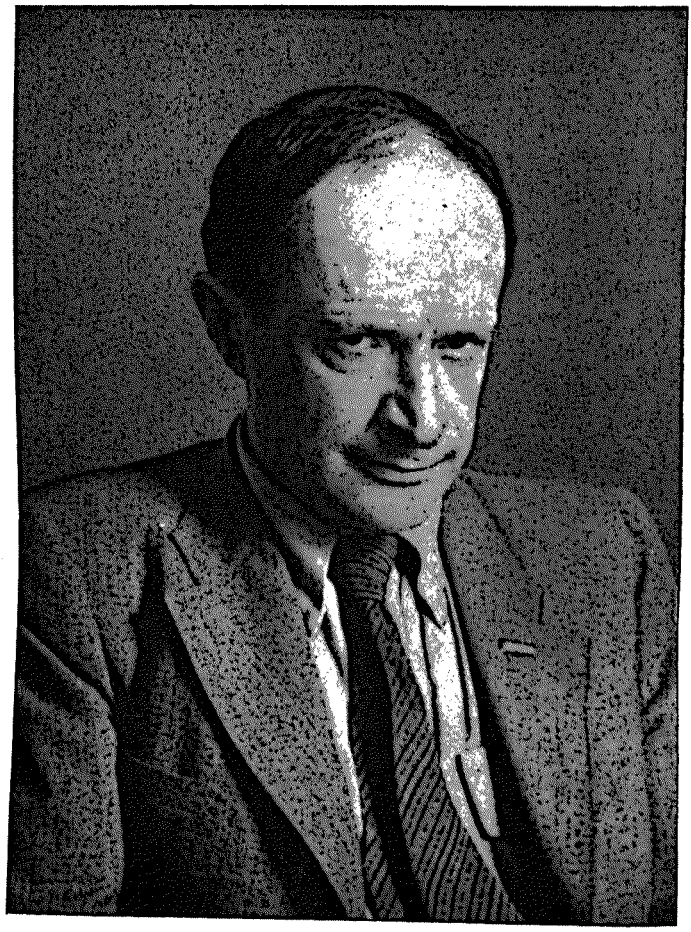


АЛЕКСАНДР НАУМОВИЧ
ФРУМКИН

Редакция Журнала физической химии
горячо приветствует и поздравляет академика

Александра Наумовича
ФРУМКИНА,

выдающегося исследователя
в области физической химии
в день его 60-летия
и желает ему здоровья и многих лет
плодотворной работы

РАБОТЫ А. Н. ФРУМКИНА И ЕГО ШКОЛЫ В ОБЛАСТИ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ И КИНЕТИКИ ЭЛЕКТРОДНЫХ ПРОЦЕССОВ

(К шестидесятилетию со дня рождения академика А. Н. Фрумкина)

Александр Наумович Фрумкин — выдающийся советский физико-химик, основатель крупной школы в области поверхностных явлений и кинетики электродных процессов, работы которой оказали большое влияние на развитие этих разделов науки во всех странах.

Исследования А. Н. Фрумкина в этой области, развивающиеся на протяжении около сорока лет, во многом содействовали возникновению современных представлений о строении поверхностных слоев на границах раздела различных фаз и выяснению механизма процессов, протекающих в этих слоях. Работы А. Н. Фрумкина в значительной степени способствовали оформлению новой пограничной области физической химии — электрохимической кинетики, сделавшейся основой не только теории электродных потенциалов и химических источников тока, электролиза, коррозии металлов и полярографического анализа, но и важных разделов коллоидной химии, теории адсорбции и гетерогенного катализа.

Большой заслугой А. Н. Фрумкина и его школы является разработка ряда новых прецизионных методов электрохимических исследований и их разностороннее применение к изучению строения поверхностных слоев — двойных ионных слоев и адсорбционных слоев поверхностно-активных веществ на различных межфазных границах раздела. Таковы методы электрокапиллярных измерений в различных условиях, измерений скачков потенциала на границе водный раствор/воздух, потенциалов нулевого заряда различных металлов, измерения емкости двойного слоя и исследования кинетики электродных процессов при помощи переменного тока в широком интервале частот.

Работы А. Н. Фрумкина привели к установлению ряда соотношений между электрохимической кинетикой в поверхностном приэлектродном слое и в объеме раствора. Исследования школы А. Н. Фрумкина охватили и ряд других актуальных разделов физической химии — физико-химическую гидродинамику, учение о дисперсных системах, теорию адсорбции и катализа, радиационную химию.

Первые систематические исследования А. Н. Фрумкина (с 1916 г.) были посвящены общей теории поверхностных явлений и, в частности, выяснению ряда основных вопросов теории электрокапиллярности. Используя результаты экспериментальных работ французского физика Гуи по электрокапиллярным кривым и влиянию адсорбции различных поверхностно-активных молекул и ионов на форму этих кривых и собрав собственный обширный экспериментальный материал, А. Н. Фрумкин дал подробный критический анализ всех существующих данных и теоретических воззрений в этой области и впервые разработал полную термодинамическую теорию электрокапиллярных явлений. При этом он показал с исчерпывающей ясностью, что общее термодинамическое уравнение адсорбции Гиббса охватывает всю совокупность электрокапиллярных явлений. А. Н. Фрумкин впервые выдвинул и применил ряд строгих методов экспериментальной проверки как уравнения Гиббса, так и вытекающего из него уравнения Липпмана.

Важным результатом этих работ А. Н. Фрумкина явилось введение новой электрохимической характеристики металла — потенциала нулевого заряда его поверхности. Было показано, что этот потенциал, соответствующий отсутствию двойного слоя ионов на границе металл/электролит, зависит от природы дипольного растворителя и металла и что разность потенциалов нулевого заряда для различных металлов в первом приближении равна разности их контактных потенциалов. Таким образом была внесена ясность в наиболее запутанный вопрос электрохимии о взаимоотношении электродвижущих сил гальванических цепей и контактных потенциалов в вакууме. Это направление работ было развито С. В. Карпачевым с сотрудниками для систем металл/расплавленный электролит.

Исследуя электрокапиллярные кривые по методу краевых углов смачивания в условиях трехфазной границы ртуть/водный раствор электролита/пузырек водорода (или капля неполярного масла), А. Н. Фрумкин пришел к выводу, важному для общей теории поверхностных явлений и дисперсных систем: было установлено, что в условиях неполного смачивания пузырек газа прилипает к поверхности ртути в водной среде с сохранением между газовой фазой и металлом тонкой устойчивой прослойки раствора электролита (Б. Н. Кабанов, А. В. Городецкая). Возникновение конечного краевого угла, как было показано прямыми опытами, происходит при этом таким образом, что прослойка жидкости между поверхностью твердого или жидкого металла и пузырьком газа, приближающимся к этой поверхности, становится при достаточно малой толщине неустойчивой и быстро (скачкообразно) утончается, прорываясь с сохранением тонкой устойчивой пленки; избыток жидкости остается в равновесии с этой пленкой в виде отдельных капелек, образующих тот же краевой угол. Эти работы легли в основу современных представлений о кинетике прилипания минеральных частиц к пузырькам воздуха в процессах пенной флотации и были широко использованы советскими исследователями в области теории флотационного обогащения полезных ископаемых. Эти работы привели также к выяснению механизма катодного обезжиривания металлических поверхностей. В соответствии с общей теорией было показано, что вблизи максимума электрокапиллярной кривой, т. е. при малых поверхностных плотностях заряда, металл плохо смачивается водой, что соответствует легкому прилипанию к нему пузырьков водорода или капелек масла (малополярной органической жидкости). При повышении заряда поверхности металла с понижением его поверхностного натяжения, например вдоль катодной ветви электрокапиллярной кривой, смачиваемость поверхности водной средой резко возрастает, т. е. краевой угол, образуемый пузырьком или капелькой масла, уменьшается до нуля, что соответствует при достаточно сильной катодной поляризации самопроизвольному отрыву капелек масла от заряжаемой поверхности, т. е. ее обезжириванию. Эти представления важны и для правильного понимания механизма элементарного акта основных коллоидно-химических процессов — коагуляции и коалесценции.

Продолжая классические исследования Ленгмюра о строении мономолекулярных слоев на поверхности вода/воздух вскоре после появления результатов этих исследований в печати, А. Н. Фрумкин предложил общее уравнение состояния таких слоев (а также адсорбционных слоев на поверхности растворов поверхностно-активных веществ) как двумерных реальных газов, введя впервые поверхностный аналог ван-дер-ваальсова сцепления.

Далее, А. Н. Фрумкин развил общую теорию влияния электрического поля на адсорбцию нейтральных молекул и специфически адсорбирующихся (поверхностно-активных) ионов (1926). Эта теория приводит к важному выводу о наличии резко выраженной области адсорбции нейтральных молекул вблизи максимума электрокапиллярной кривой (при малых плотностях заряда). Область эта ограничена потенциалами десорбции и за ее

пределами поверхностно-активные вещества не могут влиять на электрохимические процессы. Для поверхностно-активных катионов или анионов эта область распространяется вдоль анодной или соответственно катодной ветви кривой. Добавки поверхностно-активных веществ, например ингибиторов коррозии (растворения металлов), могут резко замедлять эти процессы в области, ограниченной потенциалами десорбции. Эти выводы имеют большое значение также и для процессов электроосаждения металлов (З. А. Иофа, М. А. Лошкарев, Т. А. Крюкова, Н. В. Николаева).

Изучая кинетику электродных процессов и прежде всего кинетику разряда ионов водорода на катоде, А. Н. Фрумкин впервые установил связь этой кинетики с особенностями строения ионного двойного слоя и развил теорию водородного перенапряжения (с 1932 г.), а также теорию течения других электродных процессов. Из этой теории следует, что скорость электрохимического процесса определяется скачком потенциала в плотной части двойного слоя и пропорциональна концентрации реагирующих частиц в этой части, а не в объеме раствора. А. Н. Фрумкин и его сотрудники (С. Д. Левина, З. А. Иофа, Б. Н. Кабанов, Я. М. Колотыркин, В. С. Багоцкий, П. Д. Луковцев), собрав обширный экспериментальный материал по водородному перенапряжению разнообразных металлов в различных условиях, сделали большой шаг вперед по сравнению с работами Фольмера и других исследователей. Теория, развитая А. Н. Фрумкиным, является весьма общей и может применяться к таким случаям, когда лимитирующей является стадия разряда иона водорода (на металлах, практически не адсорбирующих водорода — ртуть, свинец), а также и к более сложным случаям металлов, сильно адсорбирующих водород (платина, палладий, никель, железо), когда отрыв водорода с поверхности катода также оказывается медленной стадией. При этом среди других методов тонкого исследования электродных процессов были разработаны и методы непосредственного измерения скорости разряда ионов при помощи переменного тока (В. В. Эршлер, П. И. Долин). Дальнейшее развитие работ в области электрохимической кинетики привело к выяснению механизма восстановления кислорода и перекиси водорода, что позволило, в частности, впервые реализовать обратимый и вполне воспроизводимый кислородно-перекисноводородный электрод (В. С. Багоцкий, И. Е. Яблокова). В последние годы особенно подробно были изучены реакции электровосстановления анионов (Т. А. Крюкова, Г. М. Флорианович, Н. В. Николаева, С. И. Жданов, Т. В. Калиш), обнаруживающие ряд своеобразных черт, связанных с отталкиванием анионов поверхностью катода и с особенностями химического поведения анионов в растворе. В последнее время для выяснения механизма электрохимических процессов А. Н. Фрумкин с сотрудниками широко применили меченые атомы (В. В. Лосев, Н. А. Балашова, М. А. Герович, Р. И. Каганович).

Представления, развитые А. Н. Фрумкиным в области кинетики электродных процессов, были применены им к исследованию механизма электрохимического растворения и коррозии, как в случае чистых металлов и металлов с однородной поверхностью (амальгамы), когда не имеет место пространственное разделение анодных и катодных участков, так и при наличии такого разделения (возникновения локальных элементов). В этих работах было показано, как из уравнений электрохимической кинетики может быть найдена скорость растворения корродирующего металла и величина его стационарного потенциала. Эти положения были использованы в ряде работ (Я. М. Колотыркин, Я. В. Дурдин) для изучения механизма растворения металлов в кислотах и щелочах и действия ингибиторов этих процессов, в частности при травлении железа (З. А. Иофа, П. А. Кузнецов). А. Н. Фрумкин и В. Г. Левич (1941) дали впервые полную картину распределения тока при растворении металлов в кислотах в простейшем случае наличия локальных элементов.

В связи с исследованием образования и строения двойного слоя ионов на металлах и на активированном угле были обнаружены и изучены явления, которые в дальнейшем получили название потенциалопределяющей адсорбции ионов (Б. П. Брунс, Р. Х. Бурштейн, А. Д. Обручева). Электрохимическими методами подробно изучено состояние поверхности платиновых электродов и электродов из других металлов (А. И. Шлыгин, Б. В. Эршлер, В. И. Веселовский, А. Н. Федорова, Н. А. Аладжалова). При этом была показана роль адсорбированных газов в возникновении скачка потенциала и установлено явление перезарядки поверхности в зависимости от ее потенциала и покрытия кислородом. Вместе с тем было дано объяснение явлениям гидролитической адсорбции и изучено образование окисных и гидридных пленок на поверхности металлов. К этим работам примыкают исследования по теории пассивности металлов и природе пассивирующего слоя (Б. В. Эршлер, Б. Н. Кабанов, Р. Х. Бурштейн, Н. А. Шумилова). Было обнаружено новое явление пассивирующего действия малых количеств адсорбированного кислорода, покрывающего лишь часть поверхности (на платине и железе). Метод кривых заряжения, развитый А. И. Шлыгиным в связи с этим направлением исследований, был широко применен при изучении поверхности катализаторов. Исследования уравнения состояния адсорбированных газов на поверхности металлов электрохимическими методами явились началом ряда работ М. И. Темкина в области теории адсорбции и гетерогенного катализа.

Исследование строения двойного электрического слоя на поверхностях угля и платины позволило предсказать агрегативную устойчивость и поведение соответствующих суспензий и коллоидных растворов по их электрохимическим свойствам. Таким образом было предсказано и затем экспериментально установлено существование ранее неизвестных гидрозолей платины с положительно заряженными частицами (Н. А. Бах, Н. А. Балашова). В связи с этим Н. А. Бах и ее сотрудниками были проведены обширные прецизионные исследования электрофореза. Эти работы представляют крупный вклад в область современной коллоидной химии, граничащую с электрохимией поверхностных явлений.

Особое значение приобрело развитие школой А. Н. Фрумкина (М. А. Проскурнин, М. А. Ворсина, В. И. Мелик-Гайказян, Д. И. Лейкис) прецизионных методов измерения емкости двойного слоя на границе металл/электролит и их применение в весьма чистых условиях при исключении следов поверхностно-активных загрязнений. Это позволило получить правильные значения емкости, совпадающие с выводами из теории двойного слоя (1935), и выяснить причину ряда ошибочных данных некоторых исследователей, работавших в этой области. Применение этих тонких методов дало новый прием для определения потенциалов нулевого заряда металлов, скорости адсорбции, механизма перезарядки коллоидов и обширный материал для развития теории диффузного двойного слоя.

А. Н. Фрумкин впервые провел систематические измерения эффекта Кенрика — скачка потенциала на границе вода/воздух в присутствии монослоев различной степени насыщения или растворимых в воде поверхностно-активных веществ в различной концентрации в сопоставлении с изотермой состояния слоя (двумерное давление — площадь на молекулу). Это привело к ряду ценных данных о строении адсорбционных слоев и мономолекулярных пленок и об ориентации молекул органических веществ в этих слоях. В последнее время развитие этих работ позволило выяснить особенности адсорбции молекул ароматических веществ на поверхностях металлов (М. А. Герович).

В течение ряда лет А. Н. Фрумкин и его сотрудники уделяли особое внимание разработке электрохимических основ проблемы химических источников тока и выяснению механизма протекающих в них процессов. Эта проблема имеет большое значение для ряда областей новой техники. Был выяснен ряд основных вопросов теории свинцового и железо-никелевого

(щелочного) аккумулятора (Б. Н. Кабанов, П. Д. Луковцев, С. Д. Левина), элементов воздушной деполяризации (З. А. Иофа, Р. Х. Бурштейн и др.). Были предложены также новые источники тока, в частности железо-угольный элемент (Р. Х. Бурштейн). Эти работы развиваются под общим научным руководством А. Н. Фрумкина и его сотрудников также и в ряде исследовательских институтов промышленности.

Кроме обычных «статических» электрокапиллярных явлений, А. Н. Фрумкиным и его школой были подробно исследованы как с теоретической, так и с экспериментальной стороны в специально выбранных простых и чистых условиях, динамические электрокапиллярные явления при образовании новых поверхностей раздела или при движении этих поверхностей относительно раствора, например на капельном ртутном электроде. Эти работы объяснили механизм возникновения полярографических максимумов и их депрессии под влиянием адсорбции поверхностно-активных веществ. Развитие теории таких динамических явлений позволило количественно объяснить аномально высокие скорости движения жидких капель в электрическом поле и установить зависимость скорости оседания капель от величины их заряда (Т. А. Крюкова, В. Г. Левич, И. А. Багоцкая). Эти работы привели к развитию В. Г. Левичем теории динамических поверхностных явлений. Им была разработана и общая теория диффузионной кинетики в растворах. Совокупность этих работ способствовала развитию новой пограничной области теории, получившей название физико-химической гидродинамики.

Представления, развитые А. Н. Фрумкиным, широко используются в современной электрохимии и в первую очередь советскими учеными (О. А. Есин, М. А. Лошкарев, Л. И. Антропов, С. В. Карпачев, Я. М. Колотыркин, В. И. Веселовский, Я. В. Дурдин и другие).

А. Н. Фрумкин в течение многих лет ведет большую организационную работу по развитию физической химии в нашей стране, принимая руководящее участие во всесоюзных физико-химических и электрохимических конференциях, в организации и работе Журнала физической химии и в его редактировании. А. Н. Фрумкин уделил много сил и внимания организации и развитию научных институтов — Физико-химического института им. Л. Я. Карпова и Коллоидо-электрохимического института, впоследствии Института физической химии Академии наук СССР, в котором он руководит отделом электрохимии. В Московском университете А. Н. Фрумкин возглавляет в течение 25 лет основанную им кафедру электрохимии. Он руководит Московским электрохимическим коллоквиумом, объединяющим широкие круги ученых и практиков.

Работы А. Н. Фрумкина получили высокую оценку Советского Правительства. За выдающиеся заслуги в области физической химии А. Н. Фрумкин награжден Орденом Ленина, тремя орденами Трудового Красного Знамени и медалями и трижды был удостоен Сталинской премии. В 1931 г. ему была присуждена премия им. Ленина, а в 1941 г. — Сталинская премия 1-й степени за работы по исследованию электрохимических процессов. В 1955 г. А. Н. Фрумкину с группой сотрудников была присуждена премия им. Баха за исследования по электровосстановлению анионов.

В настоящее время А. Н. Фрумкин ведет интенсивную научно-исследовательскую и педагогическую деятельность и находится в расцвете творческих сил. Есть все основания ожидать, что в ближайшие годы исследования А. Н. Фрумкина и его школы обогатят советскую науку и технику новыми ценными результатами.

П. А. Ребиндер, П. И. Долин, Б. Н. Кабанов
