

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ СИЛЫ И ИХ ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРИРОДА ¹⁾.

Б. В. Ильин.

Сфера действия молекулярных сил чрезвычайно обширна и охватывает процессы как мертвой, так и живой (т.-е. высокоорганизованной) природы.

Нужно сейчас же сделать некоторые пояснения к самому термину «молекулярные силы». На основании целого ряда общеизвестных работ, «молекула» не представляется по современным воззрениям такой изолированной, обособленной системой, какой она была в старой физике.

Мы знаем на основании чисто опытного материала (рентгеновский анализ), что твердый кристалл поваренной соли состоит не из молекул NaCl , а из заряженных атомов Na^+ и Cl^- (рис. 1). Когда речь идет о силах, определяющих твердость твердого тела и препятствующих его разрыву, то современная физика видит их не во взаимодействиях нейтральных молекул между собой, а в притяжениях между заряженными элементами кристаллической решетки (атомами, электронами) ²⁾.

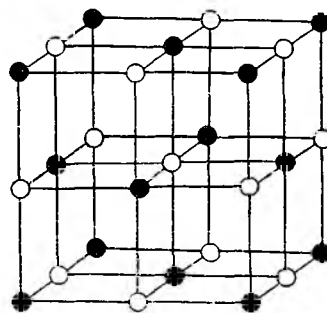


Рис. 1.

Мы знаем, что в растворах (на основании явлений электропроводности) конечными основными элементами являются не молекулы, а заряженные атомы (ионы) ³⁾. Поэтому, когда мы говорим о «молеку-

¹⁾ Настоящая статья является кратким извлечением из подготовленной к печати книги автора под тем же названием. В виду того, что область явлений, в которых сказывается действие молекулярных сил, чрезвычайно обширна, мы по необходимости должны сузить нашу тему и будем касаться в дальнейшем вопросов, так или иначе связанных с нашими собственными исследованиями в этой области.

²⁾ См., например, М. Борн. Строение материи. Москва 1922. M. Born. Atomtheorie des festen Zustandes. Berlin 1923.

³⁾ Работами Гоша, Дебая, Гюккеля и других выдвигается представление о том, что молекулы в растворах диссоциированы не частично, как это должно

лярных силах», то правильнее под этим термином понимать не «силы взаимодействия между молекулами», а силы, действующие в пространстве, занятом веществом, и имеющие источником своего происхождения это вещество ¹⁾).

Следует, однако, сказать, что в целом ряде случаев (силы Ван-дер-Ваальса, адсорбция) взаимодействуют друг с другом молекулы, как таковые, и тогда можно с электрической точки зрения рассматривать их как диполи, квадруполь и пр. Мы в наших исследованиях по молекулярной физике как раз изучаем молекулярные поля последнего типа, так что в этом случае можем пользоваться и старым содержанием понятия «молекулярных сил», как «сил взаимодействия между молекулами».

Молекулярная физика на протяжении последних двух десятилетий совершила большой, богатый успехами путь. Следует считать одним из важных моментов этого пути установление тесной связи, с одной стороны, с электронной теорией, с другой — с физической химией и с наукой о коллоидах (коллоидологией).

Стремление свести все силы природы к электрическим нашло живейший отклик среди ученых, разрабатывающих вопросы молекулярной физики, и привело на первый взгляд к невероятным, но оказавшимся в дальнейшем правильными результатам. Электрификация сил природы подводит стройный теоретический базис под здание тех богатых экспериментальных успехов, свидетелями которых мы являемся.

Эти теоретические основы позволяют постепенно вносить строгую систематичность в тот очень часто сырой, неразработанный, далекий от теоретической ясности материал, который мы имеем в явлениях молекулярной физики, физической химии и особенно коллоидологии ²⁾.

быть по теории электролитической диссоциации Аррениуса, а нацело Дебай вместо степени диссоциации вводит представление о степени связанности ионов в проводящем растворе. Вводя аналогичное представление о степени связанности ионов благодаря их орбитальным движениям, моему сотруднику В. К. Семенченко удалось получить теоретическое уравнение кривой аномальной электропроводности, как известно, совершенно не подчиняющейся закону разведения Оствальда. [Семенченко. ZS. Phys. Ch. 122, 128 (1924)].

¹⁾ Изложение вопроса о структуре твердого тела можно найти: У. Х. Брагг и У. Л. Брагг. Рентгеновские лучи и строение кристаллов (перевод проф. Г. В. Вульфа).

²⁾ Я не буду останавливаться на исследованиях по молекулярному полю в твердых телах, так как работы Борна, Маделунга, Ланде и др. по этому вопросу достаточно хорошо известны и они излагались на страницах „Успехов Физических Наук“. Считаю нужным прибавить, что в последнее время моим сотрудникам В. В. Тарасову, К. А. Путилову и Ю. В. Ходакову, пользуясь выражением Борна для аттракционного потенциала и тем естественным предположением, что точка плавления твердого кристалла отвечает моменту, когда кривая аттракционного потенциала в зависимости от расстояния переходит через максимум, удалось установить целый ряд интересных соотношений между различными константами агрегатных состояний. См. Ж. Р. Ф. О. 1925 и др.

I.

Дебаю принадлежит ряд работ по электрификации молекулярного поля. Я остановлюсь на его интересных исследованиях об электрической природе сил сцепления в газах и сил поверхностного натяжения чистых жидкостей ¹⁾.

Предположим, что молекула состоит из положительного и отрицательного зарядов, находящихся на неизменном расстоянии (твердый, жесткий диполь, рис. 2). Вследствие беспорядочного теплового движения молекулы ориентированы равномерно по всем направлениям;

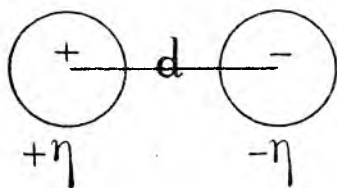


Рис. 2.

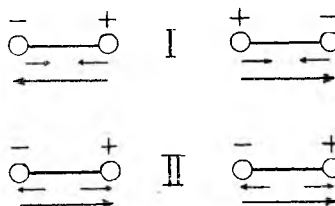


Рис. 3.

поэтому жесткий диполь в поле других жестких диполей в среднем не испытывает никакого притяжения. Совсем иначе обстоит дело, если мы молекулу-диполь рассматриваем как не вполне жесткую систему. Тогда одна молекула в электрическом поле E другой получает электрический момент, пропорциональный E . Между обоими молекулами возникает взаимодействие, являющееся ничем иным, как Ван-дер-Ваальсовым притяжением. Дебай показывает, что в каком бы положении по отношению друг к другу эти взаимодействующие диполи ни стояли, они притягиваются (рис. 3). Если диполи в положении I, то основное взаимодействие (если бы диполи были жесткими) — отталкивание. Но так как диполи не жесткие, то под действием силы поля E на нежестко связанные (подвижные) заряды в диполях, эти заряды так смещаются, что их взаимное расстояние, а следовательно, и электрические моменты уменьшаются. Это уменьшает отталкивание, другими словами, на основное действие (отталкивание) накладывается добавочное притяжение. Если диполи находятся в положении II, то основное действие между ними — притяжение. Сила поля смещает заряды в диполях так, что электрические моменты увеличиваются. От этого притяжение делается еще больше: на основное действие (притяжение) накладывается добавочное — опять притяжение. Всякое положение диполей может быть сведено к рассмотренным двум, а потому, когда при беспорядочном распределении диполей в газе основное действие исчезает, добавочное действие, будучи всегда

¹⁾ Phys. ZS. 1921 и др.

односторонним (притяжение) остается при всевозможных ориентировках диполей. Это добавочное притяжение и является Ван-дер-Ваальсовым сцеплением. Потенциальная энергия молекулы внутри газа, состоящего из таких нежестких диполей, пропорциональна E^2 .

Если θ — электрический момент инерции, то

$$\theta = \eta \cdot s^2,$$

где η — величина каждого из двух зарядов молекулы-диполя, а s — отрезок, величина которого характеризует взаимные расстояния электрических зарядов. Поэтому внутренняя потенциальная энергия газа равна

$$\frac{6\pi}{5} \frac{\alpha\theta^2}{d^5} \cdot N^2,$$

где d — поперечник молекулы, N — число молекул в 1 граммолекуле, α — коэффициент поляризации.

Аттракционная константа « a » в уравнении Ван-дер-Ваальса

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right) (v - b) = RT$$

и представляет собою внутреннюю потенциальную энергию газа. Поэтому

$$a = \frac{6\pi}{5} \frac{\alpha\theta^2}{d^5} \cdot N^2.$$

Подсчет на основании этой формулы для целого ряда газов дал Дебаю для θ величины порядка от $3 \cdot 10^{-26}$ до $60 \cdot 10^{-26}$, т.-е. вполне приемлемые значения. Интересно указать здесь на полемику между Дебаем и Кэзом, который указывает на большую вероятность квадрупольной модели для молекулы некоторых газов, чем дипольной¹⁾.

Дебай простым и остроумным способом связывает рассмотренную теорию сил сцепления Ван-дер-Ваальса с электрической теорией поверхностного натяжения. Если притяжение между молекулами определяется поляризацией молекулы (нежесткого диполя) в электрическом поле E других молекул, то поверхностное натяжение, происходящее оттого, что на поверхности жидкости имеется поверхностный слой молекул, у которого только с одной стороны (внутренней) расположены притягивающиеся молекулы жидкости, определяется ходом квадрата электрической силы E^2 при переходе из внутренних слоев жидкости

¹⁾ Вопрос этот является важным. Автором ведется сейчас работа о влиянии температуры T на диэлектрическую постоянную газов (о влиянии T на величину электрического момента), что теперь можно проделать с гораздо большей точностью, чем раньше, благодаря употреблению катодных ламп.

на поверхность. Общая потенциальная энергия жидкости, обладающей свободной поверхностью S , складывается из двух частей: первая — объемная потенциальная энергия, равная как и для газа

$$\frac{6\pi}{5} \frac{ah^2}{d^5} \cdot n^2 \cdot V,$$

где V — объем; вторая часть — поверхностная потенциальная энергия равна

$$\frac{3\pi}{8} \frac{ah^2}{d^4} n^2 \cdot S.$$

Коэффициент при величине поверхности и есть поверхностное натяжение жидкости « σ ». Итак

$$\sigma = \frac{3\pi}{8} a \cdot \frac{h^2}{d^4} \cdot n^2.$$

Из отношения

$$\frac{\sigma}{a} = \frac{5}{16} d \left(\frac{n}{N} \right)^2$$

можно вычислить σ . Вычисленные σ для разных жидкостей имеют тот же ход, что и наблюдаемые экспериментально, но оказываются несколько меньше наблюдаемых.

II.

Как видно из предшествующего, на молекулу в электрическом поле можно смотреть как на электрический поляризационный диполь, обладающий определенным электрическим моментом $\tau = d \cdot \eta$, где η — величина положительного и отрицательного зарядов, из которых состоит этот диполь, а d — расстояние между ними ¹⁾.

С другой стороны, раз силы, удерживающие атомы и молекулы кристалла на их определенных местах и сообщающие кристаллу его

¹⁾ Разумеется, взгляд на молекулу, как на электрический диполь, является только первым, иногда очень грубым приближением, так как в этом случае мы в выражении для потенциальной энергии $u = \frac{A}{r} + \frac{B}{r^2} + \dots$ отбрасываем члены с высшими степенями r , что не всегда законно. Поэтому в нашей электрической теории адсорбции мы пользуемся образом электрического диполя очень осторожно, для наглядности получаемых соотношений, но в большинстве случаев теория дается в более общих терминах „электрической энергии“ (объемной и поверхностной). Нетрудно видеть, что такая модель молекулы несколько не противоречит Боровской модели, давая только схематическое упрощение последней, позволяющее вести математическую обработку проблемы, когда она в рамках динамической проблемы невозможна. На той же точке зрения стоит и Борн.

твердость, как показал Борн, электрического происхождения, то в пространстве, занятом материей, имеется поле электрических сил, распространяющееся и на пространство вблизи поверхности твердого (и даже жидкого) тела. Разумеется, это электрическое поле с удалением от поверхности убывает по своей интенсивности. Напряжение

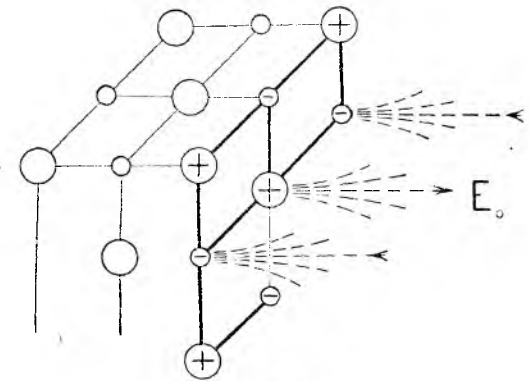


Рис. 4.

электрического поля E есть убывающая функция расстояния от поверхности r (см. рис. 4).

Таким образом поверхность тела обладает электрической поверхностной энергией, имеющей классическое выражение:

$$u = S \int_0^{\infty} \frac{\epsilon E^2}{8\pi} dr,$$

где E — напряжение электрического поля, ϵ — диэлектрическая постоянная окружающего газа, S — величина поверхности.

Ясно, что молекула-диполь, попадая в электрическое поле у поверхности тела, ориентируется на притяжение и притягивается. Это явление носит название газовой адсорбции, если твердое тело (уголь, слюда, стекло и др.) притягивает молекулы газа.

Если же твердое тело (порошок угля, кварца, песок) притягивает молекулы жидкости, то мы имеем дело с новым явлением — смачиванием порошков жидкостью, но по природе действующих сил аттракция определяется тем же электрическим напряжением E у поверхности твердого тела.

Наконец, возможен и такой случай, когда мы имеем дело с полем электрических сил на поверхности раствора активного в отношении поверхностного натяжения вещества. Введение ничтожных количеств, например, масляной кислоты в воду резко понижает поверхностное натяжение воды, сводя его от максимального значения, отвечающего поверхностному натяжению чистой воды $73 \frac{\text{эрг}}{\text{см}^2}$, до поверхностного натяжения самой масляной кислоты $27 \frac{\text{эрг}}{\text{см}^2}$. По Гибсу это явление объясняется уплотнением масляной кислоты на поверхности раствора (адсорбцией) и поэтому оно носит название Гибсовской адсорбции.

По нашим представлениям все эти явления — адсорбция газов, смачивание, понижение поверхностного натяжения активными веще-

ствами - суть явления одного порядка и объясняются аттракцией молекул-диполей в электрическом поле поверхности ¹⁾.

Изучение поверхностного аттракционного поля имеет и тот специальный интерес по сравнению с исследованием внутреннего аттракционного поля, что благодаря относительной слабости поверхностного поля не так резко сказывается экранирующее действие первого притянутого (адсорбированного) слоя молекул и поэтому в явлениях адсорбции мы имеем случай, удобный для изучения изменения интенсивности молекулярных сил с расстоянием и вообще топографии молекулярного поля.

То, что адсорбционные (поверхностные) связи малы по сравнению, например, со связями химическими (внутреннее аттракционное поле), следует из сопоставления теплот адсорбции и тепловых эффектов химических реакций. Эти тепловые эффекты эквивалентны соответственно адсорбционным и «химическим» потенциалам, т. е. в конечном счете определяют интенсивность соответствующего аттракционного поля. Известно, что тепловые эффекты химических реакций достигают сотен тысяч калорий на граммомолекулу, между тем как теплоты адсорбции имеют порядок величины только нескольких тысяч калорий на граммомолекулу.

Для сильного аттракционного поля первый ряд притянутых молекул вбирает в себя все аттракционные связи притягивающей поверхности, так что на долю позади стоящих молекул этих связей не остается. Поле притягивающей поверхности экранируется первым слоем притянутых молекул. В виде грубой аналогии можно представить заряженный отрицательно диэлектрик, в поверхности которого притягиваются положительные ионы. Тогда первый слой притянутых положительных ионов нейтрализует действие отрицательного поля диэлектрика и позади стоящие ионы уже не испытывают притяжения. Поле аттракции отрицательной поверхностью диэлектрика нейтрализовано; поле экранировано первым слоем.

Если напряжение поля на поверхности диэлектрика невелико, то тепловое движение расстраивает ряды первого слоя притянутых ионов, и некоторые из них, приобретая значительную скорость, порывают связь с поверхностью. В первом слое получают прорывы, через которые просачиваются освободившиеся силовые линии поверхности диэлектрика и захватывают ионы, стоящие позади первого слоя. Чем слабее поле поверхности и выше температура, тем легче тепловому движению расстроить ряды первого слоя и освободи-

¹⁾ Б. Ильин. „Неспецифичность адсорбции и поглощающая способность для некоторых газопоглотителей“. Журн. прикладн. физики, 2, вып. 3—4, стр. 251

диль связи для позади стоящих ионов. Для этого необходимо, очевидно, чтобы

$$u_0 < \frac{mv^2}{2},$$

где u_0 — аттракционный потенциал, а $\frac{mv^2}{2}$ — кинетическая энергия «отрывающегося» иона. Ясно, что чем слабее аттракционное (в частности адсорбционное) поле и чем выше температура, тем больше толщина слоя r_0 , в котором находятся ионы или молекулы, еще испытывающие на себе действие внешнего поверхностного поля. Для сильного же аттракционного поля и для низкой температуры уже первый слой притянутых поверхностью ионов или молекул берет на себя все связи и таким образом толщина слоя может быть равной поперечнику иона или молекулы (10^{-8} см).

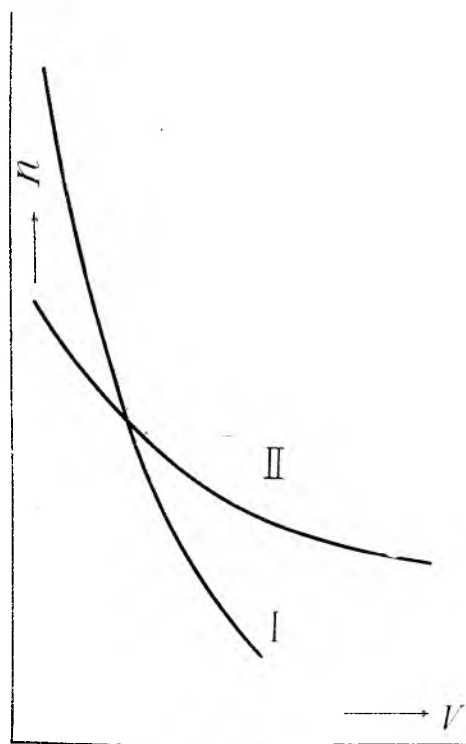


Рис. 5.

Даваемое здесь объяснение показывает, в каком смысле следует понимать парадоксальное на первый взгляд утверждение, что для сильного поля толщина слоя r_0 меньше, чем r_0 для слабого поля. Кроме того ясно, что когда мы говорим: «интенсивность сильного поля спадает с расстоянием r от аттрагирующей поверхности быстрее, чем интенсивность слабого поля», мы имеем в виду интенсивность «нагруженного» поля, т.-е. поля, в котором уже находятся притянутые ионы или молекулы.

Для такого загруженного поля кривая падения плотности с расстоянием для адсорбции (кривая II, рис. 5) идет менее круто, чем, например, для случаев внутреннего аттракционного поля, рассматриваемых Борном (кривая I). Борн, изучая молекулярное поле твердых кристаллов, может ограничиваться на основании вышесказанных соображений только взаимодействием соседних элементов кристаллической решетки.

Для такого загруженного поля кривая падения плотности с расстоянием для адсорбции (кривая II, рис. 5) идет менее круто, чем, например, для случаев внутреннего аттракционного поля, рассматриваемых Борном (кривая I). Борн, изучая молекулярное поле твердых кристаллов, может ограничиваться на основании вышесказанных соображений только взаимодействием соседних элементов кристаллической решетки.

Для такого загруженного поля кривая падения плотности с расстоянием для адсорбции (кривая II, рис. 5) идет менее круто, чем, например, для случаев внутреннего аттракционного поля, рассматриваемых Борном (кривая I). Борн, изучая молекулярное поле твердых кристаллов, может ограничиваться на основании вышесказанных соображений только взаимодействием соседних элементов кристаллической решетки.

III.

Данные выше представления об электрической природе молекулярных сил позволяют получить прежде всего фундаментальные

уравнения аттракционного поля поверхности для случая адсорбции газов и распространить приложение их и на все смежные явления. Такое распространение определенных теоретических представлений, полученных для какой-нибудь области явлений, на другую область имеет помимо общей теоретической ценности еще и то очень важное значение, что позволяет в этой новой области явлений использовать для теоретических подсчетов те величины, которые в первой области были экспериментально неопределимы.

Если поверхность твердого тела в пустоте обладает поверхностной энергией

$$u_1 = S \int_0^{r_0} \frac{E_0^2}{8\pi} dr,$$

то при погружении тела в газ с диэлектрической постоянной ϵ (при адсорбции) поверхностная энергия уменьшится и приобретет новую величину

$$u_2 = S \int_0^{r_0} \frac{\epsilon E^2}{8\pi} dr.$$

Потеря в потенциальной поверхностной энергии тела при погружении его в газ $u_1 - u_2$ происходит потому, что газ притягивается. При адсорбции внутренними силами затрачивается работа, которую нужно компенсировать при обратном процессе — освобождении поверхности от газа. Тогда уже нужно было бы затратить работу внешних сил, работу для отрыва молекул от поверхности адсорбента. Эта работа аналогична скрытой теплоте сублимации или испарения. Как при конденсации пара выделяется теплота испарения, эквивалентная работе аттракционных сил, так и при адсорбции газа выделяется теплота адсорбции, эквивалентная работе сил адсорбционных.

Во избежание недоразумений следует заметить, что система твердое тело/газ до адсорбции газа имеет большую потенциальную энергию, чем после адсорбции, так что работа, совершаемая силами аттракции для притяжения молекул при адсорбции, дает не плюс для энергии системы адсорбент/газ, а минус, так как работа эта совершается не внешними по отношению к этой системе силами, а ее собственными внутренними силами. По закону сохранения энергии этот минус, эта потеря энергии, обусловленная работой внутренних сил самой системы, должна компенсироваться появлением энергии во вне. Этой компенсацией и является выделяющееся при адсорбции тепло.

Поэтому мы можем написать:

$$Q = u_1 - u_2$$

или

$$Q = fr,$$

где f — сила, действующая на одну граммоллекулу газа, а r — путь, на протяжении которого работает сила f при адсорбции ¹⁾.

Развернем первое соотношение.

$$\begin{aligned} Q = u_1 - u_2 &= S \int_0^{r_0} \frac{E_0^2}{8\pi} dr - S \int_0^{r_0} \frac{\varepsilon E^2}{8\pi} dr = \\ &= S \int_0^{r_0} \frac{E_0^2}{8\pi} dr - S \int_0^{r_0} \frac{E_0^2}{\varepsilon \cdot 8\pi} dr = S \int_0^{r_0} \frac{E_0^2}{8\pi} \left(1 - \frac{1}{\varepsilon}\right) dr. \end{aligned}$$

Можно показать путем преобразования подынтегрального выражения, что если Q — теплота адсорбции одной граммоллекулы газа, то

$$Q = \frac{E_0^2}{8\pi} \frac{\varepsilon_0 - 1}{\varepsilon \cdot N_0},$$

где N_0 — число граммоллекул газа в 1 см^3 при 0°C и 76 см Hg , ε_0 — значение диэлектрической постоянной газа при 0°C и 76 см Hg , а ε — значение диэлектрической постоянной в адсорбционном слое. Очевидно, что к тому же результату мы должны придти, если исходить из второго соотношения. Мы все-таки этот подсчет приводим, так как он дает некоторые новые конкретные представления.

Теплота адсорбции Q экспериментально получается таким образом, что количество тепла в калориях, получившееся при адсорбции, делится на число граммоллекул газа, адсорбировавшегося при выделении этого тепла. Поэтому эмпирически даваемая Q есть среднее из последовательного ряда теплот, выделяющихся при поглощении последовательных порций газа:

$$Q = \frac{S \int_0^{r_0} f r n dr}{S \int_0^{r_0} n dr} = \frac{1}{2} f r_0,$$

где r_0 — толщина слоя, а n — концентрация в слое на расстоянии r .

Теперь остается только вычислить силу f . Если молекула адсорбируемого газа в первом приближении — электрический диполь с моментом $\tau = d \cdot r_1'$, то сила, действующая на эту молекулу

$$F = \frac{e_1 \nu'}{r^2} - \frac{e_1 r_1'}{(r + d)^2} = \frac{e_1 \nu \tau}{r^2 + 1},$$

¹⁾ Из работ автора: Adsorption-Forces and their electrical Nature. Phil. Mag. 48, 193 (1924); Молекулярно-кинетическая теория адсорбции, процессов поглощения и коагуляции коллоидов. Ж.Р.Ф.Х.О. 56, вып. I (1923); Adsorptionsaktivität und Oberflächenenergie der festen Körper. ZS. f. Phys. Ch. 116, Heft 3/6. S. 431 (1925); Elektrische Theorie der Adsorption. ZS. f. Physik 33, S. 435 (1925); The electrical Moment of the adsorbed Molecule and the superficial Energy of the Adsorbent. Phil. Mag. 50. 1144 (1925).

где $\frac{e_1}{r^2} = E_0$ — напряжение электрического поля адсорбента в пустоте, r — расстояние молекулы от поверхности адсорбента.

Так как F — сила, действующая на одну молекулу то f — сила, действующая на граммоллекулу, будет:

$$f = F \cdot N_A = \frac{e_1 \gamma \tau}{r^2 + 1} \cdot N_A,$$

где N_A — число Авогадро.

Остается вычислить величину электрического момента $\tau = d \cdot r_1'$.

Если интенсивность поля между обкладками конденсатора в пустоте равна E_0 , то, вводя между ними газы, мы заставим молекулы-диполи расположиться в направлении поля, но так, что их положительные концы обращены к отрицательно заряженной обкладке конденсатора, а отрицательные — обратно. Такое расположение молекул уменьшает свободные заряды на обкладках, и поэтому напряжение электрического поля в конденсаторе с газом E меньше и равно

$$E = E_0 - 4\pi \sigma',$$

где $\sigma' = N_L d r_1' = N_L \cdot \tau$ и N_L — число Лошмидта.

С другой стороны, $E = \frac{E_0}{\epsilon}$.

Отсюда

$$\tau = \frac{E_0}{4\pi N_L} \cdot \frac{\epsilon_0 - 1}{\epsilon}.$$

Подставляя это значение τ в выражение для силы f , получим

$$f = \frac{\gamma}{\epsilon \cdot r_0} \frac{E_0^2}{4\pi} (\epsilon_0 - 1) N_0.$$

А следовательно

$$Q = \frac{1}{2} f r_0 = \gamma \cdot \frac{E_0^2}{8\pi} \frac{\epsilon_0 - 1}{\epsilon \cdot N_0}.$$

т.е. прежнее выражение для Q , но только с множителем γ .

Приведенное выше уравнение

$$Q = \frac{E_0^2}{8\pi} \frac{\epsilon_0 - 1}{\epsilon \cdot N_0}$$

можно назвать первым фундаментальным уравнением адсорбции.

Пользуясь им, можно вычислить величину электрического момента адсорбированной молекулы

$$\tau = \frac{E_0}{4\pi N_L} \frac{\epsilon_0 - 1}{\epsilon},$$

так как E_0 определяется из первого фундаментального уравнения адсорбции по теплоте адсорбции Q . Приводимая ниже таблица показывает, что полученные мною значения для $\tau = d \cdot \eta'$ из адсорбции совпадают со значениями для τ , полученными различными авторами из других данных. Из этого совпадения ясно, что, если взгляд на молекулу как на систему из положительных и отрицательных зарядов, поляризующуюся в электрический диполь в молекулярном поле, является, может быть, только грубым приближением, но, несмотря на это, такое „грубое“ приближение позволяет объединить между собою перечисляемые здесь явления, так как и количественно величина электрического момента τ во всех случаях получается одного порядка и притом вполне допустимого физически ($d < 10^{-8}$ см).

ТАБЛИЦА.

Электрический момент τ и $d = \frac{\tau}{\eta}$ из различных данных.

| | Резерфорд и Мак Кленг (из поглощения X-лучей в газах) 1900. | Рейнгаум. (Внутреннее трение газов) 1903. | Дебай (Зависимость диэлектрич. постоянной от температуры) 1912. | М. Пона (то же) 1919. | Б. Ильин (из адсорбции) 1925. |
|---------------------------------------|-------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Электрич. момент $\tau \cdot 10^{19}$ | — | — | 3,4 (CH ₃ OH) 11,8 (C ₂ H ₅ OC ₂ H ₅) | 3 (CO ₂) 15,3 (NH ₃) 18,7 (H ₂ O) | 4—20 (на угле) 3—15 (на слюде) |
| $d \cdot 10^9$ см | 1,1 (CO ₂ и др.) | 0,39 (H ₂) 1,1 (CO ₂) 1,2 (C ₂ H ₄) | 1,1 | 0,6 (CO ₂) 3,3 (NH ₃) 4,0 (H ₂ O) | 0,9 (H ₂ на угле) 3,2 (CO ₂ на угле) 4,4 (C ₂ H ₄ на угле) |

Второе фундаментальное уравнение адсорбции дает выражение для количества адсорбированного газа (для адсорбционной емкости).

Газ над адсорбирующей поверхностью располагается, подобно воздуху земной атмосферы, над поверхностью земли. Как известно, плотность воздуха наибольшая у поверхности земли и постепенно убывает с расстоянием от поверхности. Точно так же и адсорбируемый газ резко уплотняется на адсорбирующей поверхности, сосредотачиваясь в тонком слое молекулярных размеров. Количество адсорбированного газа (адсорбционная емкость) A выражается поэтому так

$$A = S \int_0^{r_0} n - n_0 dr,$$

где S — величина адсорбирующей поверхности, r_0 — толщина адсорбционной пленки и n — плотность газа, убывающая с расстоянием от поверхности. Отсюда и можно получить для низких температур

$$A = S r_0 n_0 e^{\frac{Q}{RT}}$$

и для высоких температур

$$A = S r_0 n_0 \frac{RT}{Q + RT} \left(e^{\frac{Q + RT}{RT}} - 1 \right),$$

т.е. второе фундаментальное уравнение адсорбции. Оно позволяет определить толщину адсорбционного слоя r_0 , которая оказывается порядка 10^{-8} до 10^{-7} см. Оно же совместно с первым фундаментальным уравнением адсорбции дает возможность найти величину поверхностной энергии (поверхностного натяжения) твердого тела в пустоте.

Действительно, плотность поверхностной энергии твердого тела в пустоте

$$\frac{u_0}{S} = \frac{E_0^2}{8\pi} \cdot r_0$$

поэтому для низких температур

$$\frac{u_0}{S} = \frac{A}{S} \frac{Q \cdot N_0}{\varepsilon_0 - 1} \frac{1}{n_0} e^{-\frac{Q}{RT}}.$$

Эта формула дает для $\frac{u_0}{S}$ угля величину порядка $1000 \frac{\text{эрг}}{\text{см}^2}$, а для

слюды $\frac{u_0}{S} \approx 700 \frac{\text{эрг}}{\text{см}^2}$.

IV.

Мы показали, что теплота адсорбции Q эквивалентна разности поверхностных энергий адсорбента в пустоте и в газе

$$Q = u_1 - u_2.$$

Так как энергия поверхности твердого тела или жидкости определяет собою поверхностное натяжение, то в первом приближении $\frac{u_1 - u_2}{S}$ можно заменить через разность поверхностных натяжений $\sigma_1 - \sigma_2$, где σ_1 — поверхностное натяжение для поверхностного слоя без адсорбированного вещества, а σ_2 — поверхностное натяжение с адсорбированным веществом.

Так как газовая адсорбция аналогична адсорбции Гибса, т.е. уплотнению активного вещества на поверхности растворов, активных

в смысле поверхностного натяжения, то является вполне естественным и законным как перенесение законов газовой адсорбции на явления Гибс-эффекта, так и обратно применение уравнения Гибса, основного соотношения для поверхностно-активных растворов, к газовой адсорбции.

Гибс термодинамически показал, что уменьшение поверхностного натяжения активного раствора обусловливается переходом активного вещества на поверхность, и вывел следующее соотношение, связывающее уменьшение поверхностного напряжения $-\frac{\partial\sigma}{\partial c}$ с уплотнением на поверхности растворенного активного вещества:

$$-\frac{\partial\sigma}{\partial c} = \frac{1}{c} RT\Gamma.$$

С другой стороны, если, по Лэнгмюру, взять его уравнение изотермы адсорбции, т.е. соотношение, связывающее количество адсорбированного вещества Γ с давлением или концентрацией c ,

$$\Gamma = \frac{\Gamma_{\infty} \cdot c}{c + a},$$

подставить в уравнение Гибса и проинтегрировать последнее, то получим уже не дифференциальное, а конечное соотношение между σ и c .

$$\sigma(0) - \sigma(c) = b \log_{10} (ac + 1).$$

Это соотношение показывает, как меняется поверхностное натяжение раствора с увеличением концентрации растворенного активного вещества.

Удивительно то, что это уравнение было найдено чисто эмпирически Шишковским; оно носит его имя.

Из трех уравнений (Гибса, Лэнгмюра и Шишковского) только два независимы, третье является следствием двух первых. Если так, то константы уравнения Шишковского b и a могут быть выражены через константы уравнений Гибса и Лэнгмюра.

Действительно, дифференцируя уравнение Шишковского

$$-\frac{\partial\sigma}{\partial c} = \frac{b \cdot a \cdot 0,434}{ac + 1}$$

и подставляя вместо $-\frac{\partial\sigma}{\partial c}$ из уравнения Гибса $\frac{1}{c} RT\Gamma$, получим

$$\Gamma = \frac{0,434 \frac{b}{RT} \cdot c}{c + \frac{1}{a}},$$

т.-е. уравнение изотермы Лэнгмюра. Сравнивая константы этого уравнения с константами ранее написанного уравнения изотермы Лэнгмюра, получим

$$\Gamma_{\infty} = 0,434 \frac{b}{RT} \text{ и } \alpha = \frac{1}{a}.$$

Последние соотношения и были использованы Лэнгмюром для вычисления количества адсорбированных молекул Γ_{∞} жирных кислот при явлениях понижения поверхностного натяжения водных растворов этих кислот, так как в этом случае можно было определить b из экспериментального хода изменения σ с концентрацией c и нельзя было опытным путем найти Γ .

Лэнгмюр получил таким образом тот интересный результат, что кислоты жирного ряда при их растворении в воде для предельной концентрации растворения располагаются на поверхности раствора тонким слоем, при чем если принять, что концентрация жирной кислоты в поверхностном слое равна плотности чистой жирной кислоты, то вычисленная в этом предположении толщина слоя оказывается мономолекулярной (10^{-8} см).

Мною¹⁾ высказано положение, что на основе уравнения Гибса можно связать между собою явления адсорбции и поверхностного натяжения на границе раздела любых соприкасающихся фаз: газ и твердое тело (газовая адсорбция), газ и раствор (поверхностное натяжение активных растворов, поверхностное натяжение на границе ртуть и пары бензола, спирта), твердое тело и раствор.

Были выяснены²⁾, кроме того, условия необходимые и достаточные для того, чтобы данное вещество обладало активностью, т.-е. неравномерно (по уравнению Гибса) распределялось между поверхностью и объемом. Необходимым условием того, чтобы растворенное вещество сильно меняло поверхностное натяжение, является значительная разница поверхностного натяжения этого вещества от поверхностного натяжения растворителя, а значит и соответственно большая разница в диэлектрических постоянных. Это — условие необходимое, но не достаточное.

Второе условие: растворенное вещество должно иметь поверхностное натяжение меньше поверхностного натяжения растворителя, так как только при этом условии, например, молекулы масляной кислоты уже при малых концентрациях в избытке переходят на поверхность и

¹⁾ В. Илин. Adsorption u. Oberflächenenergie an der Trennungsgrenze verschiedener Phasen. Phys. ZS. 26, 497 (1925).

²⁾ Б. Ильин. Неспецифичность адсорбции. Журнал Прикладн. Физики, 2, вып. 3—4, стр. 251 (1925).

тем самым уменьшают поверхностное натяжение раствора. Экспериментальный материал, полученный моим сотрудником П. А. Ребиндером¹⁾, вполне подтверждает эти соображения.

Выдвинутое мною обобщение — распространение уравнений Гибса, Лэнгмюра и Шишковского на все случаи поверхностных явлений на границе раздела любых соприкасающихся фаз — приводит к довольно существенным и интересным результатам в частном случае газовой адсорбции.

Если к работам Лэнгмюра присоединить исследования Айриделя (Iredale), показавшие, что уравнения Гибса и Шишковского вполне удовлетворительно выражают понижение поверхностного натяжения на границе ртуть-пар, то станет ясным, что эти уравнения одинаково хорошо приложимы к понижению поверхностного натяжения как на границе раствор-газ, так и на границе жидкость-пар, т. е. является совершенно безразличным, откуда поступает в пограничный слой активное вещество, — из жидкой фазы (для случая раствор-газ) или из газообразной фазы (для случая жидкость-пар). Этот результат делает вполне естественным и неизбежным даваемое мною дальнейшее расширение применения уравнений Гибса и Шишковского на явления изменения поверхностного натяжения на границе твердое тело-газ при адсорбции газов.

Как было уже показано, в этом случае разность поверхностных натяжений адсорбента в пустоте и в газе при давлении c

$$\sigma(0) - \sigma(c) = \frac{Q}{S_1},$$

где Q — теплота адсорбции на 1 г угля, имеющем поверхность S_1 .

И следовательно

$$\frac{Q}{S} = b \log_{10} (ac + 1).$$

Приводимые здесь рис. 6 и 7, на которых сплошные линии являются теоретическими кривыми, а точки — опытными точками, показывают хорошие совпадения с опытом для адсорбции газов и паров.

Более того, константы уравнения b и a могут быть сравнены на основании данных выше соотношений с Γ_{∞} и α , получаемыми из адсорбционных изотерм. Это сравнение подтверждает теорию. В отличие от случая, разобранный Лэнгмюром, здесь как b и a , так и Γ_{∞} и α могут быть вычислены независимо друг от друга, и совпадение этих данных есть лучшее доказательство справедливости сделанных нами обобщений. Позволю себе сделать еще одно замечание. Напряжение молекулярного поля E и поверхностная энергия

¹⁾ Reh binder, Zt. phys. Ch. 121, 104 (1926).

$\frac{u}{S} = \frac{E^2}{8\pi} r_0$, по нашему мнению, определяет твердость кристалла и поэтому значительное уменьшение $\frac{u}{S}$ при адсорбции газа должно вызвать соответствующее понижение твердости.

V.

Приведенные выше данные об общности всех случаев распределения вещества между поверхностью и объемом на границе раздела любых соприкасающихся фаз и особенно последний результат о возможности применить уравнение Шиховского к определению зависимости теплоты адсорбции газа от его давления—невольно наводят на гипотезу и об общности природы действующих в этих явлениях сил.

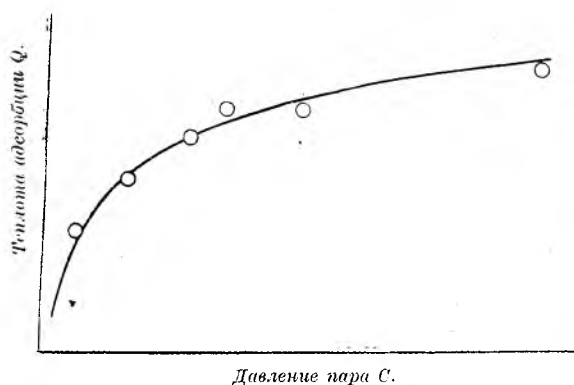


Рис. 6.

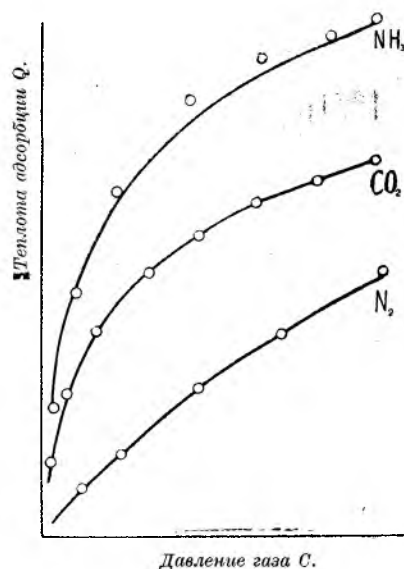


Рис. 7.

Так как целый ряд результатов, приведенных выше, убеждает нас в электрическом происхождении сил газовой адсорбции, то следует думать, что такова же природа и сил, действующих в явлениях поверхностного натяжения растворов (Гибсовская адсорбция) и явлениях смачивания.

При адсорбции газа поверхностью твердого тела мы имеем в пространстве над адсорбирующей поверхностью поле электрических сил, под действием которого молекулы газа (электрические диполи) и притягиваются к поверхности твердого тела.

Но как объяснить, что в растворах активного вещества молекулы растворенного вещества переходят из раствора на поверхность, вытесняя оттуда молекулы растворителя и преодолевая силы поверх-

ностного (внутреннего) давления, которые, наоборот, стремятся удалить их с поверхности, втянуть их внутрь раствора? Приводим данное мною объяснение¹⁾. Рассмотрим частный случай — раствор одной из жирных кислот в воде. Молекула жирной кислоты обладает меньшим электрическим моментом τ_2 , чем молекула воды с электрическим моментом τ_1 , так как диэлектрическая постоянная жирных кислот (около 3) меньше диэлектрической постоянной воды (81).

Следует заметить, что здесь говорится об электрическом моменте $\tau = d \cdot r$, между тем как геометрические размеры молекулы жирной кислоты, имеющей форму цепочки, могут быть и больше геометрических размеров молекулы воды (см. рис. 8).

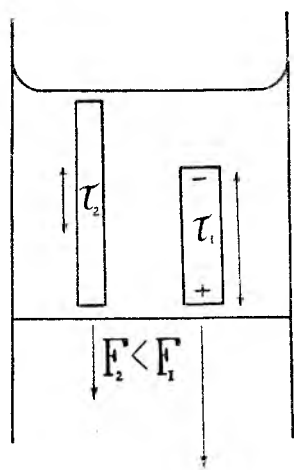


Рис. 8.

Молекулы воды, находящиеся под поверхностным слоем, втягивают внутрь раствора молекулы воды и жирной кислоты, находящиеся на поверхности (это и есть поверхностное нормальное давление). Это притяжение для водной молекулы равно $A \cdot \tau_1$, для молекулы жирной кислоты $A \cdot \tau_2$, где A — коэффициент пропорциональности, $A \tau_1 > A \tau_2$, так как $\tau_1 > \tau_2$.

Следовательно, водные молекулы втягиваются внутрь раствора с большей силой, чем молекулы жирной кислоты, и поэтому на поверхности раствора остаются в избытке молекулы жирной кислоты; на поверхности раствора получается излишек, уплотнение жирной кислоты — Гибсовская адсорбция, если адсорбцией условно называть всякое уплотнение, даже вызываемое конкуренцией сил, как здесь. Переходя к явлениям смачивания, укажу на работу моего сотрудника В. В. Тарасова²⁾, применившего развитые выше представления об электрической природе адсорбционных сил к смачиванию порошков.

Он получает следующее правило смачивания:

$$\frac{Q'}{Q''} = \frac{\epsilon'' \epsilon' - 1}{\epsilon' \epsilon'' - 1},$$

где Q' и Q'' — теплоты смачивания одного и того же порошка двумя различными жидкостями с диэлектрическими постоянными ϵ' и ϵ'' .

Опыт, действительно, подтверждает существование параллелизма между величинами Q и ϵ .

¹⁾ Ильин. Неспецифичность адсорбции и поглощающая способность для различных газопоглотителей. Журн. приклад. физики, 2, вып. 3—4, стр. 251 (1925).

²⁾ Тарасов. Об электрич. природе сил адсорбции. Ж. Р. Ф. О. 1925.

VI.

Развиваемая здесь электрическая теория молекулярного поля имеет то преимущество, что она часто позволяет провести до конца теоретические подсчеты, вычислить все необходимые константы, когда без электрических представлений этого сделать нельзя.

Оказывается, например, что путем таких подсчетов для поверхностной энергии угля получается величина, равная $1000 \frac{\text{эрг}}{\text{см}^2}$. Если связать этот результат с экспериментально определяемым количеством газа, поглощенного углем, то можно вычислить величину той поверхности, которой обладает взятый нами уголь и к которой прилипает и присасывается поглощенный газ.

Такой подсчет дает для 1 г угля поверхность в 10 м^2 . Только эта огромная поверхность и обуславливает большую поглотительную способность угля. 1 г твердого стекла, например, поглощает в 10 миллионов раз меньше газа. Но если рассчитать количество поглощенного газа, приходящегося на 1 см^2 угля и стекла, то получатся величины, мало друг от друга отличающиеся. Этот неожиданный результат, являющийся следствием электрической теории молекулярных сил, заставляет нас в корне пересмотреть таблицы с распределением различных тел по их способности поглощать газы. Факт большого технического значения. Его, во всяком случае, следует принять во внимание, при постановке и разрешении вопроса „о наилучшем универсальном поглотителе“ и о методах приготовления такого поглотителя, играющих, как известно, большую роль в деле газовой борьбы и обороны ¹⁾.

Химическая обработка угля, активация угля, поскольку она одинаково повышает поглощение (адсорбцию) всех газов, сводится к изменению пористости угля, а также, разумеется, в известных случаях и изменению величины его поверхностной силы притяжения. Увеличение поверхности (пористости) поглотителя может быть достигнуто и простым размалыванием (например, на коллоидной мельнице). Поскольку химическая обработка и размалывание могут быть применены и к другим телам (песок, стекло и пр.), постольку может быть выдвинут вопрос о замене, например, в противогазах, угля другими более дешевыми или более удобными по своим свойствам материалами, — вопрос, имеющий техническое значение в практике газового дела.

Нельзя не остановиться на другом факторе, обуславливающем поглощающую способность того или другого поглотителя газов. Это — величина молекулярного притяжения на поверхности поглоти-

¹⁾ См. более подробно Б. Ильин. Неспецифичность адсорбции и поглощающая способность для различных газопоглотителей. Журнал Прикладной Физики, 2, вып. 4, стр. 251 (1925).

теля, под действием которого молекулы газа притягиваются и удерживаются внутри поглотителя на поверхности его пор.

Наши исследования этого вопроса, как это видно из предшествующего, показали, что эти силы притяжения — электрические и что они тесно связаны с диэлектрической постоянной поглощаемого (адсорбируемого) газа.

Нами был установлен количественный закон, по которому количество поглощенного газа тем больше, чем больше его диэлектрическая постоянная. Опытные данные вполне подтвердили этот закон, имеющий, само собой понятно, и чисто практическое значение, так как позволяет искать сильно поглощаемые газы не в темную, наугад, а среди газов с большой диэлектрической постоянной.

К этим разработанным нами вопросам тесно примыкают такие актуальные в техническом отношении проблемы, как упрочнение материалов. Как известно, обработка металлов и других материалов, как химическая, так и физико-химическая (изменение содержания углерода в железе при образовании чугуна, стали, закалка, отпуск металлов, ковка), сильно меняет технические свойства материалов: твердость, эластичность, пластичность, ломкость, хрупкость, электрическое сопротивление, поверхностные свойства.

Выяснение природы сил, которыми обуславливаются эти свойства технических материалов, имеет первостепенное практическое значение для производственной техники, так как позволяет искусственно, по произволу, влиять на изменение этих свойств в нужном направлении. Если бы удалось, например, дереву придать твердость и прочность стали, то этим, несомненно, был бы вызван крупный переворот в технике.

На основании электрических представлений о кристаллической структуре твердого тела, твердые тела, например, каменная соль, состоят из положительных и отрицательных ионов, расположенных в шахматном порядке. Силы притяжения между этими ионами и обуславливают твердость твердого тела, его сопротивление разрыву. Если нам известны заряды, которые несут ионы, и расстояние между ними в твердом теле (эти данные дает опыт), то можно вычислить и сопротивление разрыву¹⁾. Такой подсчет дает для каменной соли величину приблизительно в $300 \frac{кг}{мм^2}$. В действительности кристалл поваренной соли разрывается при нагрузке приблизительно в 500 раз меньшей.

Этим результатом и был поставлен на очередь вопрос об увеличении прочности, об упрочнении твердых тел, и появляется ряд экспериментальных исследований в этой области (работы академика Иоффе и его сотрудников, немецкого ученого Полани и др.), ко-

¹⁾ См., например, Я. И. Френкель. Электрическая теория твердых тел.

торые стремятся устранить препятствия, мешающие проявлению притяжения между ионами в полной мере¹⁾.

Очевидно, что самая постановка этой проблемы упрочнения стала возможной только при теоретическом подсчете величины прочности с точки зрения электрических представлений.

Величина поверхностного молекулярного притяжения связывает, таким образом, эти явления прочности с другими смежными явлениями (температурное излучение, фотоэффект)²⁾.

Но действие молекулярных сил не ограничивается выше рассмотренными явлениями. Оно чрезвычайно многообразно. Изменения агрегатных состояний, процессы конденсации (сгущения), поверхностное натяжение, капиллярность и смачивание, процессы воспламенения порошков³⁾, поглощение и распределение⁴⁾ газов, жидкостей и растворов, сенсбилизация в фотографии⁵⁾, электропроводность⁶⁾, вязкость, набухание, аллотропия, осаждение (коагуляция) суспензий, эмульсий и коллоидальных растворов, — вот та широкая группа процессов, где проявляется действие молекулярных сил. Электрификация этих сил, т.-е., другими словами, сведение их к электрическим притяжениям, позволяет сделать задачу о подсчете величин взаимодействий вполне определенной; провести этот подсчет до конца, так что в окончательном ответе неопределенных, неизвестных констант нет.

Область задач, которая охватывается исследованиями моими и моих сотрудников, как раз и состоит в систематическом и последовательном проведении электрического толкования всех вышеуказанных процессов и экспериментальной проверке полученных таким путем законов.

Можно привести, кроме уже указанных, большое количество технически важных применений в этой области. Несомненно, например, что в газовом деле устойчивость газового облака его подвижность, влияние на него атмосферных факторов и многое другое далеко не определяются только его химическим составом, а в сильной степени зависят от его физических свойств, обуславливаемых в конечном счете

¹⁾ A. Joffe, M. W. Kirpitschewa u. M. A. Lewitzky. ZIS. f. Physik 22, 236 (1924).

²⁾ Напр., работы Лэнгмюра.

³⁾ Например, полученные мною данные о величине поверхностной энергии и величине адсорбирующей поверхности использованы в работе L. Wöhler u. M. Rabinowitsch, Kalorimetrische Oberflächenbestimmung verglimmender Oxyde. Kolloid—Zt. 38, 111 (1926).

⁴⁾ Выведенные мною соотношения дали хорошее совпадение с опытом в работе по распределению между двумя растворителями С. А. Вознесенского. Zt. phys. Ch. 104, 46 (1923).

⁵⁾ П. В. Шмаков, по моему предложению, применил адсорбционные представления к явлениям сенсбилизации. Журнал приклад. физики, 1, вып. 1—4 (1924).

⁶⁾ См., например, работы моего сотрудника С. В. Горбачева. Труды Научного Химико-Фармацевтического Института, вып. 12, изд. Научно-Техн. Отдела ВСНХ. № 105 (1925).

игрой электрических сил и в первую очередь связанных с образованием ионов, являющихся центрами сгущения ¹⁾).

Наконец, наше внимание привлекает совершенно особо стоящая новая область явлений „физики и химии коллоидов“. Эта область, бывшая не так давно всего только маленькой главой физической химии, в настоящее время развернулась в широкую многообещающую новую отрасль знания, которая почти каждый день приносит новые, часто неожиданные результаты в самых разнообразных направлениях. Коллоидальный раствор тем отличается от настоящего раствора, что в нем взвешенные частички могут быть самых разнообразных размеров, начиная от молекул (это соответствует настоящему раствору) и приближаясь к частичкам, видимым в микроскоп (в так называемых эмульсиях, — например молоко, или суспензиях, — например дым).

На первый взгляд представляется непонятным, почему такие крупные частички, сталкиваясь друг с другом, не слипаются между собой в большие комья и не выпадают на дно в виде осадка.

Оказывается, и здесь объяснения следует искать в действии молекулярных сил на поверхности, при чем во многих случаях эти частички оказываются заряженными электричеством, несущими на себе электрический заряд. То обстоятельство, что этот электрический заряд одного знака (например положительный), и является причиной, почему эти частички не слипаются. Здесь действует простое электрическое отталкивание одноименных зарядов.

В других случаях дело не так просто, но и здесь объяснение удается свести к поверхностному молекулярному полю.

Коллоиды и заинтересовали меня и моих сотрудников с этой точки зрения. На основании вышесказанного если прибавить к коллоидальному раствору или эмульсии какое-нибудь вещество, которое притягивается (адсорбируется) к поверхности нашей частички, то величина молекулярных сил на поверхности частичек сейчас же изменится. Это изменение, вообще говоря, может быть в двух направлениях: притяжение между частичками или увеличивается или уменьшается.

В первом случае частички слипаются, образуют хлопья и выпадают в осадок. Во втором случае, наоборот, коллоидальный раствор или эмульсия делается необычайно устойчивой. Техническое значение этого очевидно, например, для приготовления гомогенизированных продуктов. Эмульсия, при прибавлении ничтожного количества такого стабилизирующего агента, делается почти совершенно несвертывающейся. Следует подчеркнуть, что эта способность несвертывания приобретает сравнительно малыми дозами стабилизирующего агента.

¹⁾ См. монографию Gibbs. Clouds and Smokes. В. Ильин. О причинах колебания ионизации в нижних слоях атмосферы и сила радиоприема. Телеграфия и телефония без проводов № 21, 1923.

С нашей точки зрения это так и должно быть, если вспомнить сказанное выше, что вся адсорбция ограничивается ничтожно тонким слоем активного вещества на поверхности (только на поверхности), а для этого вещества, по объему, нужно мало.

Противоположный эффект — действие активного агента в смысле осаждения подвешенных частичек раствора или суспензии — технически важен для процессов очищения вод в водопроводах и т. д.

В этом случае явления осаждения, удаления вредных нежелательных примесей могут быть объяснены очень просто. Если частички раствора или суспензии заряжены электричеством одного знака, то силой, препятствующей их слипанию, является взаимное отталкивание их электрических зарядов, например, положительных. Если вы приливаете раствор электролита, то ионы противоположного знака (отрицательные) притягиваются к частичкам и нейтрализуют их заряды (отрицательные заряды уничтожают действие положительных). Вследствие этого частички раствора или суспензии лишаются своего заряда, и исчезает сила, препятствующая их слипанию. Образуются хлопья, и вредные нежелательные примеси выпадают в осадок.

Я остановился только на некоторых технических применениях этой многообещающей науки о коллоидах. Коллоиды играют большую роль в целом ряде технических производств¹⁾, при явлениях катализа²⁾, при искусственной фабрикации ряда технических материалов.

В заключение нельзя не остановиться еще на одном чрезвычайно важном вопросе, связанном с явлениями адсорбции и учением о коллоидах. Ткань живого организма обладает коллоидной структурой. И все те процессы, которые протекают в живой ткани, как нормальные, так и патологические, управляются теми же законами, о которых мы здесь говорили. Ясно, что знание этих законов позволит объяснить многие загадочные явления в живом организме, предсказать течение жизненных процессов и по произволу задержать или дать им другое направление (лечение болезней).

Так обширна и многообещающа в чисто-научном и прикладном отношении область явлений молекулярной физики.

¹⁾ Следует отметить работы нашего соотечественника М. А. Ильинского „Об адсорбции твердых тел твердыми“, являющиеся очень важными для красильной техники (оказывается, что во многих случаях густые суспензии краски дают гораздо большее и прочное прокрашивание, чем слабые, а не наоборот, как думали раньше).

²⁾ Возможно, что в целом ряде случаев катализ обуславливается адсорбцией на поверхности катализатора и повышением при этом температуры, которое в первый момент адсорбции может быть очень значительным. Как показывают работы проф. Н. Д. Зелинского и проф. Н. А. Шилова, аттракционное поле адсорбции может быть способным вызывать расслабление и даже разрыв молекулярных связей диссоциацию). Попыткой подойти теоретически к количественному определению величины этого эффекта является работа моих сотрудников Б. Ф. Розанова и Н. А. Шиякова по выяслению константы ассоциации из изотерм адсорбции