению которого А. Н. Фрумкин посвящает свои силы с первых шагов своей самостоятельной научной деятельности, вот уже больше двадцати лет. С исключительной ясностью он выбирает последовательность перехода от более простых явлений к более сложным, и целеустремленно следует по намеченному пути.

В современной электрохимии наибольший интерес представляют неравновесные процессы, протекающие на границе металлов и растворов, но для правильного подхода к их пониманию необходимо знать строение пограничного слоя этих систем в равновесном состоянии. Последовательное изучение адсорбционных явлений и строения поверхностного слоя на границе ртуть — раствор, раствор — воздух, уголь — раствор и твердый металл — раствор дало в руках А. Н. Фрумкина и его сотрудников очень полную картину строения поверхностного слоя на границе двух фаз в равновесном состоянии. Только после выяснения основных вопросов в этой области, А. Н. Фрумкин переходит к изучению кинетики электродных реакций и к выяснению механизма неравновесных процессов, протекающих на границе металл — раствор. Проведение значительной части этих работ потребовало создания новой экспериментальной техники, развивающейся на очень высоком уровне.

За двадцать лет работы в Физико-химическом институте им. Карпова и десять лет работы в Московском университете, А. Н. Фрумкин создал большую школу молодых советских электрохимиков. Более двухсот работ напечатано им и его сотрудниками за это время.

Предметом настоящей статьи является изложение работ А. Н. Фрумкина и его школы в области электрохимии. В этом изложении я старалась выявить те общие и принципиальные основы, которыми объединяются отдельные группы исследований.

Совершенно позатронутыми остались циклы работ по адсорбции газов, по катализу, по активации угля.

ЭЛЕКТРОКАПИЛЛЯРНЫЕ ЯВЛЕНИЯ

Приступая к своей научной деятельности двадцать пять лет тому назад, Фрумкин правильно оценил то значение, которое имеет исследование электрокапиллярных явлений для создания общей теории электродных процессов — этой основной задачи современной электрохимии.

Несмотря на то, что теория электрокапиллярных явлений была создана Липпманом и Гельмгольцем еще в XIX в., целый ряд основных теоретических вопросов оставался невыясненным. Опираясь на обильный экспериментальный материал, собранный главным образом Гун в начале XX в., и существенно обогатив его своими исследованиями

* Печатается одновременно в журнале *Физической химии*.

электрокапиллярных кривых неорганических и органических соединений в водных и неводных растворах, а также электрокапиллярных кривых ряда металлов кроме ртути, Фрумкин сделал ряд теоретических выводов фундаментального значения.

Он показал, что известное уравнение электрокапиллярной кривой Липпмана-Гельмгольца

$$\frac{\partial \sigma}{\partial \varphi} = -E$$

представляет частный случай общего уравнения Гиббса

$$d\sigma = -\sum \Gamma_i d\mu_i,$$

выражающего условия равновесия на границе двух фаз при постоянной температуре и дал впервые экспериментальное доказательство уравнения Липпмана-Гельмгольца, показав, что оно применимо как в случае нормальных, так и в случае аномальных электрокапиллярных кривых¹.

Сочетая с уравнением Гиббса уравнение Шишковского, связывающее понижение поверхностного натяжения с концентрацией поверхностно-активного вещества в растворе, Фрумкин вывел уравнение состояния адсорбционного слоя, имеющее очень общее значение². В уравнении Шишковского не принимается во внимание взаимодействие между молекулами, и поэтому в соединениях с длинными углеводородными цепями (начиная с C_8 и C_6) оно перестает соответствовать экспериментальным данным.

Введя в свое уравнение состояния поправочный член для учета притяжения между молекулами, Фрумкин получил аналитическое выражение зависимости между понижением поверхностного натяжения и концентрацией, дающее очень хорошее совпадение с экспериментальными данными.

Опыт показывает, что форма электрокапиллярной кривой меняется в присутствии капиллярноактивных веществ (аномальные кривые). Это изменение определяется адсорбцией органических молекул на границе ртуть — раствор и зависит не только от их концентрации, но и от длины их цепей; оно исчезает при увеличении заряда поверхности.

Учитывая изменение работы адсорбции в электрическом поле и не пользуясь выведенное им ранее уравнение состояния, Фрумкин получил возможность вычислить для разных концентраций поверхностно-активного вещества ход электрокапиллярной кривой³. Его теоретические выводы о влиянии электрического поля на адсорбцию нейтральных молекул очень хорошо подтвердились на опыте не только на поверхности ртути, но и на поверхности подчистого серебра⁴.

В течение долгого времени считали, что знание положения максимума электрокапиллярной кривой, т. е. потенциала, при котором заряд поверхности равен нулю, позволяет сделать определенные выводы о величине отдельных скачков потенциала, так как ошибочно полагали, что скачок потенциала на границе металл — раствор определяется только наличием свободных зарядов — ионов. В действительности он зависит еще от ориентации полярных молекул растворителя или растворенного вещества и от контактного потенциала, и поэтому потенциал нулевого заряда должен быть различным для различных металлов. Экспериментальное доказательство этого вывода, лишающее «проблему абсолютных потенциалов» реального содержания, было дано Фрумкиным на ряде металлов различными методами. Помимо ртути электрокапиллярные кривые могут быть еще получены с очень ограниченным числом объектов. Исследование электрокапиллярных кривых амальгам талия и жидкого галлия, проведенное Фрумкиным и Городецкой⁵, показало, что их максимумы находятся соответственно при 1 V и 0,9 V, в то время как для ртути максимум лежит при 0,50 V против нормального каломельного электрода.



Эти данные, так же как и приведенные дальше данные, полученные для твердых металлов другими методами, совершенно однозначно доказывают, что положение нулевой точки является характерной для каждого металла величиной⁶.

Явления смачивания, т. е. явления, протекающие на границе трех фаз, лежат в основе таких существенных технических проблем, как флотация и выделение газов при электролизе. Эти явления тесно связаны с электрокапиллярными явлениями, так как величина краевого угла газового пузырька, сидящего на металле, или капли органической жидкости зависит от пограничного натяжения металл — раствор, а последнее в свою очередь связано с поляризацией поверхности металла.

При переходе от анодной поляризации к катодной, краевой угол проходит через максимум, который для ртути находится при том же потенциале, как и максимум электрокапиллярной кривой, т. е. соответствует нулевому заряду поверхности.

Это позволило использовать измерения краевых углов пузырьков или капель для определения нулевых точек в таких случаях, когда электрокапиллярные методы неприменимы, как, например, для твердых металлов. Впервые этот метод был применен Мёллером, но полученные им результаты оказались неправильными. Мёллер считал, что миниму-

мы краевых углов находятся для всех металлов при одном и том же потенциале, что противоречит основным выводам о положении нулевых точек. В противоположность Мёллеру, Городецкой и Кабановым⁷ были получены результаты, приведенные в следующей таблице.

Металл	Раствор	Потенциал максимума кривой краевых углов	Потенциал максимума кривых
Ртуть	1 N Na ₂ SO ₄	0,56	0,48
Платина	1 N Na ₂ SO ₄ (под-кисл.)	0,0	—
Платинированная ртуть . .	0,1 N Na ₂ SO ₄	0,43	0,48
Серебро	1 N Na ₂ SO ₄ (под-кисл.)	—0,3	—
Галлий	1 N KCl + + 0,01 N HCl	1,2	0,9
Таллиевая амальгама (4,1%)	1 N Na ₂ SO ₄ (под-кисл.)	0,95	0,93

Эти данные еще раз подтвердили, что положение нулевой точки зависит от природы металла.

Зависимость краевых углов от поляризации определяет величину выделяющихся при электролизе пузырьков, как это было показано Кабановым и Фрумкиным⁸. Величина отрывающихся пузырьков не зависит от природы металла при равных краевых углах. До самого момента отрыва равновесие пузырька определяется силами поверхностного натяжения, гидростатического давления и давлением газа внутри пузырька, а не силами электростатического притяжения и отталкивания между пузырьком и электродом, как это ошибочно предполагалось в общепринятой до того времени теории Кена.

Аналогичные соображения были применены к объяснению катодного обезжиривания металлов⁹.

Из значений краевых углов и поверхностных натяжений ртуть — раствор и раствор — пузырек можно вычислить при помощи уравнения Неймана

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{1,3} - \sigma_{1,2}}{\sigma_{2,3}}$$

поверхностное натяжение ртуть — пузырек $\sigma_{1,3}$. Оказывается, что, в противоположность утверждениям Мёллера последняя величина сильно зависит от поляризации. Из этого следует, что граница ртуть — пузырек покрыта слоем воды, содержащим ионы растворенного электролита, который можно рассматривать как адсорбционный слой, находящийся в равновесии с насыщенным паром раствора. Эти тонкие пленки электролита обладают любопытными свойствами. Вблизи максимума электрокапиллярной кривой поверхностноактивные вещества адсорбируются на поверхности самой ртути, а при повышении заряда поверхности они переходят на верхнюю поверхность пленки, которая ведет себя, как граница раствор — газ. Толщина пленки увеличивается при повышении заряда поверхности и при сильной катодной поляризации достигает нескольких сот слоев молекул воды¹⁰.

Исследование условий равновесия тонких пленок жидкости, находящихся между пузырьками и поверхностью металла, позволило Фрумкину¹¹ выяснить форму кривых состояния этих пленок и объяснить причины их неустойчивости. С последней связан механизм прилипания пузырьков к поверхности. Фрумкин показал далее, что устойчивость

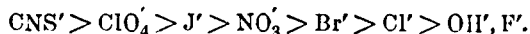
этих тонких пленок связана с строением двойного слоя на границе металл — пленка. Выводы из этой теории качественно подтвердились результатами экспериментального исследования зависимости кинетики прилипания пузырьков от краевого угла¹²

СТРОЕНИЕ ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ НА ГРАНИЦЕ ВОДЫ И ВОЗДУХА

Теоретическая трактовка процессов, приводящих к возникновению скачка потенциала на границе раствор — газ, значительно проще, чем на границе металл — раствор, так как в первом случае отсутствует возможность обмена ионами между обеими фазами.

Однако вследствие экспериментальных трудностей, связанных с электрическими измерениями в системах раствор — газ, их изучение было начато уже после того, как метод электрокапиллярных кривых дал для границы ртуть — раствор очень существенные результаты.

Применяя метод измерения скачка потенциала на границе между растворами и воздухом, впервые предложенный Кенриком, Фрумкин начал с 1922 г. систематическое исследование строения поверхностного слоя в этих системах. Он показал, что в растворах неорганических солей¹³ наружная часть поверхностного слоя заряжена отрицательно вследствие преобладания в ней анионов. Концентрация неорганических солей в поверхностном слое всегда ниже, чем в середине раствора, но эта отрицательная адсорбция меньше для аниона, чем для катиона вследствие меньшей гидратации аниона. Величина скачка потенциала зависит от природы анионов, и их последовательность соответствует лиотропному ряду



Значительно более многообразные объекты для исследования поверхностного слоя растворов представляют органические поверхностноактивные вещества. Исследование гомологических рядов, введение радикалов, придающих молекулам определенных структурных свойства, переход от адсорбционных слоев в истинных растворах к мономолекулярным пленкам нерастворимых веществ позволили значительно углубить и расширить наши представления о строении поверхностного слоя. Применимость правила Траубе к величине скачка потенциала на поверхности растворов жирных кислот¹⁴ и замещенных аминов¹⁵ убедительно доказывает, что наблюдающиеся разности потенциалов имеют адсорбционное происхождение. Сравнение эффектов, получающихся на поверхности чистой воды и растворов органических соединений, как, например, спиртов и простых эфиров, позволяет судить о распределении зарядов в молекулах и о характере химических связей в них. Это особенно хорошо видно на примере галондозамещенных жирных кислот, в растворе которых знак заряда поверхности переходит от положительного в случае исходной кислоты к отрицательному при замещении алкильных водородов галонидами, причем эффект тем больше, чем дальше атом галоида от карбоксильной группы, и возрастает в порядке $\text{Cl} < \text{Br} < \text{J}$ ¹⁶.

Наряду с алифатическими соединениями, Фрумкин исследовал и ароматические¹⁶. Он показал, что, при равном числе атомов С, адсорбционные и электрические эффекты в случае ароматических соединений существенно меньше; это связано с плоской ориентацией ароматических молекул на поверхностном слое. Между молекулами ароматических соединений существует такое же взаимодействие как между молекулами высших жирных кислот — одно и то же адсорбционное уравнение применимо в обоих случаях.

Попытки вычисления дипольных моментов органических молекул из скачков потенциала на поверхности раствора всегда приводят к существенно меньшим значениям, чем значения, получающиеся другими методами. Так, например, в случае β-хлорпропионовой кислоты получается

величина, в четыре раза меньше ожидаемой¹⁵. Это может быть обусловлено наклонной ориентацией связи $C-Cl$ к поверхности, или взаимной поляризацией крайних групп.

Применение метода радиоактивного зонда, который был разработан Фрумкиным одновременно с Гюйо, позволило распространить измерения скачков потенциала и на нерастворимые в воде высшие члены гомологических рядов. Эти исследования показали, что между адсорбцией в поверхностном слое молекул из истинных растворов и образованием мономолекулярных пленок нерастворимых веществ, существует непрерывный переход, и что во всех случаях адсорбционные слои подчиняются одному и тому же уравнению состояния. Жирные кислоты, высшие спирты, триглицериды, амиды и амины дают эффекты в несколько сот милливольт, вполне соответствующие представлениям об ориентации молекул, развитым Лэнгмюром¹⁷. Наибольшая величина была получена с ω -бромпальмитиновой кислотой Фрумкиным, Геровичем и Варгинным. В определенных условиях стабилизации пленки поливалентными катионами при подходящих значениях pH скачок потенциала достигает $-0,87\text{ V}$ ¹⁸. Стабилизация обусловлена образованием солей жирных кислот и тяжелых металлов. Подвергая пленку сжатию, можно было установить зависимость между скачком потенциала на границе раствора и воздуха и площадью, занимаемой одной молекулой органического вещества. Предельные значения потенциала соответствуют в случае устойчивых пленок предельному сжатию. В случае свободной кислоты повышение сжатия приводит к разрушению пленки. Измерения, произведенные в смесях ω -бромпальмитиновой и пальмитиновой кислот, позволили, экстраполируя к нулевой концентрации ω -замещенной кислоты, определить дипольные моменты из скачков потенциала с гораздо лучшим приближением, чем в описанных ранее случаях.

Исследование Панкратовым зависимости двумерного давления и скачка потенциала от площади, приходящейся на одну молекулу органического вещества, образующего пленку, показало, что и механические и электрические свойства мономолекулярной пленки тесно связаны с природой раствора — подкладки¹⁹. Соли повышают поверхностное давление, и скачок потенциала на границе пленка — воздух, обусловленный органическими молекулами, тем сильнее, чем больше анион соли проникнет в поверхностный слой. Это расширяющее действие солей связано с увеличением работы адсорбции и ростом отталкивательных сил между молекулами пленки при переходе от воды к растворам солей. И то и другое может быть объяснено, если учесть электростатическое взаимодействие между ионами двойного слоя, заряжающими поверхность отрицательно, и диполями молекул, которые обращены положительным концом к воздуху²⁰. Эти исследования были проведены с концентрированными растворами солей. Подробное изучение вопроса об электрических свойствах пленок на очень разбавленных растворах солей представляет большой интерес, так как оно может пролить свет на невыясненный еще механизм возникновения скачков потенциала, которые наблюдаются при очень слабых растворах («чистая вода»).

ЕМКОСТЬ ДВОЙНОГО СЛОЯ

Емкость двойного электрического слоя является очень существенной характеристикой распределения зарядов на границе двух фаз. В случае ртутного электрода емкость может быть вычислена из электрокапиллярной кривой при помощи уравнения Липпмана-Гельмгольца. Тщательные расчеты приводят к значениям $17-18\text{ }\mu\text{F}/\text{см}^2$ на нисходящей ветви кривой. Непосредственные определения емкости методами, аналогичными применяющимся для измерения емкости обыкновенных конденсаторов, в течение долгого времени всегда приводили к слишком низким значениям $6-13\text{ }\mu\text{F}/\text{см}^2$. Фрумкину и Проскурнину²¹ удалось показать в 1934 г., что на совершенно чистой поверхности ртути непосредственное определение дает значения, очень хорошо совпадающие с вы-

численными из электрокапиллярной кривой. Малейшее загрязнение органическими соединениями приводит к снижению емкости.

В литературе часто встречаются указания на то, что свойства поверхности металла в жидком и твердом состоянии различны и что поэтому незаконно переносить на твердые металлы выводы, сделанные из опытов с ртутью.

Изящное исследование Городецкой и Проскуркина²², проведенное с жидкой и твердой ртутью, показало, что емкость двойного слоя и смачиваемость поверхности не зависят от агрегатного состояния металла. Так как емкость представляет вторую производную поверхностного натяжения по потенциалу, то кривые емкости в зависимости от потенциала значительно чувствительнее электрокапиллярных кривых реагируют на изменения в строении двойного слоя, как, например, на деформацию анионов и катионов²³, на проникание органических молекул в двойной слой²⁴ и т. д.

Введение капиллярноактивных веществ в раствор вызывает очень значительные изменения формы емкостной кривой. В области максимальной адсорбции емкость очень низка, в области вытеснения органических молекул из двойного слоя емкость резко повышается. Этот метод представляет большие преимущества для изучения тонких слоев на поверхности ртути. Городецкая и Фрумкин²⁵ исследовали пленки цетилового спирта, пальмитиновой и олеиновой кислот. Резкие максимумы емкости соответствуют границам устойчивости пленок. Из полученных экспериментально значений емкости при максимальном сжатии пленки можно вычислить эффективную толщину двойного слоя по формуле плоского конденсатора. Для цетилового спирта получается $d = 1,9 \cdot 10^{-7}$, т. е. значение, весьма близкое к длине молекулы, определенной другими способами. Измерение емкости при сжатии и расширении открывает новые возможности для исследования тонких слоев.

Особенный интерес представляют произведенные Ворсиной и Фрумкиным²⁶ измерения емкости на ртути в разбавленных растворах, так как они позволили доказать экспериментально, что двойной слой в разбавленных растворах действительно имеет меньшую емкость, т. е. более диффузен. Кривые емкости имеют в разбавленных растворах минимум емкости вблизи нулевой точки заряда поверхности. Этот минимум тем резче, чем ниже концентрация, и вполне уже заметно выражен в растворах 0,01 N KCl.

Прекрасное совпадение с максимумом электрокапиллярной кривой находится в полном соответствии с теорией двойного слоя Гуи и Штерна, согласно которой слой должен быть тем диффузнее, чем меньше заряд поверхности. Это дает в руки новый метод для определения нулевых точек металлов.

Теория Гуи и Штерна является в настоящее время единственной теорией, связывающей количественно заряд и потенциал в двойном слое с концентрацией и составом раствора. Поэтому очень существенно, что вычисленные по этой теории значения емкости для разных потенциалов находятся в качественном согласии с данными, полученными экспериментально Ворсиной. Измерение емкости в присутствии поливалентных катионов и капиллярноактивных анионов позволяет осветить вопросы, существующие в частности для коллоидной химии, как, например, перезарядка коллоидов. Измерения емкости двойного слоя были распространены с ртути на ряд других металлов (свинец²⁷, галлий²⁷, никель²⁸, платина²⁹). Оказалось, что строение двойного слоя мало зависит от природы металла. В случае отрицательно заряженных поверхностей получаются значения емкости в пределах $15-25 \mu\text{F}/\text{cm}^2$.

Наряду с указанными здесь методами определения емкости путем непосредственного заряжения двойного слоя, для исследования емкости могут быть применены адсорбционные измерения, благодаря тому, что наблюдаемое исчезновение ионов из раствора представляет ни что иное, как их использование для образования двойного слоя при внесении

свежей поверхности в раствор или при изменении потенциала. Измерение адсорбции при различных значениях потенциала в сочетании с измерением количества электричества, которое необходимо сообщить электроду для достижения этих потенциалов (кривые заряджения), позволило сделать очень существенные выводы о строении двойного слоя на поверхности активного угля и платины в равновесном состоянии. К изложению этих работ по адсорбции электролитов мы теперь и переходим.

АДСОРБЦИЯ ЭЛЕКТРОЛИТОВ НА УГЛЕ И ПЛАТИНЕ

Работы, позволяющие связать адсорбцию электролитов из растворов с электродным поведением твердого адсорбента, были начаты А. Н. Фрумкиннм и его сотрудниками еще в 1926 г. и продолжают до последнего времени. Этот метод исследования представляется особенно удобным в тех случаях, когда поверхность адсорбента очень развита, так что образование двойного слоя может вызвать весьма значительные адсорбционные эффекты. Поэтому этот метод был применен прежде всего к активному углю и к платиновой черни. Входя в число тех двухфазных систем, в которых адсорбция электролитов определяется скачком потенциала на границе обеих фаз, уголь и платина отличаются тем, что скачок потенциала на их поверхности в растворе электролитов зависит не только от состава раствора, но и от наличия хемисорбированных электрохимически-активных газов. Этот тип адсорбции, зависящей от концентрации ионов, определяющих скачок потенциала в двойном слое, был впервые описан Фрумкиннм. Впоследствии Ланге предложил для его обозначения термин «потенциал-определяющая адсорбция». Под этим названием это понятие широко используется в работах по адсорбции и по строению двойного слоя.

Очень большое число работ школы Фрумкина³⁰⁻³² посвящено адсорбции на угле, поэтому результаты их могут быть изложены только в самом общем виде. Исследования по адсорбции газов и связанные с ними работы по гетерогенному катализу дали ряд ценных для теории гетерогенного катализа результатов. Этих работ мы здесь не касаемся.

Адсорбционное поведение угля по отношению к анионам и катионам, не обладающим поверхностной активностью, исчерпывающе объясняется следующими представлениями. В атмосфере кислорода уголь ведет себя, как кислородный электрод, в атмосфере водорода — как водородный, если принять во втором случае достаточные меры для снятия с поверхности адсорбированного слоя кислорода. Это может быть достигнуто, например, введением в уголь следов платины. Левинной и Луневу удалось доказать, что роль платины в этом случае чисто электрохимическая — платина создает на поверхности водородные микроэлектроды, которые «навязывают» свой потенциал всей остальной поверхности угля. Адсорбция катионов или анионов сопровождается подкислением или подщелачиванием раствора. Потенциал электрода связан с этим изменением концентрации водородных ионов. Для перехода от положительного заряда поверхности кислородного угля к отрицательному заряду водородного можно вместо того, чтобы менять газовую атмосферу, поляризовать уголь. Последний метод позволяет осуществить не только два крайние состояния, но и исследовать адсорбцию электролитов при всех промежуточных потенциалах.

В широкой области потенциалов адсорбция ионов и заряд поверхности при постоянной суммарной концентрации ионов связаны линейно с потенциалом электрода, что и соответствует потреблению ионов на образование двойного слоя, если рассматривать последний как конденсатор, обладающий в этих условиях постоянной емкостью. Потенциал угля можно также изменять, сохраняя постоянной газовую атмосферу и меняя концентрацию водородных ионов в растворе. В этом случае также наблюдается в определенной области линейная зависимость между потенциалом и адсорбцией. Адсорбционное поведение угля зависит от того, при какой температуре его поверхность входит в соприкосновение

молекулярным кислородом. Другими словами электрохимическая активность кислорода зависит от прочности его связи с углем. Кислород, адсорбированный на активном угле не при комнатной температуре, а при 300—400°, не обладает способностью переходить в раствор в виде гидроксильных ионов, оставляя поверхность угля заряженной положительно. В этих условиях поверхность угля имеет отрицательный заряд и адсорбирует катионы. Кройт, который впервые отметил это изменение поверхностных свойств угля, объясняет его образованием определенных химических поверхностных соединений — окислов, обладающих кислотными свойствами в воде. Это адсорбционное поведение можно однако также объяснить, оставаясь в рамках электрохимической теории, если допустить, что связь кислорода с углем имеет в этом случае дипольный характер и если учесть электрическую неоднородность поверхности этих электродов.

Между адсорбционным поведением угля и платины существует глубокая аналогия, основанная на том, что и в том и в другом случае адсорбент функционирует как газовый электрод, потенциал которого определяется концентрацией водородных ионов в растворе. В их поведении имеются, однако, и существенные различия, связанные с тем, что адсорбированные слои газов играют на платине значительно большую роль, чем на угле.

Исследование этих слоев не только на платине, но и на других металлах является предметом обширной группы работ А. Н. Фрумкина и его сотрудников.

СЛОИ АДОРБИРОВАННЫХ АТОМОВ

Форма кривой заряжения платины показывает, что при поляризации образуется одновременно с ионным двойным слоем гидридная пленка в катодной области и окисная в анодной³².

Эти газовые слои могут быть исследованы теми же методами, как и ионный двойной слой, т. е. непосредственным измерением емкости переменным током³¹, но так как образование их протекает обычно довольно медленно, то для наблюдения над ними удобнее использовать постоянный ток, плотность которого должна быть достаточно мала для того, чтобы электрод находился практически в равновесном состоянии при каждом потенциале. Как показывает обратимость кривых заряжения, это легко достигается с платинированными электродами, истинная поверхность которых в несколько тысяч раз больше видимой; однако это представляет существенные затруднения в случае гладкой платины, так как сила тока, которым надо поляризовать электрод, имеет одинаковый порядок с трудно устранимыми токами деполяризации, обусловленными растворенными в воде газами. Остроумным методом Эршлеру³⁴ удалось создать практически вполне поляризуемый электрод из гладкой платины, что позволило выяснить ряд существенных вопросов. В частности было показано, что поведение гладкой платины принципиально не отличается от поведения платинированной.

Сопоставление кривых заряжения, соответствующих полному количеству электрохимически-активных газов, посаженных на электрод, с кривыми адсорбции, соответствующими количеству ионов в двойном слое, позволяет определить адсорбционную кривую водорода на платине.

Линейная зависимость заряда от потенциала в большом интервале потенциалов означает, что количество адсорбированного газа линейно зависит от логарифма давления в очень большом интервале давления. Связь между металлом и водородом имеет значительный дипольный момент, вследствие чего между ионными и атомными слоями существует тесное взаимодействие. Это проявляется, например, в том, что прочность связи адсорбированного водорода сильно зависит от природы раствора. В кислых растворах существует определенная область потенциалов, в которой на поверхности электрода имеется только ионный двойной слой и практически нет адсорбированных газов. Во всех других случаях не-

обходимо учитывать влияние адсорбированных газов на скачок потенциала³³. Анализ формы кривых заряжения указывает на неоднородность поверхности, т. е. на наличие различных адсорбционных центров или отталкивательных сил.

Поляризационная емкость гладкого платинового электрода чрезвычайно зависит от чистоты раствора и от предварительной обработки электрода³⁵.

Применение для исследования отравления платинового электрода метода Эршлера³⁶, при котором электрод соприкасается только с несколькими кубическими миллиметрами жидкости, позволяет обнаружить при изменении формы кривой заряжения количество мышьяка порядка $5 \cdot 10^{-11}$ г. Первые порции яда (ртуть, мышьяк) адсорбируются на самых активных центрах поверхности, как видно например из того, что 1 атом ртути, адсорбированный на поверхности платины, препятствует адсорбции 40 атомов водорода.

Полное количественное совпадение поведения гладкой платины, получающейся после восстановления слегка окисленной поверхности, и платинированной платины при отравлении доказывает, что структура поверхности одинакова в обоих случаях.

Прокаливание платины при высокой температуре существенно влияет на свойства адсорбированных газов — меняется прочность их связи с поверхностью, как это непосредственно видно по форме кривой заряжения³⁵.

Такие же водородные пленки, как и на платине, обнаружены на родии и, повидимому, также на никеле³⁰. Другие исследованные, в лаборатории Фрумкина металлы, как золото³³, серебро³², медь³⁰, не дают ясно выраженной водородной пленки.

Появление окисных пленок является гораздо более общим фактом, чем появление гидридных пленок. Все металлы, которые до сих пор были исследованы, обнаруживают в той или другой форме появление слоев адсорбированного кислорода. Метод снятия кривых заряжения позволяет, как и в случае гидридных пленок, дать далеко идущий анализ свойств кислородных адсорбционных слоев.

Как было показано Обручевой⁴⁰, характер взаимодействия кислорода с платиной при анодном окислении платины зависит от плотности тока. На платинированной платине и на гладкой платине при очень малой силе тока форма кривой указывает на наличие отталкивательного взаимодействия между атомами кислорода. При большой силе тока на гладкой платине наблюдается образование двумерных фаз, которые при утолщении начинают вести себя, как новые химические соединения. Образование этих поверхностных окислов платины сопровождается очень глубокими изменениями свойств поверхности, полученной после их восстановления.

На поверхности золота атомы кислорода связываются чрезвычайно прочно. Как было показано Дебориным и Эршлером³⁰, окисная пленка, образующаяся при прокаливании золота в кислороде, не восстанавливается при катодной поляризации до водородного обратимого потенциала и даже дальше.

Тонкая методика снятия кривых заряжения позволяет существенно углубить представления о природе окисных пленок, значение которых чрезвычайно велико для такой важной проблемы, как борьба с коррозией.

ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ

Электрокинетические явления определяются падением потенциала в той части двойного слоя, которая движется вместе с жидкостью при относительном смещении двух фаз. Так как этот электрокинетический скачок потенциала ζ зависит от строения двойного слоя, вполне есте-

ственно предполагать, что он находится в тесной связи с полным скачком потенциала φ между обоими фазами. Специфическая адсорбция ионов может существенно затемнить эту связь, так как она имеет следствием новое распределение зарядов в двойном слое при неизменном общем скачке потенциала, в результате чего может измениться не только величина, но и знак падения потенциала в подвижной части двойного слоя. Именно благодаря этому в коллоидной химии долго господствовало мнение, что ζ и φ — величины, между собой совершенно не связанные, и что бесполезно пытаться судить о величине ζ по величине φ .

Существует, однако, целый ряд систем, в которых при отсутствии специфической адсорбции такая связь должна наблюдаться. В частности, такое предположение было высказано Фрумкинным еще в 1928 г.⁴¹ по отношению к суспензиям из активного угля в водных растворах. Резкое различие в адсорбционном поведении кислородного и водородного углей в кислых и щелочных растворах должно было особенно благоприятно сказаться на наблюдении соответственных электрокинетических эффектов. Действительно, Бах⁴² показала, что между ζ -потенциалом, характеризующим стабильностью угольных суспензий и их электрофоретической скоростью, и скачком потенциала φ , характеризующим адсорбционными эффектами на том же угле, существует очень далеко идущий параллелизм. Суспензии из кислородного угля ведут себя во всех отношениях как положительные коллоидные растворы, суспензии из водородного угля — как отрицательные. С другой стороны, каждая частица этих суспензий ведет себя как кислородный электрод — в первом случае и как водородный — во втором. Это позволяет использовать для истолкования коллоидно-химического поведения дисперсных систем результаты исследований протекающих на них электродных процессов.

Зависимость между ζ и φ может быть вычислена количественно по теории Гуи-Штерна. В последнее время Бах показала⁴³, что с некоторой поправкой на меньшую диффузность двойного слоя или на повышенную вязкость в нем, экспериментальные данные, полученные методом электрофореза, хорошо передаются этой общей теорией строения двойного слоя.

Любопытно отметить, что графит, поверхность которого всегда считалась типично отрицательной, также имеет положительный знак заряда соответственно электрохимическому поведению углерода как газового электрода, если очистить его поверхность от поверхностных окислов, придающих ей отрицательный знак⁴³.

Аналогично углю и платина должна проявлять различные коллоидные свойства в зависимости от ее электродного потенциала. Фрумкинным было высказано предположение, что при потенциалах, соответствующих двойнослойной области кривой зарядения, коллоидные растворы платины должны иметь положительный заряд, что никогда не наблюдалось. Обычные отрицательные платиновые золи, поверхность которых окислена, должны соответствовать анодной поляризации, а кроме того, в области катодной поляризации, т. е. в атмосфере водорода, должны существовать отрицательные платиновые золи. Как показали Бах и Балашова⁴⁴, это предположение подтверждается. Детальное исследование платиновых зелей показало, что можно рассматривать каждую их частицу как маленький газовый электрод и что знак частиц и строение двойного слоя определяется именно этим. Кроме того, Балашовой⁴⁵ было показано путем поляризации платиновой проволоочки, находившейся в электрическом поле, что ее электрокинетическое поведение, характеризующее отклонением проволоочки в токе, изменяется в полном соответствии с ее электродным потенциалом.

Из совокупности этих данных вытекает, что в системах, в которых строение двойного слоя вполне определяется полным скачком потенциала на границе обеих фаз, коллоидно-химическое поведение может быть предсказано на основании знания полного скачка потенциала.

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ЭЛЕКТРОДНЫХ ПРОЦЕССОВ

Изложенные до сих пор работы Фрумкина и его школы были направлены к изучению равновесных состояний на границе двух фаз. Только после того как был выяснен ряд основных вопросов, касающихся строения двойного электрического слоя в различных системах и при различных условиях, стало возможным перейти к следующему этапу на пути создания общей теории электродных процессов — к изучению кинетики электрохимических реакций, протекающих на границе электрод-раствор.

В этой области за последние шесть-восемь лет основное внимание лабораторий было обращено на развитие теории перенапряжения при электролитическом выделении молекулярного водорода, так как этот процесс является одновременно самым важным и самым простым среди электродных процессов.

Приступая к исследованию нового круга явлений, Фрумкин прежде всего ищет, какие общие основы объединяют его с другими группами явлений. В этом отношении чрезвычайно характерна для его научного творчества напечатанная им в 1932 г. заметка⁴⁶, в которой он показывает, что закон, связывающий перенапряжение водорода с силой тока и зависимость между каталитической активностью и константами диссоциации слабых кислот и оснований имеют общую основу, так как обе группы явлений определяются переходом протона от одной части системы к другой. Впоследствии Полани и Хориучи использовали соображения Фрумкина в своей общей теории переноса протонов.

Процесс перехода иона водорода в молекулу складывается по меньшей мере из двух стадий: разряд иона водорода с образованием адсорбированного атома, и удаление этого атома с поверхности путем рекомбинации или путем электрохимической реакции с другим атомом.

Согласно теории Фольмера медленным процессом в перенапряжении водорода является разряд гидратированного иона водорода; скорость

$$- \frac{a_1 \varphi F}{RT},$$

этого разряда пропорциональна величине $[H^+]_s e^{\frac{\varphi}{RT}}$, где $[H^+]_s$ — концентрация водородных ионов в двойном слое, φ — скачок потенциала электрод — раствор и a_1 — константа.

Фрумкин существенно изменил и дополнил теорию Фольмера, исходя из тех соображений, что на скорость разряда H^+ -иона влияет электрическое поле, определяющееся не полным скачком потенциала φ в двойном слое, а только падением потенциала ψ в гельмгольцевской части двойного слоя⁴⁷.

Так как величина ψ определяется строением двойного слоя, то перенапряжение оказывается связанным с электрокинетическим потенциалом. Можно из перенапряжения вычислить степень диффузности, и величину перенапряжения количественно сопоставить с емкостью диффузного слоя в разбавленных растворах.

Из развитой Фрумкиным теории вытекает, что в разбавленных растворах перенапряжение независимо от концентрации H^+ -ионов и что в присутствии поливалентных катионов перенапряжение должно возрастать вследствие сжатия двойного слоя. И тот и другой вывод были подтверждены экспериментально Левиной и Заринским⁴⁸ на ртути. Получение этих и других существенных для развития теории опытных данных оказалось возможным только путем значительного усовершенствования экспериментальной техники. Новые методы позволили довести измерения перенапряжения до плотности тока порядка десятков ампер на $см^2$, спуститься до истинных плотностей порядка 10^{-9} ампер на $см^2$. Таким образом, были впервые получены надежные данные для ряда металлов (ртуть, свинец, никель, цинк, палладий, платина).

Благодаря простоте своего осуществления и идеально чистой поверхности ртути вследствие ее непрерывного обновления, капельный электрод находит широкое применение, в частности в полярографическом методе Гейровского. Тщательное сравнение капельного и покоящегося

ртутного электрода, произведенное Иофа, Колышевым и Штифман⁵⁹ показало, что оба электрода дают одинаковые результаты только в сравнительно ограниченных пределах плотности тока и при введении определенных поправок.

Перенапряжение на чистом свинце с гладкой поверхностью, как было показано Кабановым, выше, чем на всех исследованных до сих пор металлах, в частности выше, чем на ртути⁶⁰. В согласии с теорией Фрумкина поверхностно-активные анионы снижают перенапряжение водорода на свинце, а поверхностно-активные катионы повышают его⁶⁰. В крепких кислотах наблюдается проникновение анионов в поверхностный слой и в связи с этим снижение перенапряжения⁶¹. Все эти данные имеют существенное значение для теории свинцовых аккумуляторов. Теория замедленного разряда Фольмера хорошо оправдывается длягаллов, поверхность которых свободна от гидридной пленки (ртуть, инец). Значительно более сложная картина наблюдается, когда разряд на водорода происходит на поверхности металла, заполненной адсорбированной пленкой гидрида (платина, никель). Для исследования таких систем особенно существенной оказалась возможность производить непосредственное измерение скорости разряда, как это удалось Эршлеру, Лину и Фрумкину⁶², благодаря применению переменного тока. При достаточно высоких частотах атомная обкладка совсем не успевает образоваться, и измеряется только двойнослойная емкость. Из измеренных значений может быть вычислена скорость разряда, которая проявляется как некоторое кажущееся сопротивление.

На металлах, покрытых гидридной пленкой, разряд иона водорода, как же как на ртути, является медленной стадией, однако наряду с ней приходится учитывать и скорость процесса удаления водорода с поверхности.

Полученные Долиным, Эршлером и Фрумкиным данные показывают, что разряд и ионизация водорода на платине протекают с конечной скоростью. Как оказывается скорость ионизации и разряда водорода на платине не зависит от потенциала при среднем покрытии электрода (водородная область). Это может быть объяснено, как было показано Долиным, неоднородностью поверхности, характеризуемой линейной зависимостью между дифференциальной теплотой адсорбции и степенью покрытия.

На одной и той же поверхности на различных участках механизм реакции может быть различным. На одних участках медленной стадией является разряд Н⁺-ионов, на других удаление водорода с поверхности. Исследования Долина и Эршлера на платине, Лёгран и Левиной на желе в кислых растворах, Луковцева и Левиной⁶³ в щелочных показывают, что в противоположность требованиям рекомбинационной теории, перенапряжение зависит от концентрации.

В случае выделения водорода из щелочных растворов на никелевых электродах Луковцевым и Левиной⁶³ было доказано, что первичным актом является не разряд иона водорода, а распад молекул воды. Из этого следует имеющий практическое значение вывод, что при повышении концентрации щелочи перенапряжение снижается.

Исследование перенапряжения на палладии показывает, что обычная кинетическая зависимость между перенапряжением и током наблюдается и в тех условиях, когда весь водород тратится на образование атомного гидрида, без выделения молекулярного водорода. Это дает непосредственное доказательство замедленности разряда.

В определенных условиях на полярографических кривых появляются резкие максимумы. Это явление было впервые описано Гейровским, но получило правильное объяснение только в работах Фрумкина и его соучеников. Фрумкин и Брунс⁶⁰ показали, что эти максимумы объясняются резкой деполаризацией электрода вследствие «саморазмешивания» электролита. Последнее вызвано движением поверхности ртутного электрода вследствие различия поверхностного натяжения в разных точках поверхности. Это движение поверхности ртути было доказано экспери-

ментально. Крюкова и Кабанов⁶¹ показали другим методом наличие джени в самом электроде при росте капли в капельном электроде.

КОРРОЗИЯ, РАСТВОРЕНИЕ И ПАССИВНОСТЬ МЕТАЛЛОВ

В этой области исследований, развивавшейся в последнее время в влияния новейших достижений теоретической электрохимии, Фрумкин стремится применять представления, близкие к тем, которые лежат основе теории электродных процессов. Равновесные электродные потенциалы можно определить из условия равенства скоростей прямого и обратного электродных процессов. Подобным же образом можно определить неравновесный стационарный потенциал из условия равенства сумм скоростей всех анодных и всех катодных процессов, рассматривая скорость каждого как функцию потенциала. Определив таким путем величину этого стационарного потенциала, можно найти и скорость процесса растворения. Эти взгляды, впервые высказанные Фрумкиным в 1932 г., и впоследствии развитые главным образом Вагнером и Тардом, были в самое последнее время применены Фрумкиным к случаю растворения свинца и других металлов в кислотах.

С точки зрения этой теории стационарный потенциал саморастворения свинца должен быть весьма близок к равновесному, а скорость растворения должна определяться экстраполяцией кривой перенапряжения водорода на свинце до этого равновесного потенциала.

Эти выводы были полностью подтверждены экспериментально в работе Колотыркина⁶⁴, так что механизм растворения металла в кислоте можно считать в этом случае полностью выясненным.

В случае растворения никеля стационарные потенциалы зависят от скорости перехода металла в состояние ионов и от скорости разряда ионов водорода. Значение этих стационарных потенциалов и скорости растворения металла могут быть определены из формы анодной кривой растворения никеля и кривой перенапряжения водорода.

Кабанов показал⁶⁵, что сдвиг потенциала при анодной пассивации свинца в серной кислоте обусловлен не омическим сопротивлением растворителя в порах пассивирующей пленки соли, как предполагалось раньше, а перенапряжением образования сернокислого свинца из свинца при большой плотности тока, получающейся в порах при пассивировании.

В работе Левича и Фрумкина⁶⁶ была впервые дана количественная теория действия локальных элементов при растворении металлов в кислотах и показано, что, и при наличии химических неоднородностей в ряде практически важных случаев поверхность металла можно с достаточным приближением рассматривать как эквипотенциальную.

Для случая анодного растворения и пассивации платины, Эршлер достигнуты в последнее время значительные успехи. Им обнаружено, что, при образовании окисной пленки, существенным фактором в снижении скорости растворения платины является не закрытие части поверхности атомами кислорода, а связанное с ними изменение электрического поля двойного слоя, определяющего скорость растворения.

Совсем иные факторы оказывают, как показал Кабанов⁶⁷, решающее влияние на пассивацию свинца в серной кислоте. Условия образования пассивирующей пленки из сернокислого свинца, имеющей толщину порядка сотен молекул, зависят от скорости кристаллизации сернокислого свинца из пересыщенного раствора у поверхности электрода.

ХИМИЧЕСКИЕ ИСТОЧНИКИ ТОКА

Ни один из существующих типов химических источников тока не может быть признан удовлетворительным с точки зрения тех повышенных требований, которые в настоящее время предъявляют к ним авиатранспорт, подводные лодки, авиация и связь. Невыгодное соотношение емкости и веса, малый срок службы, плохое использование дефицитных материалов, — все эти отрицательные показатели приводят к необходимости серьезной и углубленной исследовательской работы, направленной

ой к усовершенствованию существующих типов химических источников тока и к созданию новых. В этих двух направлениях и ведутся работы в лаборатории А. Н. Фрумкина последние четыре года.

Нельзя до настоящего времени наибольшее народнохозяйственное значение из всех типов первичных и вторичных элементов имеют свинцовые аккумуляторы. Для выяснения механизма процессов, протекающих в них при заряде и разряде, Кабановым и другими был применен экспериментальный и теоретический подход, выработанный в лаборатории Фрумкина при исследовании электродных процессов на более простых объектах. Исследование роли поверхностно-активных веществ позволило сделать ряд существенных для работы аккумуляторов выводов. Медленные измерения емкости двойного слоя был применен для определения истинной поверхности аккумуляторных пластин — величины, которой можно характеризовать изменения, происходящие в аккумуляторах при зарядке. Изучение роли кристаллизации сернокислого свинца в протекании электродных процессов проливает свет на условия использования пассивирования свинца⁵⁸. Наконец, определение поренапряжения кислорода и емкости положительной пластины, показывающее, что истинная поверхность положительной пластины в десятки тысяч раз больше видимой, применяется для исследования их спекания и коробления. Ряд практически ценных выводов, вытекающих из этих исследований, уже применяется на производстве.

Несмотря на большие преимущества щелочных аккумуляторов в отношении механической прочности, недостаточная температурная устойчивость и недостаточный срок службы ограничивают их применение. Для устранения этих недостатков необходимо иметь ясное представление о механизме протекающих в них процессов. В этом направлении существенные результаты достигнуты Эршлером, Тюрниковым и Кучинским за последние два года. Ими было показано, что вместо поглощения и выделения воды электродом, как это считалось ранее, при заряде и разряде происходят адсорбция и десорбция катионов, что по-прежнему увеличивает известное из практики влияние катионов на устойчивость работы положительного электрода. Исследование механизма, по которому заряд передается в активную массу, содержащую в начале зерна Ni(OH)_2 , проводящие тока, показало, что металлическая проводимость появляется по мере окисления Ni(OH)_2 и что в процессе заряда и разряда существенную роль играет сопротивление границы между зерном Ni(OH)_2 материалом, подводющим ток к зерну. Отсюда вытекают практически обоснованные на наиболее целесообразной структуре активной массы.

Первичные элементы, которые во второй половине XIX в. утратили практическое значение, переживают новый расцвет, вызванный развитием радиосвязи. Наиболее распространенным типом в настоящее время является элемент Лекланше, несмотря на то, что он имеет серьезные недостатки, среди которых одним из главных является низкое использование электрохимически-активных материалов при разряде с значительной силой тока.

Как показали Бах и Балашова, роль графита в деполяризационной маске сводится к снижению плотности тока на поверхности каждого зерна окиси марганца и, благодаря этому, к лучшему использованию последней. Сажа, которая, также вводится в элемент для улучшения его работы, создает, кроме того, благоприятные структурные условия для поддержания раствора электролита в агломерате, что существенно для использования активных материалов, как доказывается линейным ростом емкости элемента с количеством электролита в агломерате.

Очень важным недостатком элемента Лекланше является его малая стойкость при повышении температуры. Бурштейн и Борисовой были достигнуты существенные результаты в борьбе с этим недостатком.

Значительно больший перспективный интерес представляет создание новых типов источников тока, работающих на недефицитных материалах. В этом направлении работа ведется уже в течение нескольких лет Синдоновым над газовыми элементами, в которых электрохимически-ак-

тивными являются водород и кислород. Удачный выбор катализаторов конструкции электродов, обеспечивающей длительный доступ газов, позволили получить уже вполне обнадеживающие в техническом отношении результаты. Плотность тока, при котором работают газовые элементы Спиридонова, значительно выше описанных до него в литературе.

Наряду с газовыми элементами, Спиридоновым разработан, и уже применяется в условиях эксплуатации для связи, элемент воздушной деполяризации. Этот элемент использует электрохимическую активность газа только для положительного полюса — кислородный электрод на угле с катализатором — а отрицательный полюс состоит из цинковых пластин. За удачное разрешение этой проблемы в создании достаточно мощных батарей, оправдавших себя в действующих установках, П. Спиридонов награжден Сталинской премией 3-й степени.

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Frumkin, Z. phys. Chem., 103, 55, 1922.
2. A. Frumkin, Z. phys. Chem., 116, 466, 1925.
3. A. Frumkin, Z. f. Physik, 35, 792, 1926; Труды Хим. Ин-та им. Карпова 5, 3.
4. A. Frumkin u. A. Obrutschewa. Biochem. Z., 182, 220, 1927; Сборн. работ ин-та им. Карпова, 1927.
5. A. Frumkin u. Gorodetskaja. Z. phys. Chem., 136, 215, 451, 1928; A. Murtazaew u. A. Gorodetskaja, Acta physicochim., 4, 75, 1936.
6. Обзорные статьи по электрокапиллярным явлениям: A. Frumkin, Ergebnisse der exakt. Naturwissen., 7, 235, 1928; Colloid Symposium annual, 1930, 89.
7. A. Gorodetskaja u. B. Kabanow, Physikal. Z. d. Sowjetunion, 5, 418, 1934.
8. B. Kabanow u. A. Frumkin, Z. phys. Chem., 165, 433, 1933.
9. B. Kabanow, Kolloid-Z., 65, 101, 1933.
10. A. Frumkin, A. Gorodetskaja, B. Kabanow u. N. Nekrassow, Phys. Z. d. Sowjetunion, 1, 255, 1932.
11. A. Frumkin, Acta Physicochim., 9, 313, 1938.
12. A. Frumkin and A. Gorodetskaja, Acta Physicochim., 9, 328, 1938.
13. A. Frumkin, Z. phys. Chem., 109, 34, 1924.
14. A. Frumkin, Z. phys. Chem., 111, 190, 1924.
15. S. Joffa, A. Frumkin u. P. Tschagunoff, Acta physicochim., 1, 283, 1935.
16. A. Frumkin, Z. phys. Chem., 123, 321, 1926.
17. A. Frumkin, Z. phys. Chem., 116, 485, 1925.
18. М. Герович и Д. Варгас. Изв. ОМЭИ АН СССР, 1937, 10; Acta physicochim., 8, 63, 1938.
19. A. Paneradow, Acta physicochim., 10, 45, 1939.
20. A. Frumkin u. M. Paneradow, Acta physicochim., 35, 1939.
21. M. Proskurnin and A. Frumkin, Trans. Farad. Soc., 110, 1935.
22. A. Gorodetskaja and M. Proskurnin, Acta Physicochim., 9, 45, 1938.
23. T. Borisowa u. M. Proskurnin, Acta Physicochim., 4, 8, 1936.
24. A. Ksenofontow, M. Proskurnin and A. Gorodetskaja, Acta Physicochim., 9, 1938.
25. А. Городецкая и А. Фрумкин, ДАН СССР, 18, 649, 1939.
26. М. Ворсина и А. Фрумкин, ДАН СССР, 24, 1918, 1939.
27. Murtazaew u. A. Gorodetskaja, Acta Physicochim., 4, 1936.
28. Деборин, Диссерт., М. 1939.
29. B. Erschler and M. Proskurnin, Acta Physicochim., 195, 1937.
30. Frumkin u. Donde, Ber., 1816, 1937.
31. Bruns u. Frumkin, Z. physik. Chem., (A) 141, 141, 1937.
32. Burstein u. Frumkin, physik. Chem. (A) 141, 158, 1937; Frumkin, Kolloid-Z. 51, 1937.

- 1930; Bruns u. Frumkin, Z. physik. Chem. (A), 147, 125, 1930; Burstein, Frumkin u. Lawrowskaja, Z. phys. Chem., 150, 421, 1930; Bruns u. Pilojan; Z. phys. Chem., 155, 77, 1931; Frumkin, Lewina u. Zarubina, Z. phys. Chem., 155, 41, 1931; Bruns u. Pyzhov, Z. phys. Chem., 157, 57, 1931; Брунс и Зарубина, Ж. физ. хим., 2, 680, 1931; Frumkin, Burstein u. Lewin, Z. physik. Chem., (A), 157, 442, 1931; Bruns, Pos, Gorodetzskaja u. Perelman, Sow. Phys., 2, 497, 1932; Frumkin, Sow. Phys., 4, 239, 287, 1933; Burstein, Lewin u. Petrow, Sow. Phys., 4, 197, 1933; Lewina, Frumkin and Lunew, Acta Physicochim., 3, 397, 1935; Burstein, Acta Physicochim., 6, 371, 1937; E. Kuchinsky, R. Burstein and A. Frumkin, Acta Physicochim., 12, 795, 1940.
33. A. Slygin u. A. Frumkin, Acta Physicochim., 3, 791, 1935; A. Slygin, A. Frumkin u. W. Medwedowsky, Acta Physicochim., 4, 911, 1936; A. Frumkin and A. Slygin, Acta Physicochim., 5, 819, 1936.
34. B. Erschler, Acta Physicochim., 7, 327, 1937.
35. A. Erschler, G. Deborin u. A. Frumkin, Acta Physicochim., 8, 565, 1938.
36. A. Slygin and B. Erschler, Acta Physicochim., 11, 45, 1939.
37. B. Kabanov and S. Jofa, Acta Physicochim., 10, 619, 1939.
38. G. Deborin and B. Erschler, Acta Physicochim., 13, 347, 1940.
39. W. Weselowsky, Acta Physicochim., 11, 815, 1939.
40. Цит. по Фрумкину, Ж. физ. хим., 14, 1200, 1940.
41. N. Bach u. A. Frumkin, Kolloid. Z., 46, 89, 1928.
42. Н. Бах, Ж. физ. хим., 1, 575, 1930; N. Bach, Kolloid. Z., 64, 153, 1933; A. Pilojan, N. Kriworutschko u. N. Bach, Kolloid. Z., 64, 287, 1933.
43. Natalie Bach, Acta Physicochim., 14, 463, 1941.
44. N. Bach u. N. Balaschowa, Acta Physicochim., 3, 79, 1935, N. Bach and A. Rakow, Acta Physicochim., 7, 85, 1937; N. Balaschowa and N. Bach, Acta Physicochim., 7, 899, 1937; A. Zimin and N. Bach, Acta Physicochim., 11, 1, 1939.
45. Н. А. Балашова и А. Н. Фрумкин, ДАН СССР, 20, 449, 1938.
46. A. Frumkin, Z. physik. Chemie, (A) 160, 116, 1932.
47. A. Frumkin, Z. physik. Chem., 164, 121, 1933; Acta Physicochim., 7, 475, 1937.
48. S. Lewina u. W. Sarinsky, Acta Physicochim., 6, 492, 1937; 7, 485, 1937.
49. В. Кабанов, С. Филиппов, Л. Ванюкова, З. Иофа и А. Прокофьева, Ж. физ. хим., 13, 341, 1939.
50. S. Jofa, B. Kabanow, E. Kuchinsky and F. Chistyakov, Acta Physicochim., 10, 317, 1939; Л. Ванюкова и В. Кабанов, Ж. физ. хим., 14, 1620, 1940.
51. S. Jofa, Acta Physicochim., 10, 903, 1939.
52. P. Dolin and B. Erschler, Acta Physicochim., 13, 747, 1940; P. Dolin, B. Erschler and A. Frumkin, Acta Physicochim., 13, 781, 1940; A. Frumkin, P. Dolin and B. Erschler, Acta Physicochim., 13, 793, 1940.
53. P. Lukorow, S. Lewina and A. Frumkin, Acta Physicochim., 11, 21, 1939. A. Legran and S. Lewina, Acta Physicochim., 12, 243, 1940.
54. A. Frumkin und J. Kolotyrkin, Acta Physicochim., 14, 469, 1941.
55. В. Кабанов, ДАН СССР, 1941.
56. B. Lewin and A. Frumkin, Acta Physicochim. 1941.
57. В. Кабанов, ДАН СССР, 1941.
58. В. Кабанов, Сбор. Трудов 2-й конф. по коррозии металлов (печ.).
59. S. Jofa, A. Kolychew and L. Stifman, Acta Physicochim., 12, 231, 1940.
60. A. Frumkin u. B. Bruns, Acta physicochim., 1, 233, 1934. B. Bruns, A. Frumkin, S. Jofa, L. Vanjukowa and S. Zolotarewskaja, Acta Physicochim., 9, 359, 1938.
61. М. Крюкова и В. Кабанов, Ж. физ. хим., 13, 1454, 1939.