

*Citation:*

E.J.W. Verwey, Levensbericht A.N. Frumkin, in:  
Jaarboek, 1976, Amsterdam, pp. 207-210

Levensbericht van

## **A. N. Frumkin**

(24 oktober 1895–27 mei 1976)

door **E. J. W. Verwey**

Met het overlijden van ons buitenlands lid A. N. Frumkin is een einde gekomen aan een lang leven van indrukwekkende wetenschappelijke produktiviteit. Hij behoorde tot de zeer groten van de fysische chemie van de afgelopen halve eeuw. Tot aan het eind van zijn leven (bijna 81 jaren tellend) is hij wetenschappelijk in hoge mate actief gebleven. Als een van de oudste leden van de Academie van Wetenschappen van de USSR vervulde hij een centrale positie in de wetenschap van zijn land.

Deze positie heeft hij verworven door de wijze waarop hij bijgedragen heeft tot de ontwikkeling van de fysische chemie van de grenslaagverschijnselen, vooral bij systemen waarbij één van de fasen een elektrolytoplossing is, waardoor ook de problematiek van de elektrochemische dubbellaag van het begin af in zijn onderzoeken betrokken werd. De daarbij verkregen resultaten hebben in belangrijke mate het fundament geboden voor latere ontwikkelingen in de colloidchemie en de elektrochemie.

Een neerslag van de eerste periode is te vinden in zijn beroemde overzichtsartikel in „Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften” van 1928. Het artikel bevatte niet alleen een uitstekende samenvatting van wat op dat ogenblik op het gebied van de fysische chemie van grenslaagverschijnselen tot ontwikkeling was gekomen (mede dank zij belangrijke bijdragen van Frumkin zelf), maar gaf ook een gedegen beschouwing over de thermodynamische grondslag voor deze verschijnselen. Ik herinner mij goed, welk een diepe indruk dit artikel op mij maakte. Ik had toen juist als afstudeerrichting de „drie hoofdvakken” gekozen, en was mij in het kader van de studie voor het hoofdvak elektrochemie (bij A. H. W. Aten Sr.) voor de problematiek van de elektrochemische dubbellaag gaan interesseren. Uit de zeer vele malen, dat ik dit artikel later geciteerd heb gezien, mag geconcludeerd worden, dat deze monografie jarenlang als bijbel gefungeerd heeft voor colloidchemici en elektrochemici, die zich in de problemen van de dubbellaag wilden verdiepen. Zoals ik later van H. R. Kruyt hoorde, verscheen Frumkin in deze tijd geregeld op congressen buiten Rusland, waar hij een grote indruk maakte zowel door zijn wetenschappelijke inbreng als door zijn fenomenale talenkennis (verteld werd dat hij zeven talen vloeiend sprak).

Deze internationale oriëntatie is stellig bevorderd door het feit, dat hij, na de middelbare school te Odessa, in 1912 zijn studie aanving in Straatsburg en in Bern, bij J. Thiele en V. Kohlschütter. Hij gradueerde in 1915 te Odessa en werd (1917) aldaar lid van de staf van Sakhanov. Hier legde hij de grondslag voor zijn latere activiteiten met een dissertatie (1919) over „Elektrocapillaire verschijnselen en elektrode potentialen”.

In 1922 vertrok Frumkin naar Moskou als medewerker van het Karpov Instituut voor fysische chemie. In 1928–29 bezocht hij de Universiteit van Wisconsin te Madison als gasthoogleraar in de colloidchemie. Na zijn terugkeer te Moskou werd hij adjunctdirecteur van het Karpov Instituut; in 1930 werd hij tevens hoogleraar aan de Universiteit van Moskou, afd. elektrochemie. In 1932 werd hij (toen 36 jaar oud) verkozen tot lid van de Academie van de USSR.

Terwijl dus rond 1930 zijn internationale faam als de grote autoriteit op het gebied van de elektrochemische dubbellaag gevestigd was en hij deze zijn gehele leven heeft kunnen handhaven door deze problematiek steeds meer uit te diepen, is het boeiend te zien, hoe Frumkin in de dertiger jaren zijn activiteitsgebied geleidelijk steeds meer heeft verbreed, door ook de verschijnselen die optreden bij ladings-transport door de dubbellaag, dus bij elektrochemische processen, in zijn onderzoek te betrekken. Een eerste aanwijzing was zijn bekende artikel uit 1933 in *Z. phys. chem.*: „Wasserstoffüberspannung und Struktur der Doppelschicht”.

In 1939 heb ik mijn kans gemist Frumkin persoonlijk te ontmoeten. Dat was bij gelegenheid van de „General Discussion” van de Faraday Society „which it had been intended to hold in the University of Cambridge in September, 1939”, waar wij beiden als „contributor” zouden optreden. Door het uitbreken van de oorlog is dit symposium over „The Electrical Double Layer” nimmer gehouden, en de discussie tot een schriftelijke beperkt gebleven. De titel van Frumkin’s bijdrage weerspiegelde de nieuwe fase van zijn wetenschappelijke activiteit, waarin hij de methoden van de colloidchemie met die van de elektrochemie integreert: „The study of the double layer at the Metal-Solution interface by electrokinetic and electrochemical methods”.

Zijn positie bij het Karpov Instituut behield hij tot 1946. In en na de tweede wereldoorlog werd hij meer en meer betrokken bij functies in het kader van de Academie van de USSR. Zijn groeiend wetenschappelijk gezag in een vak als elektrochemie, waarvan het belang voor technische ontwikkelingen duidelijk was, en zijn positie als Academicien, hebben hem waarschijnlijk veel moeilijkheden bespaard in verband met zijn Joodse afkomst. Na de oorlog waren aanvankelijk zijn internationale contacten minder intensief. Ook bereikte ons het bericht, dat hij benoemd was tot leider van een „college” (instituut van Hoger Onderwijs) in Mantsjoerije. Dat dit door zijn collega’s als een milde vorm van deportatie werd aangevoeld bleek duidelijk toen, enige tijd later, een van de Russische deelnemers aan een elektrochemisch congres, die mijn belangstelling voor Frumkin kende, mij stralend kwam vertellen: „Frumkin is terug” en er aan kon toevoegen dat er speciaal voor hem een Instituut voor Elektrochemie van de Academie werd gecreëerd. Van 1958 tot aan zijn dood was hij directeur van dit instituut. In deze periode zijn zijn internationale contacten weer toegenomen, zoals o.a. blijkt uit zijn lidmaatschap van het bestuur en het voorzitterschap (1965–1966) van de International Electrochemical Society.

Internationale erkenning vond Frumkin in het lidmaatschap van een tiental buitenlandse academies. Een groot deel van band 10 van *J. Electroanal. Chem.* (1965) was aan Frumkin opgedragen ter gelegenheid van zijn 70ste verjaardag. Een dikke band van hetzelfde tijdschrift (band 65, 1975) is geheel gevuld met bijdragen van collega’s (vooral colloidchemici en elektrochemici) uit de hele wereld (uit ons land een viertal, van Ketelaar, Lyklema, Overbeek en Sluyters) ter ere van

zijn 80ste verjaardag. De eerstgenoemde band bevat een literatuurlijst tot 1965. Deze omvat 242 publikaties, w.o. een aantal boekwerken en vele samenvattende artikelen. De latere band geeft een aanvullende lijst (1965–1975), die alleen al 112 publikaties vermeldt!

Ten slotte nog enkele opmerkingen, om althans enigszins een idee te geven van de inhoud van dit enorme wetenschappelijke oeuvre, waarbij ik mij moet beperken tot een keuze uit enkele onderwerpen uit Frumkin's brede arbeidsgebied.

Aanvankelijk heeft Frumkin zich dus vooral bezig gehouden met de evenwichtsverschijnselen aan grensvlakken. Daarbij concentreerde hij zijn onderzoeken in eerste instantie geheel op de grensvlakken tussen enerzijds kwik en anderzijds lucht in contact met allerlei oplossingen (meestal ook elektrolyt bevattend). Wat het grensvlak kwik/oplossing betreft heeft Frumkin het klassieke werk van Gouy over de elektrocapillaire curve op een veel breder plan gebracht. Deze curve wordt verkregen door de meting van de grensvlak-spanning kwik/oplossing als functie van een uitwendig aangelegde elektrische spanning. Uit de ligging van het maximum (dat de potentiaal indiceert, waarbij de lading van de elektrochemische dubbellaag door nul gaat: „ladingsnulpunt”) en uit de vorm van de curve kan men allerlei conclusies trekken over de ladingsverdeling aan het grensvlak en eventueel optredende adsorpties (door een positieve adsorptie wordt de grensvlakspanning verlaagd). Door een uitvoerige studie van de invloed van variaties in het elektrolytmilieu heeft Frumkin dit onderzoek van de elektrocapillair-curve doen uitgroeien tot een machtig hulpmiddel in de studie van de adsorptieverschijnselen aan het grensvlak metaal/elektrolytoplossing. Daarbij werden ook allerlei niet-waterige oplossingen in het onderzoek betrokken, of de invloed nagegaan van opgeloste moleculen, de invloed van de concentratie of de aard van het elektrolyt, enz.

Ten einde nog meer informatie te verkrijgen over de wijze waarop zich in het krachtenveld van de grenslaag de diverse moleculen (die van het oplosmiddel en eventueel toegevoegde) en de ionen in oplossing zich gedragen, heeft Frumkin na zijn overgang naar het Karpov Instituut ook het grensvlak oplossing/lucht op dezelfde uitvoerige wijze in zijn onderzoek betrokken. Het belangrijkste hulpmiddel was hierbij de studie van de (verandering van) de elektrische potentiaalsprong bij veranderende samenstelling van de vloeistof. Door deze studie, verricht met allerlei ingenieuze technieken, werd zeer veel bijgedragen tot onze kennis omtrent de oriëntatie van moleculen aan dit grensvlak (o.a. in monomoleculaire, door spreiding verkregen, lagen) en inzicht gegeven in de rol van intermoleculaire krachten op deze oriëntatie en de ladingsverdeling veroorzaakt door de aanwezige ionen. Samen met de inzichten verkregen bij het grensvlak kwik/oplossing heeft een en ander onze kennis omtrent de elektrochemische dubbellaag aanzienlijk verdiept. Deze kennis is ook voor de meer recente ontwikkeling van de colloidchemie van groot belang geweest. De in de colloidchemie veel gebruikte theorie van Stern voor de dubbellaag (waarbij een deel van de tegenionen in geadsorbeerde toestand wordt verondersteld) sluit nauw aan bij Frumkin's werk over de adsorptie van ionen, dat leidde tot de „toestandsvergelijking van Frumkin”, een soort Langmuir-isotherm gecorrigeerd voor de van der Waals-wisselwerking van deze ionen.

Een probleem, dat Frumkin voortdurend heeft geboeid is dat van de absolute potentiaal. De potentiaal in het binnenste van een fase (Galvani-potentiaal) is principieel niet te meten. Door combinatie van allerlei gegevens heeft Frumkin

toch getracht daarover op indirecte manier zoveel mogelijk te weten te komen. Een eenvoudig voorbeeld is de potentiaalsprong aan het grensvlak water/lucht, een grootheid die dus eveneens experimenteel ontoegankelijk is. In een lang overzichts-artikel (1956) discussieert hij alle aspecten van dit probleem, om ten slotte tot de conclusie te komen, dat we nog altijd zelfs het teken daarvan niet kennen! Wel lijkt het plausibel, dat de potentiaalsprong betrekkelijk klein is (hoogstens enkele tienden van Volts), een conclusie, die door nieuwere thermodynamische gegevens uit Utrechts onderzoek (de Ligny, Alfenaar en Nedermeyer-Denessen) wordt versterkt.

In aansluiting op de twee bovengenoemde systemen volgt een uitvoerige reeks van onderzoeken van de elektrochemische dubbellaag aan allerlei andere elektrode-materialen, zoals zilver, platina, kool (de beide laatste al of niet met belading van zuurstof en waterstof), andere platina-metalen, enz.

Dat de problematiek van de evenwichtsverschijnselen Frumkin tot op het eind van zijn leven intensief is blijven bezighouden blijkt uit een lange reeks van verhandelingen met vooral zijn medewerker B. B. Damaskin, waarin o.a. het effect van geadsorbeerde organische moleculen uitvoerig wordt bestudeerd.

De in de loop der jaren verkregen gedetailleerde kennis over de elektrochemische dubbellaag aan allerlei systemen bleek eerst recht van het allergrootste belang, toen Frumkin later ook begon met de fundamentele studie van de gecompliceerde verschijnselen bij de niet-evenwichtsverschijnselen aan het grensvlak metaal-elektrochemische reacties, die zich bij elektrochemische bereidingsprocessen, bij de elektrochemische metaal-afzetting, dus in het algemeen bij galvanotechnische processen, afspelen. Een voorbeeld is de al genoemde behandeling van het zo essentiële verschijnsel van de overspanning, waarbij Frumkin aansloot op de theorie van Stern en de uit de colloidchemie bekende elektrokinetische potentiaal. Een reeks van onderzoeken over de waterstofafscheiding en de overspanning aan kwik en allerlei platina-achtige metalen is samengevat in twee lange stukken in *Advances of Electrochemistry I en III*, ook twee typische voorbeelden van Frumkin's meesterschap in het schrijven van zulke overzichten. Uitvoerige studies werden ook gemaakt van de kwik-druppel-elektrode in allerlei oplossingen, o.a. voor de directe bepaling van de dubbellaag-capaciteit. Met zijn medewerker V. G. Levich verschenen verscheidene publikaties over de beweging van vaste en vloeibare metaaldeeltjes in elektrolyt-oplossingen (met en zonder elektrisch veld). Dit soort van onderzoeken leidde tot de ontwikkeling van een nieuwe experimentele techniek voor het bestuderen van elektrode reacties en de daarbij optredende tussen-produkten: de roterende schijf-elektrode (met ring).

Dit zijn slechts enkele aspecten van zijn veelzijdige en een breed terrein bestrijkende onderzoeken op het gebied van de elektrochemie. Van wat Frumkin heeft bijgedragen tot de kennis en het begrip van elektrochemische reacties op de basis van het atomaire mechanisme en de intermoleculaire krachten in de dubbellaag kan met recht gesteld worden, dat daarmee de fysisch-chemische grondslag is gelegd voor de moderne elektrochemie.