ОРИЕНТАЦИЯ МОЛЕКУЛ НА ГРАНИЦЕ ФАЗ *

Г. Фрейндлих, Берлин

I. Введение. II. Результаты капиллярно-химических исследований слоев нерастворимых веществ. III. Результаты капиллярно-химических исследований слоев растворимых веществ. IV. Сравнение результатов исследований, полученных методами капиллярной химии с другими исследованиями. V. Опыты с тонкими слоями, полученными из коллоидных растворов. VI. Опыты на поверхностях раздела другого рода.

I. Введение

1. В первые пятилетия текущего столетия сложилось убеждение, что газы и растворенные вещества на границе фаз имеют иную концентрацию, нежели внутри фазы. Таким образом следовало считаться с явлениями адсорбции и при этом оставался нерешенным вопрос, следует ли эти явления объяснять законом Гиббса, выражающим зависимость концентрации от поверхностного натяжения, или рассматривать их как следствие химического соединения, обусловленного добавочными валентностями. О расположении молекул ничего не говорилось; по большей части принималось, что они расположены беспорядочно, так же как и внутри фазы. Явилось большим прогрессом, когда стали пытаться разобраться точнее в вопросе ориентации молекул и во многих случаях сумели установить таковое. Этим в первую очередь мы обязаны Лэнгмюру [1]. Еще ранее его Гарди [2] указывал на такую возможность, а одновременно с Лэнгмюром Гаркинс [3] из этого представления извлек важные заключения.

К вопросу об ориентированных молекулярных слоях привело изучение свойств тонких маслянных пленок на поверхности воды. Эти пленки исследовали особенно успешно Рэлей [4], Покельс [5] и Дево [6]. Покельс разработала метод, с помощью которого можно было легко получать эти пленки и изменять их толщину. Для этого берется довольно узкая плоская четырехугольная ванна, которая по возможности полнее наливается водой. На поверхности воды помещается совсем маленькая капля масла или раствора масла в летучем растворителе, нерастворимом в воде, как, например, бензин, бензол, по испарении которого на поверхности воды остается

* Статья в 12-м томе Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften. Перевод и примечания А. С. Ахматова.

чрезвычайно тонкий слой масла. Величина покрытой маслом поверхности зависит от того, как далеко капля распространилась по поверхности воды. Ее можно произвольно изменять с помощью узких, хорошо пригнанных, по возможности не смачиваемых, полос из парафинированного стекла, которые перемещаются нормально к длинной стороне кюветы и, таким образом, позволяют уменьшать или увеличивать загрязненный маслом участок поверхности. Для масел, нерастворимых в воде, толщину пленки легко рассчитать из веса посаженной на поверхность капли и величины площади.

Рэлей и Покельс подвергли изучению поверхности, которые были покрыты слоями касторового масла различной толщины. Величину поверхностного натяжения, не разрушая установку, можно было при этом измерять, определяя вес гирь, необходимых для того,

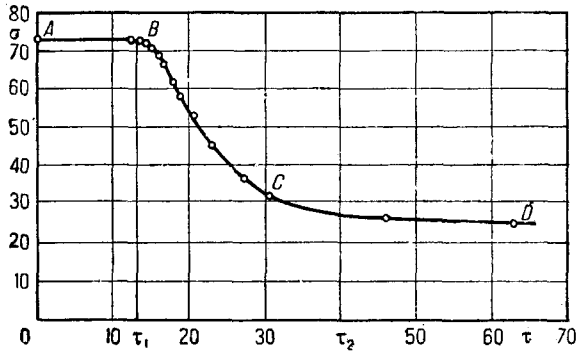


Рис. 1. Изменение поверхностного натяжения воды тонкими слоями масла.

чтобы оторвать от поверхности круглую пластинку. Зависимость поверхностного натяжения σ (в *дин/см*) от толщины слоя масла τ (в Å) показана на рис. 1.

Пока внесенное на поверхность количество вещества мало — слой, следовательно, очень тонок — поверхностное натяжение заметно не меняется (область *AB* на рис. 1); начиная с некоторой определенной толщины τ_1 соответственно точке *B*-кривой, поверхностное натяжение резко убывает, приближаясь при более значительной величине τ_2 к некоторому пределу; эта предельная величина поверхностного натяжения соответствует поверхностному натяжению чистого масла, покрывающему в толстом слое поверхность воды. Толщина τ_1, из этих измерений оказалась колеблющейся от 10 Å до 40 Å и более. Для высокомолекулярных веществ, как масла, толщина в 10 Å соответствует приблизительно поперечнику молекулы, тогда как слой толщиной τ_2 соответствует многим слоям молекул. Весьма важным следствием этих опытов [7] явилось доказа-

тельство существования мономолекулярных слоев; эти же последние обладают свойствами, которые легко могут быть изучены экспериментально.

II. Результаты капиллярно-химических исследований слоев нерастворимых веществ

2. Два мероприятия содействовали успеху работ Лэнгмюра. Во-первых, вместо масел он подвергнул исследованию хорошо изученные в отношении их химического строения органические вещества (высокоатомные спирты, жирные кислоты и др.); при этом он

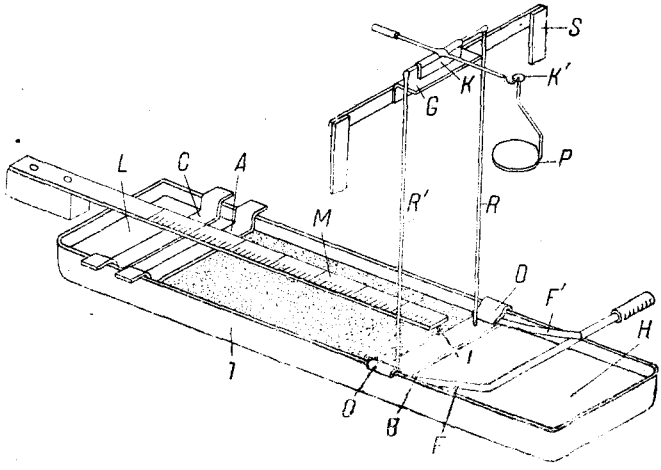


Рис. 2. Весы Лэнгмюра.

изучил весьма большое число подобных соединений; кроме того Лэнгмюр не удовлетворился только измерениями поверхностного натяжения загрязненной данным веществом поверхности, а построил аппарат, позволивший измерять непосредственно разность поверхностных натяжений между чистой поверхностью и поверхностью, несущей на себе испытуемое вещество, причем упомянутые измерения производились при произвольном изменении толщины поверхностного слоя органического вещества.

Эти весы Лэнгмюра, как нередко называют такой двухмерный диференциальный манометр (рис. 2), состоят из прямоугольной кюветы, наполняемой до краев водой или каким-либо водным раствором; по поверхности воды могут перемещаться две перегородки в виде парафинированных полос стекла. Одна из них *B* подвижна и жестко связана с плечом коромысла весов; вторая *A* покоится на краях кюветы. На поверхности жидкости между этими перегородками получают слой органического вещества. Тянущую силу, с которой поверхностное натяжение чистой поверхности *H* позади

перегородки B действует на поверхность, несущую на себе тонкий слой испытуемого вещества, можно скомпенсировать, положив надлежащей величины груз на чашку весов.

Весьма полезным оказалось рассматривать разность поверхностных натяжений не как тянущую силу, а как давление, которое молекулы органического вещества производят на перегородку B. Это давление можно рассматривать, как осматическое в двухмерном пространстве. Перегородка B является, так сказать, полупроницаемой: проницаемой для молекул воды, которые могут проникать под перегородку, и непроницаемой для органического вещества, нерастворимого в воде.

Для того чтобы разность поверхностных натяжений оставалась постоянной, т. е. для того, чтобы органическое вещество не просачивалось через щель D между перегородкой B и краями кюветы через трубки F и F_1, прогонялась достаточной силы струя воздуха. Перемещением перегородки A могла изменяться толщина слоя на поверхности, а тем самым и сила, действующая на перегородку B. Масштаб M позволял производить измерение величины поверхности.

Зная величину поверхности между перегородками и краями кюветы, а также вес органического вещества, помещенного на поверхность жидкости, можно рассчитать величину площади, приходящуюся на каждую молекулу. Кроме того, из веса груза, положенного на чашку весов, известно то „давление расширения", которое поверхностный слой при данных условиях производит на перегородку B. На нижеприведенном рисунке (рис. 3) изображена зависимость между давлением (Ausdehnungsdruck) $s = \sigma_M - \sigma_L$ в *дин/см* от величины площади, занимаемой каждой молекулой ω (в $\mathring{A}^2$); σ_M — означает поверхностное натяжение чистой поверхности, σ_L — поверхностное натяжение поверхности, загрязненной испытуемым веществом.

Для многих веществ получились сравнительно простые и характерные кривые. Пока на каждую молекулу органического вещества приходится относительно большая площадь, s — мало. В этой области AB-кривой σ_M и σ_L мало различаются; эта область соответствует области AB-кривой рис. 1. Слой можно сильно сдавить, не увеличивая нагрузки. Такое состояние слоя внезапно меняется, когда при дальнейшем перемещении перегородки достигается точка B. Теперь уже слой оказывает заметное сопротивление сжатию. S можно увеличить от B до C при весьма малом изменении ω. Только под действием более значительного давления слой сжимается и занимает, наконец, меньшую площадь — CD. Из вышеизложенного вытекает, что в точке B толщина слоя соответствует толщине мономолекулярного слоя. Кроме того, из характера приведенной на рис. 3 кривой можно сделать заключение, что молекулы в мономолекулярном слое так тесно придвинуты друг к другу, что не имеют более возможности перемещаться по плоскости. Отсюда значительное сопротивление сжатию и неизменность ω_1. Эту величину можно легко получить экстраполяцией

прямоугольного участка *CB*-кривой. В области *CD* слой разрушен, т. е. не строго мономолекулярен — образовались многочисленные переслойки. Это последнее обстоятельство было подтверждено с помощью ультрамикроскопа на пленках пальмитиновой кислоты [8].

Резко выраженное, характеризованное величиной ω_1, состояние, именуемое конденсированным, удалось еще полнее описать при сравнении различных органических веществ между собой. Выяснилось, что вещества с весьма различным молекулярным весом и различной длиной цепи дали тождественные кривые и практически одинаковые ω_1. Табл. 1, которая составлена по данным первых измерений Лэнгмюра, иллюстрирует это.

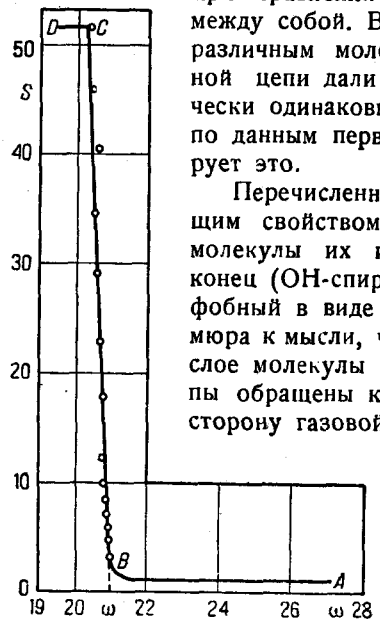


Рис. 3. Простая форма S — ω-кривой.

Перечисленные вещества обладают одним общим свойством — все они являются полярными; молекулы их имеют выраженный гидрофильный конец (OH-спиртов, COOH-кислот) и другой гидрофобный в виде группы CH_3. Это привело Ленгмюра к мысли, что стиснутые в мономолекулярном слое молекулы ориентированы; гидрофильные группы обращены к воде, а гидрофобные наружу — в сторону газовой фазы. Так как эти группы у всех веществ одинаковы, то, несмотря, следовательно, на различие в строении молекул и в длине их цепей, они занимают на поверхности одинаковые площади, равные ω_1.

3. На основании этих опытов можно было сделать два основных заключения: во-первых, о необходимости всегда считаться с возможностью ориентации молекул на поверхности раздела фаз и, во-вторых, благодаря работам Лэнгмюра был построен аппарат,

ТАБЛИЦА 1

Наименование вещества	Формула	ω_1
Мирициловый спирт	$C_{30}H_{61}OH$	27
Пальмитиновая кислота	$C_{15}H_{31}COOH$	21
Стариновая кислота	$C_{17}H_{25}COOH$	22
Церотиновая кислота	$C_{25}H_{51}COOH$	25
Цетил-пальмитат	$C_{15}H_{31}COO - C_{16}H_{33}$	23

с помощью которого сделалось возможным количественное изучение состояния вещества в двухмерном пространстве. Для исследования конденсированного состояния весы Лэнгмюра, работающие с точ-

ностью до 0,5 *дин/см*, достаточны. Для исследования приведенной выше зависимости на всем ее протяжении (рис. 3), и особенно участка кривой *AB*, требуется более чувствительная установка с точностью до 0,01 *дин/см*. Главным образом Адам [9], а также Ридил [10], Марселен [11], Лаґруст [12] сумели это осуществить с помощью ряда мероприятий. Продувание воздуха в щели *D* оказалось слишком грубым приемом; гораздо лучше поместить в щели между перегородкой и стенками кюветы совершенно свободно две платиновые полоски, возможно более тонкие, например, 2—3 *мм* шириной и 0,003 *мм* толщиной *. Кроме того, в качестве компенсирующей давление силы упомянутые выше авторы применили упругое сопротивление закручиваемой нити **.

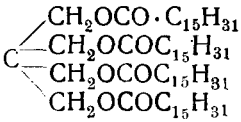
Как это часто случается при детальном изучении нового явления, оказалось при дальнейших исследованиях, что описанные выше явления многообразнее, чем это предполагали ранее. В дальнейшем мы рассмотрим некоторые характерные случаи, причем в первую очередь мы будем иметь в виду только высокоатомные в воде и водных растворах нерастворимые вещества. Сперва займемся некоторыми особенностями конденсированного состояния.

Более точные измерения Адама дали для большого количества веществ в конденсированном состоянии $\omega_1 = 21$ Å^2 ($21 \cdot 10^{-16}$ *см*^{2}). Это были насыщенные жирные кислоты; среди них кислота с наиболее короткой цепью, которая давала еще при комнатной температуре ту же величину ω_1, была тридекановая кислота ($C_{12}H_{25}COOH$); как пример кислоты с очень длинной цепью, которая при простом ходе кривой, подобном приведенному на рис. 3, дала ту же ω_1, назовем лигноцериновую ($C_{23}H_{47}COOH$). Далее высокомолекулярные амиды с конечной группой — „головой" — в виде группы $CONH_2$; метил-кетоны с „головой" COH_3 и двухосновные эфиры с группой $COOC_2H_5$ на обоих концах. Сюда же

* Платина может быть заменена станиолем или, например, алюминием. Способ блокирования поверхностной пленки в щелях между стенками кюветы и плавающей перегородкой имеет существенное значение для чувствительности аппарата. В недавнее время было предложено пользоваться для этой цели плавающими на поверхности воды шелковыми нитями, слегка смазанными вазелином (I. Guastalla, Comptes r. d. l'Acad. **189** 241, 1929).

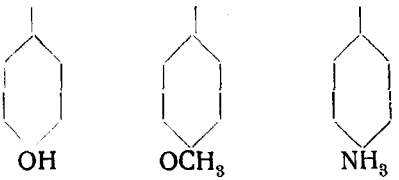
** Аппараты Адама и Марселена, представляющие собой крутильные микровесы, очень близки друг к другу. Аппарат Адама, однако, значительно сложнее по конструкции: закручивание горизонтально расположенной нити и движение поплавка связаны с помощью особой, тонко построенной арматуры, способной вращать зеркало, служащее для отсчетов по нулевому методу. В аппарате Марселена к вертикально натянутой нити прикреплена легкая поперечная балка, которая и передает упругую силу закручивания слюдяному поплавку. Оба упомянутых прибора (кроме приведенной литературы см. A. Marcelin „Oberflächenlösungen", стр. 205 220, Dresden 1933) не пригодны для одновременных измерений давлений конденсированных и газовых пленок и требуют для этого смены нитей. Недавно был предложен новый метод исследования тонких слоев, основанный на изучении затухания капиллярных волн на поверхности жидкости (Gorter u. Seeder, Koll. Z. 58, 257, 1932).

относятся и цепи триглицеридов, для которых в максимально уплотненном состоянии на каждую молекулу также приходится 21 Å². Вещество, которое характеризуется четырьмя параллельными цепями, есть тетрапальмитат пентаэритрита:



Для него кривая S—ω показывает крутой подъем уже при 100 Å²; при давлении приблизительно в 20 *дин/см* кривая делается еще круче и позволяет экстраполированием найти $\omega_1 = 80$ Å², что соответствует учетверенной величине ω_1, приведенной выше.

Для многих других веществ ход кривых получен таким же, только величина ω_1 различна. Иногда, однако, кривые идут положе. В качестве примеров приведем: нитрилы — „голова" — $C \equiv N$, $\omega_1 = 28$ Å²; фенолы и другие пара-замещенные дериваты бензола с головами:



Для них $\omega_1 = 24$ Å². Холестерин и некоторые из простейших его дериватов также принадлежат к этой группе (Адам и Розенгейм); ω_1 для них равняется 41 Å².

Согласно Адаму [13] весьма вероятно, что в конденсированном состоянии, соответствующем 21 Å², сдвинуты максимально сами цепи независимо от величины головы; тогда, как при более значительных величинах ω_1 (> 21 Å²), величина голов не допускает более тесного сближения; в этом последнем случае мы имеем, следовательно, максимально возможное сближение голов молекул. По мнению Ридила [14] следует считаться со степенью наклона цепей и с возможностью взаимного их перекрывания.

Во многих случаях при сдавливании слоя конденсированное состояние достигается не сразу, а возможно бывает различать много состояний различной степени уплотнения. Как пример возьмем изоолеиновую кислоту, пленка которой получена на поверхности разведенного раствора соляной кислоты (рис. 4).

Области наибольшего уплотнения BC опять соответствует $\omega_1 = 21$ Å². Кроме того, имеется прямолинейный участок BB_1, который дает площадь на каждую молекулу, равную 29 Å². Считают, что последняя соответствует тесному соприкосновению голов,

тогда как при более высоком давлении головы молекул располагаются таким образом, что в наитеснейшее соприкосновение приходят цепи. Подобно описанному ведут себя эфиры и спирты. Эфиры, кроме $\omega_1 = 21$ Å^2, дают еще величину ω_2, несколько большую 22 Å^2; цетиловый спирт также имеет ω_2 немного менее 22 Å^2.

Законы сжатия тонких слоев весьма зависят от ряда влияний. Так, для жирных кислот на поверхности дестиллированной воды, если она не только что налита в кювету (на свеже налитой поверхности воды наблюдены пока необъясненные явления гистерезиса [15]), хорошо получается кривая рис. 3, тогда как на поверхности разведенного раствора HCl получается кривая рис. 4. Эти явления [16] пока еще трудно объяснить*. Лионс и Ридил [17] считают, что на поверхности чистой воды жирные кислоты, будучи отчасти диссоциированы, глубже погружены головами в воду и поэтому сразу и наблюдается максимальное уплотнение; на поверхности раствора кислоты вследствие уменьшения диссоциации молекулы погружены менее глубоко и поэтому при сдавливании и наблюдается уплотнение только голов.

Чтобы решить, представляет ли собой пленка жидкость или твердое тело, наблюдают, перемещаются ли от легкого дуновения мелкие частицы талька и тому подобных порошков, насыпанных на ее поверхность. Можно также согласно Фольмеру и Кесслеру наблюдать, насколько легко перемещаются в магнитном поле мелкие частицы железа, помещенные на поверхность пленки. В то время как некоторые исследователи считают решение такого вопроса легким и принимают, что точка плавления пленки практически равна точке плавления того же тела в массе, другие авторы полагают, что этот вопрос во многих случаях не легко решается и трудно бывает сделать заключение, действительно ли пленка является твердой или же она подобна мягкой, пластической массе. Возможно, что здесь сказывается то обстоятельство, что эти слои подобны слоям мезоморфной фазы, т. е. молекулы в твердых пленках не так строго ориентированы, как это имеет место, например, в тонкой кристаллической пластинке, а размещены одна возле другой более беспорядочно.

Нередко аллотропические превращения связаны с характерными изменениями величины ω_1. Так, октадецилацетамид ($C_8H_{17}NHCOCH_3$) ниже 17° С дает нормальную величину $\omega_1 = 21$ Å^2, — слой мало сжимаем и согласно тальковой пробе должен быть признан твердым. Выше 17° $\omega_1 = 24$ Å^2, — слой сильно сжимаем и ведет себя

* Бреслер и Талмуд на основании ряда произведенных ими экспериментов с различными электролитами, а также глюкозой, влияние „подкладки" приписывают дегидратации полярных групп молекул поверхностного слоя (S. Bresler u. D. Talmud, Koll. Z. 63, 323, 1933).

как жидкий. Также ведет себя и гексодецилацетамид, с той лишь разницей, что характерная температурная точка лежит при 9°. Высокомолекулярные дериваты мочевины, например $C_{20}H_{41}NHCONH_2$— эйкозил-мочевина, показывают обратные отношения: при низких температурах около 25° $\omega_1 = 26$ Å², при 35° $\omega_1 = 21$ Å². Интервал 30—35° есть область перехода, сопровождаемая резкими явлениями гистерезиса. Для подобных тел температурная точка перехода падает с длиной цепи. Пленки при более высоких и низких температурах мало сжимаемы. Адам объясняет эти явления тем, что головы молекул способны при нагревании деформироваться и таким образом допускать максимальное уплотнение молекул.

Случаи гистерезиса при этих явлениях в общем редки; кривые как при растяжении, так и при сжатии хорошо проходят по одному и тому же пути. Исключительный случай гистерезиса описан для додеканфенола ($C_{12}H_{25}C_6H_4OH$): при сжатии S быстро растет и лишь по истечении нескольких минут достигает более низкой величины; при увеличении поверхности S резко падает и затем вновь поднимается до некоторого предельного значения.

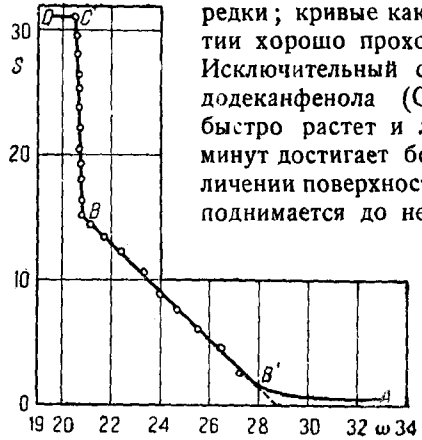


Рис. 4. Сложная форма S—ω-кривой.

4. Рассмотрев особенности конденсированного состояния, перейдем теперь ко второму типу состояний тонких слоев, который наблюдается, когда испытуемому веществу на поверхности жидкости представляется возможным занять максимально большую площадь. Это состояние на кривой рис. 3 выражается правой ее частью, начиная с точки A и далее. Измерения в этой области возможны, конечно, только с особо чувствительной методикой, например Адама. Оказалось, что поведение молекул в этих условиях подчиняется удивительно простым закономерностям. Если поверхность достаточно велика, то можно принять, что органические молекулы могут двигаться независимо друг от друга. Как уже было замечено, давление расширения слоя, которое испытывает подвижная рамка, можно рассматривать как осмотическое на полупроницаемую стенку в двухмерном пространстве. Для связи между поверхностной концентраций молекул Ω (на 1 *моль*) и давлением S получилось уравнение, которое вполне соответствует законам идеальных газов, а также закону вант-Гоффа для разведенных растворов. Это:

$$S\Omega = RT. \qquad (1)$$

Здесь Ω — площадь, занимаемая одним молем вещества R и T имеют обычные значения. Из этого уравнения вытекает также, что понижение поверхностного натяжения органическим веществом

пропорционально его концентрации. Траубе [18] ранее других обнаружил эту зависимость для истинно растворенных, капиллярно-активных органических веществ, и указал на черты сходства с законом Бойля, а Дево [19] подчеркивал возможность изучения силовых действий между молекулами с помощью исследования тонких слоев нерастворимых веществ. Лэнгмюр[1], однако, первый вывел уравнение (1) и исследовал его на адсорбционных слоях истинно растворенных веществ. Если рассчитывать S в *дин/см*, а Ω не на моль, а как мы до сих пор делали на одну молекулу в $Å^2$, то $S \cdot \omega$ для комнатной температуры должна иметь величину 400 эргов*.

Адам [20] нашел случаи, для которых этот газовый закон почти точно выполняется. Измерения, произведенные Марселеном и Делапласом [21], создали впечатление, что хотя уравнение (1) и применимо, но R много меньше газовой постоянной. Согласно Адаму и Есопу [22] это объясняется тем, что применявшаяся установка не была вполне достаточной для подобных измерений. Новые опыты Гюасталла [23] также дали правильную величину R; Делаплас, впрочем, подтверждает, правда для сравнительно небольшой области температур, что $S\omega$ пропорционально абсолютной температуре.

Хорошая выполняемость уравнения (1), полученная Адамом и Есопом, наблюдалась для некоторых эфиров двуосновных кислот, как

$$C_2H_5OOC(CH_2)_{10}COOC_2H_5,$$
$$C_2H_5OOC(CH_2)_{11}COOC_2H_5\ **.$$

При малых давлениях, ниже 0,3 *дин/см*, произведение $S \cdot \omega$ с точностью до 10% = 400. То, что именно эти вещества так хорошо подчиняются газовому закону, имеет следующее основание: оба конца молекулы гидрофильны и поэтому молекулы лежат плашмя на поверхности, оставаясь разделенными. Тем удивительнее, конечно, то, что эти вещества в конденсированном состоянии величину ω_1, соответствующую наибольшему уплотнению, имеют равной 21 $Å^2$. Притяжение между цепями должно быть очень велико, во всяком случае настолько, чтобы совершенно преодолеть сродства другого гидрофильного конца к воде. Кроме того, молекулы этих веществ относительно малы и не занимают, следовательно, большой площади. Если, следовательно, выполняется уравнение (1), то S — ω-кривая, сообразно p — v-кривой для идеального газа, должна иметь вид гиперболы.

---

* Согласно кинетической теории энергия, приходящаяся на каждую из степеней свободы идеального газа, рассчитанная на одну молекулу $e = \frac{R}{2N} = 0{,}66 \cdot 10^{-16}$ эрга, где N число Авогадро; для двухмерного пространства имеем $e = 1{,}32 \cdot 10^{-16}$; принимая за единицу длины 1 Å, получаем $S\omega = 1{,}32 \cdot T$, что, например, для 18° C дает $S\omega = 384{,}1$.

** Диэтиловые эфиры декандикарбановой и брассиловой кислот.

Сходство с газовыми законами делается еще яснее, если проследить зависимость $S\omega$ от S. Она чрезвычайно схожа с зависимостью pv от v для газов, т. е. согласно уравнению ван-дер-Ваальса сперва сказывается при возрастании сжатия притяжение между молекулами, а затем и еще сильнее сказывается занимаемая самими молекулами площадь; таким образом вначале при возрастании S имеется уменьшение $S\omega$, т. е. действие сил притяжения, а затем сильное увеличение $S\omega$, так как при сжатии молекул поправка на действительно занимаемую ими площадь β делается все заметнее. Для средних величин давления S хорошо применимо уравнение:

$$S(\Omega - \beta) = RT. \tag{2}$$

Из других веществ к выполнению этих идеальных законов приближаются при малых величинах давления S жирные кислоты на поверхности разведенной HCl и их этиловые эфиры на поверхности воды[24]. Уравнение (2) выполняется, далее, для бензофенона на поверхности ртути[25]; при этих опытах давление не измерялось непосредственно, а производились определения поверхностного натяжения чистой и загрязненной бензофеноном поверхности, т. е., σ_M и σ_L. Площадь, занимаемая органическими молекулами, вычислялась на основании количества адсорбированного вещества. Это же последнее измерялось непосредственно с помощью определения микровесами потери в весе кристалла бензофенона, который находился в соприкосновении с поверхностью ртути*.

Вытекающее из вышеизложенных фактов предположение о том, что адсорбированные молекулы в этих случаях свободно двигаются по поверхности, находит подтверждение в следующих опытах. Если положить кристалл или лучше слой тонкой кристаллической пыли какого-либо высокомолекулярного капиллярно-активного вещества на поверхность воды, покрытой пылинками талька, то распространение этого вещества по поверхности можно обнаружить благодаря производимому им раздвиганию частиц талька[25]. Скорость распространения можно выразить уравнением:

$$\frac{dS_t}{dt} = k(S_\infty - S_t), \tag{3}$$

где S_∞ обозначает окончательно достигнутое, а S_t — имеющееся в данный момент давление. Следует заметить, что при распространении жидких веществ по поверхности воды мы имеем дело с гидродинамическим процессом; распространяющаяся жидкость увлекает за собой и пограничную[27]. Только что упомянутые наблюдения Фольмера, касающиеся потери в весе кристалла бензофенона при соприкосновении его с поверхностью ртути, нельзя истолковать иначе, как распространение органического вещества

* Потери в весе путем испарения в газовую среду вследствие их малости могут не приниматься во внимание (температура кипения бензофенона —305° С).

по поверхности, сопровождающееся образованием адсорбционного слоя. То что молекулы бензофенона могут двигаться и по поверхности твердого тела, как, например, кристалла самого бензофенона или, например, стекла, было доказано непосредственными наблюдениями[28].

5. Весьма многообразны и частью еще трудно объяснимы свойства тонких пленок в состояниях, промежуточных между двумя предельными: идеальным газовым состоянием и конденсированным. Хорошо понятны свойства ряда веществ при низких температурах. Если нарушить конденсированное состояние слоя с помощью увеличения поверхности, то обычно можно наблюдать на значительном протяжении значений ω — постоянство S. Только при весьма больших величинах ω S снова уменьшается и именно таким образом, как если бы эта часть кривой представляла собой конец гиперболической кривой $S\omega$. Подобные отношения могут быть хорошо объяснены: как только конденсированному слою предоставляется площадь бо́льшая, чем требуется молекулам, чтобы разместиться тесно возле друг друга, происходит испарение в двухмерное пространство, характеризуемое при постоянной температуре постоянным давлением[29]. Это двухмерное давление паров остается постоянным до тех пор, пока имеются хотя бы какие-либо остатки — островки конденсированного слоя*. Только когда эти последние вполне испарились, давление S может снова уменьшаться. В прекрасном согласии с упомянутым представлением находится то, что двухмерное давление паров уменьшается с увеличением длины цепи, в то время как область ω-величин, для которых давление пара остается постоянным,—увеличивается.

И то, и другое ясно видно из рис. 5, на котором изображены результаты измерений ряда органических кислот от тридекановой $C_{12}H_{25}COOH$ (на рисунке обозначена — C_{13}) до пальмитиновой $C_{15}H_{31}COOH$ (на рисунке—C_{16}); измерения произведены при весьма близких температурах: при 14,5° С для трех первых кислот и при 12° — для пальмитиновой кислоты. Двухмерное давление пара падает с 0,3 *дин/см* для тридекановой кислоты, до 0,04 *дин/см* для пальмитиновой.

Однако для многих веществ уже при комнатной температуре, для большинства же при более высоких температурах, имеют место другие, трудно понимаемые отношения[30]. При растяжении тонкого слоя конденсированное состояние переходит не непосредственно в состояние двухмерного испарения, а наблюдается следующий ход: вслед за крутым падением давления S в конденсированной области следует для небольшого интервала ω-величин более пологое падение S; затем снова возобновляется более крутое падение кри-

* По наблюдениям Дево подобное испарение в двухмерное пространство (капли жидкости, находящейся на поверхности другой жидкости) сопровождается явлениями, вполне аналогичными кипению

Он же считает, что в двухмерном пространстве наблюдается зависимость Томсона между кривизной жидкой поверхности и упругостью пара.

вой на сравнительно небольшом участке оси абцисс и только после этого кривая вступает в область постоянного двухмерного давления пара.

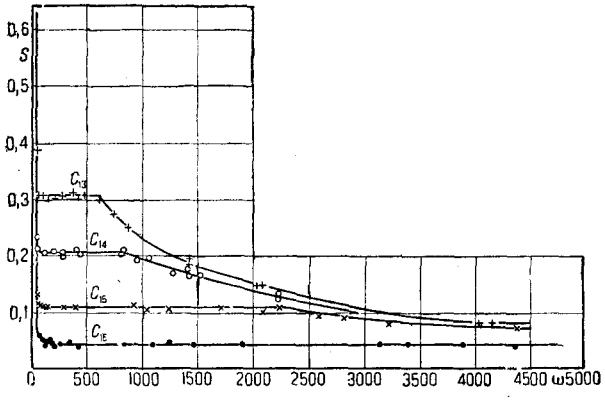


Рис. 5. Зависимость двухмерного давления пара от длины цепи.

Рис. 6 показывает, что подобные же отношения имеют место, если повышать температуру пленки миристиновой кислоты ($C_{13}H_{27}COOH$), помещенной на поверхности кислого раствора.

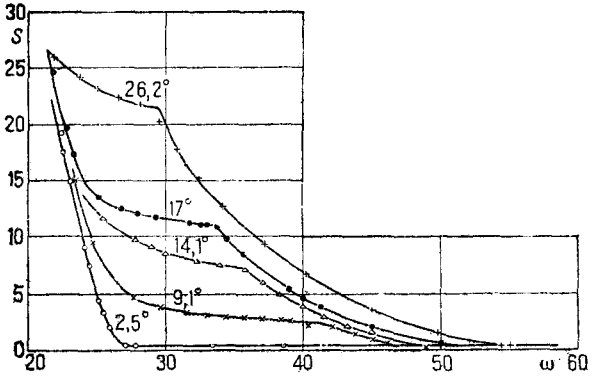


Рис. 6. S — ω-кривые вещества с жидкорастянутым слоем.

Таким образом имеется еще и вторая область малой сжимаемости слоя, которая при экстраполяции дает величину $\omega_2 = 48$ Å^2. Многие другие вещества, как спирты, нитрилы, амиды и т. д., также имеют $\omega_2 = 48$ Å^2; фенол показывает $\omega_2 = 39$ Å^2. Эту область нередко называют областью жидкорастянутого слоя (flüssig

ausgedehnte Schicht; liquid expanded film). Аномалии, обнаруженные Лэнгмюром[1] у олеиновой кислоты, объясняются тем, что эта кислота уже при комнатной температуре дает такие жидкорастянутые слои. Лэнгмюр установил, что величина ω_1 для этой кислоты много больше, чем ω_1 табл. 1, а именно равна 46 Å^2; он объяснил это тем, что двойная связь, играя роль гидрофильной группы, также обращена к воде, благодаря чему и возрастает потребность молекул в занимаемой ими площади.

В объяснении описанного явления не существует единогласия[31]. В то время как конденсированные пленки могут быть как твердыми, так и жидкими, жидкорастянутые пленки, повидимому, всегда остаются жидкими. Занимаемая ими поверхность меньше той, которая потребовалась бы, если бы молекулы лежали плашмя возле друг друга; но она, конечно, значительно больше поверхности, занимаемой близко сдвинутыми, вертикально стоящими молекулами, как это имеет место в конденсированном состоянии. Таким образом казалось, что молекулы размещены каким-либо образом наклонно друг относительно друга. Адам хотел бы принять, что с повышением температуры конденсированный слой постепенно разрыхляется, и так как при этом головы молекул взаимодействуют сильнее, чем цепи, то эти последние, находясь в быстром тепловом движении, отодвигают молекулы друг от друга*. Это толкование вынудило бы предположение, что жидкорастянутые слои построены из молекулярных групп, которые занимают бо́льшую поверхность, чем молекулы в конденсированном состоянии. Остается поразительным, что величина площади, занимаемой одной такой группой, так мало изменяется и, таким образом, величина ω_2 в столь высокой степени постоянна.

От этих жидких растянутых слоев Адам[32] отличает „парообразно растянутые слои“ (dampförmig gedehnte Schichten; vapour expanded films). Для них при увеличении площади сразу наступает обычное газовое состояние без промежуточного состояния постоянного двухмерного давления. Подобные отношения имеются у многих эфиров, как, например, у этил-пальмитата.

Все эти явления в высшей степени чувствительны по отношению к внешним влияниям. Так, жидкорастянутые пленки олеиновой кислоты на поверхности разведенного раствора кислоты превращаются в почти нормальные газовые, если в воде растворить перманганат[33]. Это хорошо объясняется следующим образом: химическое взаимодействие перманганата с двойными связями олеиновой кислоты обусловливает то, что молекулы олеиновой кислоты распространяются по поверхности не в полувыпрямленном положе-

* Сторонниками такого предположения вращающихся цепей являются Мюллер (Nature 19. III, 1932) и Бернал (Bernal, Nature 11. VI, 1932), которые полагают, что в кристаллах углеводородов вблизи точки плавления цепи начинают совершать вращательное движение, что должно приводить к увеличению занимаемой ими площади примерно на 19,6 Å^2.

нии, а плашмя, что весьма благоприятно для появления у пленки газовых свойств. Наоборот, наблюдается, что если к жирным кислотам в условиях, при которых они обычно образуют жидкорастянутые пленки, прибавить в достаточном количестве холестерин, слои их остаются конденсированными[34]. Повидимому, твердые, вертикально стоящие, молекулы холестерина препятствуют начинающемуся разрыхлению конденсированной пленки жирной кислоты.

III. Результаты капиллярно-химических исследований слоев растворимых веществ

6. До сих пор мы говорили об органических веществах, практически нерастворимых в воде, или же о веществах, чрезвычайно трудно растворимых. Можно, однако, многие из вышеописанных явлений наблюдать также и для органических веществ с низким молекулярным весом, истинно растворимых, дающих с водой капиллярно-активные растворы. Это было сделано еще Лэнгмюром в его классической работе. Здесь идет речь о свойствах тех слоев, которые образуются путем адсорбции органических молекул на границе с газовой фазой. При этом обычно характеризующие явление величины не меряются непосредственно. О них судят по поверхностному натяжению капиллярно-активного раствора. Это удается сделать на основании известного уравнения Гиббса, которое благодаря применимости закона вант-Гоффа к разведенным растворам имеет вид:

$$a = -\frac{C}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dc}. \qquad (4)$$

Здесь a—приходящееся на 1 $см^2$ поверхности адсорбированное количество вещества, c—концентрация равновесия в растворе. Это уравнение выводится на основании общих принципов термодинамики. Оказалось, что его трудно экспериментально подтвердить, так как трудно измерить на фазовой границе жидкость/газ величину a. Количество вещества, адсорбированного на 1 $см^2$ поверхности, очень мало; кроме того, точное отделение намеченной и достаточно большой поверхности от остальной жидкости является совсем не простой задачей. Мак-Бен[35] пытался это делать, срезая как микротомом верхний слой жидкости и подвергая его анализу. По этому способу нож, помещенный точно под самой поверхностью капиллярно-активного раствора различных веществ (капроновая кислота, фенол, p-тулоидин и др.), находившегося в длинной прямоугольной кювете, проскакивал под всей этой поверхностью, как бы срезая поверхностный слой. Полученные таким образом величины a хорошо совпадали с теми, которые вычислялись на основании уравнения (4).

По большей части встречается надобность только в вычислении величины a на основании уравнения (4). Для этого пользуются еще одной зависимостью, которая выражает связь σ с концентрацией c

капиллярно-активного вещества. Весьма часто применяют формулу, данную Шишковским[36]:

$$\Delta = \frac{\sigma_M - \sigma_L}{\sigma_M} = b \cdot \ln\left(\frac{c}{c_1} + 1\right), \qquad (5)$$

где b и c_1—константы, причем b мало меняется для различных веществ, тогда как c_1 является величиной, характеризующей капиллярную активность органического вещества. Если продифференцировать уравнение (5) и сравнить $\frac{d\sigma_L}{dc}$ с производной $\frac{d\sigma}{dc}$ из уравнения (4), то получим:

$$a = \frac{b \cdot \sigma_M}{RT} \cdot \frac{c}{c + c_1}. \qquad (6)$$

При больших концентрациях можно пренебречь c_1 и получить:

$$a_\infty = \frac{b\ \sigma_M}{RT} \qquad (7)$$

— выражение, в которое входят лишь постоянные величины. Из уравнения (7) вытекает, что для высоких концентраций количество адсорбированного капиллярно-активного вещества — постоянно. Можно считать это заключение находящимся в согласии с тем, что σ — c-кривая капиллярно-активного вещества в водном растворе (рис. 7) в области больших концентраций имеет пологий участок BC, который объясняют адсорбционным насыщением.

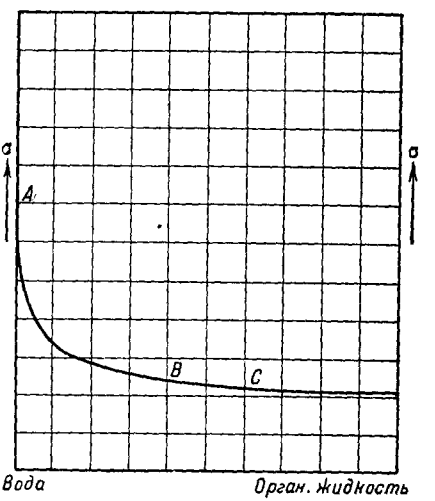


Рис. 7. σ — c-кривая.

Из соображений, которые приводят к уравнениям (6) и (7), и из некоторых других, которые мы здесь не излагаем, вытекает, что формула Шишковского основана на следующих предпосылках[37]: адсорбционный слой должен быть мономолекулярным; поэтому в предельном случае он может заключать только определенное количество адсорбированных молекул, и в области малой адсорбции дело идет скорее о взаимодействии адсорбированных молекул с молекулами растворителя, чем о действии органических молекул в адсорбционном слое друг на друга. Так, согласно Фрумкину[38] отклонения от формулы Шишковского, которые наблюдаются для веществ с более высоким молекулярным весом — с 8 углеродными атомами и более, объясняются тем, что должно быть принято во внимание притяжение между молекулами органического вещества.

Имеются, таким образом, основания принимать, что адсорбционное насыщение соответствует конденсированному состоянию.

Площадь, занимаемую в этих условиях каждой молекулой—ω_1', легко подсчитать из величины a_∞; она равна:

$$\omega_1' = \frac{1}{N \cdot a_\infty} = \frac{RT}{Nb\,\sigma_M}, \tag{8}$$

где N обозначает число Лошмидта. Для жирных кислот, которые практически все имеют одинаковые b, была получена величина $\omega_1' = 31\,\text{Å}^2$, которая, следовательно, значительно больше $\omega_1 = 21\,\text{Å}^2$ для максимально уплотненных нерастворимых слоев.

Имеются справедливые сомнения в применимости формулы Шишковского, которая уравнение Гиббса в форме, приведенной выше и применимой к разведенным растворам, распространяет излишне далеко. Шофильд и Ридил поэтому поступили иначе[40]: они вычисляли адсорбированное количество, например, спирта в водном растворе, на основании уравнения Гиббса в его общем виде, в котором активность раствора принимается во внимание по присущему ему давлению пара. При этом с увеличением концентрации не получается, как этого требует формула (5), постоянного максимума адсорбции; хотя максимум вообще и наблюдается но при дальнейшем увеличении концентрации кривая опускается и показывает неизменный ход при значительно меньших относительно максимальных значениях ординат.

Как следует объяснять этот запутанный ход кривой, остается неясным. Возможно, что при увеличении концентрации алкоголя все большее количество молекул воды притягивается на поверхность так, что может образоваться слой воды, лежащий непосредственно под верхним (спирта)*.

Площадь, занимаемая при максимуме адсорбции каждой молекулой, оказалась равной $24\,\text{Å}^2$. Это уже лучше соответствовало состоянию максимального уплотнения при вертикальной ориентировке молекул, чем вышеприведенная цифра для жирных кислот. Для фенола была найдена[42] таким же путем величина площади, занимаемая каждой молекулой при максимуме адсорбции, и оказалась также равной $24\,\text{Å}^2$, эта величина хорошо совпадает с величиной ω_1, которая была приведена выше для дериватов бензола с группой OH и углеродной цепью в пара-положении.

7. Легче подвергнуть исследованию другой тип состояний адсорбционного слоя, попытавшись установить, насколько для разведенных растворов выполняется уравнение (1). Давление S вычисляется, как разность поверхностных натяжений чистой воды σ_M и раствора σ_L, Ω, а также ω из величины a на основании уравнения Гиббса, которое здесь спокойно можно применять в виде уравнения (4). Теория здесь хорошо была подтверждена опытом[43] для целого ряда веществ, например, для разведенных (по большей

* Это объяснение, выдвинутое Адамом[41], основывается на предположении нарушения предпосылок, сделанных при выводе уравнения Гиббса, а именно — допущения отсутствия адсорбции воды.

части в слабых растворах HCl) жирных кислот от масляной до каприновой. Если произвести экстраполяцию кривой ($S\omega$; S) по отношению к малым значениям S, то величина $S\omega$ для комнатной температуры приближается к теоретически требуемой, т. е. к 400. Как велико здесь сходство с газовым состоянием показывает рис. 8, который в несколько измененном виде взят из одной из работ Шофильда и Ридила. По оси ординат отложено не $S\omega$, а отношение $\frac{S\omega}{RT}$, которое согласно уравнению (2) при идеальном разведении должно принять значение, равное единице.

Кривые *1* и *2* относятся к каприловой и каприновой кислотам при 25°; кривая *3* есть кривая $\left(\frac{pv}{RT};\ p\right)$ для газообразной CO_2 при 100° С.

При больших значениях S, которые в большинстве случаев непосредственно и получаются из измерений [44], — выполняется уравнение (2). В нем величина β представляет собой поправку на площадь, занимаемую самими молекулами; с ее помощью вычисляется площадь, занимаемая каждой молекулой, — она равна $\frac{2\beta}{N}$ [45]. Фольмер при таком способе расчета получил для низших спиртов, жирных кислот, аминов и т. д. величину ω_1' в среднем около 30 Å²; Шофильд и Ридил для низших членов ряда жирных кислот — в среднем приблизительно 24 Å².

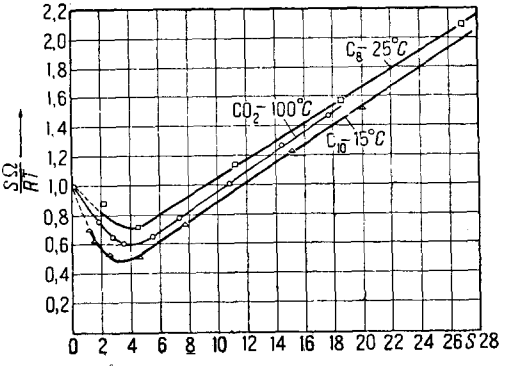


Рис. 8. Сравнение $S\Omega$ — S - кривой с pv — p - кривой.

Эти цифры как будто бы говорят за то, что молекулы в таких разведенных адсорбционных слоях еще сохраняют достаточно выраженное вертикальное положение, что является весьма удивительным в связи с только что освещенными нами вопросами.

8. При сравнении капиллярно-активных свойств различных веществ, относящихся к одному и тому же гомологическому ряду, встречается новое явление, для объяснения которого весьма удобно допущение об известной ориентации молекул в адсорбционном слое. Рис. 9 показывает характерный ход кривых для низших жирных кислот.

Ясно видно, как понижение поверхностного натяжения, т. е. капиллярная активность, закономерно увеличивается по направлению от начала ряда. Совершенно аналогичен ход кривых для многих других органических веществ, каковы, например, спирты, аль-

дегиды, амиды, эфиры и т. д. Эту закономерность называют правилом Траубе. Если сравнить понижение поверхностного натяжения для данной концентрации, то легко обнаружить, что она всякий раз возрастает приблизительно втрое, когда мы переходим от одного вещества к другому, обладающему одной лишней группой CH_2. Уже упоминалось, что постоянную C в уравнении Шишковского можно рассматривать как меру капиллярной активности; C есть концентрация капиллярно-активного вещества, которая обусловливает понижение поверхностного натяжения $\left(\frac{\sigma_M - \sigma_L}{\sigma_M}\right)$ — в 14%. Применение формулы Шишковского здесь оправдывается, так как правило Траубе для малых и средних концентраций выполняется. Таким образом обратная величина от C_1 $v = \frac{1}{C_1}$ с капиллярной активностью растет в геометрическом отношении, в то время как молекулярный вес увеличивается в арифметическом. Выполняется, следовательно, уравнение:

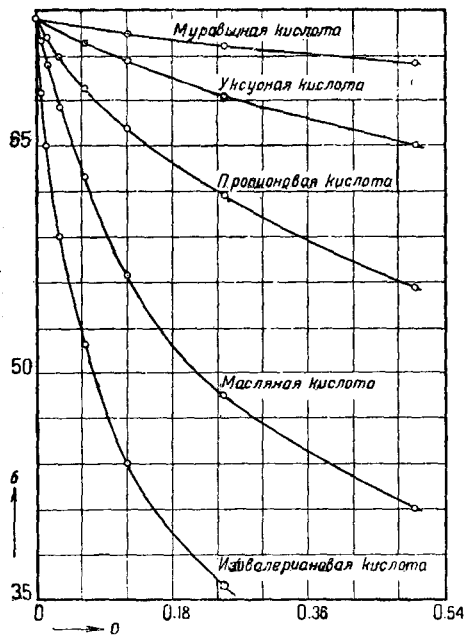


Рис. 9. $\sigma - c$-кривые гомологического ряда жирных кислот.

$$v = e^{kM},$$

где M — молекулярный вес, k — постоянная. Для двух веществ, следующих в гомологическом ряду друг за другом, положение которых, следовательно, характеризуется индексами n и $(n+1)$, имеем:

$$\frac{v_{n+1}}{v_n} = e^{k(M_{n+1} - M_n)}. \tag{9}$$

С другой стороны, Лэнгмюр показал, что капиллярная активность находится в подобном же отношении к величине работы λ, которая соответствует переходу 1 *моля* органического вещества концентрации C изнутри раствора на его поверхность. Имеет место, следовательно, такое отношение:

$$\frac{v_{n+1}}{v_n} = e^{\frac{1}{RT}(\lambda_{n+1} - \lambda_n)}. \tag{10}$$

Из уравнений (9) и (10) получаем:

$$\Delta = \lambda_{n+1} - \lambda_n = RT \cdot k\,(M_{n+1} - M_n), \tag{11}$$

т. е. в гомологическом ряду для каждой смежной пары веществ имеется постоянная разность в работах, которые требуются для перенесения 1 *моля* капиллярно-активного вещества изнутри раствора на поверхность; в гомологическом ряду величина работы λ, следовательно, линейно увеличивается с молекулярным весом.

Лэнгмюр сделал отсюда естественное заключение, что цепи этих органических молекул в разведенных поверхностных слоях лежат плашмя на поверхности. В таком случае все CH_2-группы равноценны по своему действию и можно ожидать, что каждая новая CH_2-группа потребует одинакового увеличения работы. Таким образом в разведенных адсорбционных слоях молекулы лежат плашмя, также как это принимается для нерастворимых веществ, например, эфиров двуосновных кислот; при сжатии – молекулы постепенно выпрямляются и, наконец, при насыщении поверхности, т. е. в конденсированном слое, практически ориентируются вертикально.

В то время как вертикальное положение молекул в уплотненных адсорбционных слоях не встречает сомнений ни с чьей стороны, положение молекул плашмя на поверхности, рассматриваемое как общее правило для разведенных адсорбционных слоев, отнюдь не является общим мнением. Как указывалось выше, ряд исследователей (Фольмер, Шофильд, Ридил) пришли к заключению, что вычисляемая из величины β величина площади, приходящаяся на каждую молекулу для газовых пленок истинно растворимых органических веществ с малым молекулярным весом, для которых применимо уравнение (2), указывает на почти правильное вертикальное положение молекул.

Нижеследующие факты привели Касселя [46] к такому же заключению: капиллярно активное действие паров парафинов (от нормального бутана до нормального гептана) соответствует правилу Траубе и следует двухмерному уравнению состояния, которое говорит за лежачее положение молекул и за сильное притяжение между ними; таким образом нельзя просто воспользоваться уравнением (2), а надо ввести в него некоторый член, выражающий такого рода взаимодействия молекул. Для растворимых в воде капиллярно-активных веществ, как, например, низших спиртов, жирных кислот и т. п., напротив, применимо уравнение (2) без поправок. Так как притяжение приписывается цепям, то остается непонятным, почему для растворимых веществ с малым молекулярным весом, если их молекулы, действительно, занимают лежачее положение, не наблюдается межмолекулярного притяжения, как это имеет место для парафинов. Кассель объясняет это тем, что молекулы этих растворимых веществ не лежат горизонтально, а скорее стоят вертикально. То, что правило Траубе, несмотря на это, выполняется, должно иметь тогда другое объяснение. Величина λ растет пропорционально числу групп CH_2 потому, что пропорционально поверхности (или объему) группы CH_2 увеличивается работа прохождения органической молекулы на поверхность сквозь системы ван-дер-ваальсовых сил, действующих между молекулами воды. Повидимому, ме-

ханизм упомянутого процесса весьма отличен от того, с помощью которого нерастворимые молекулы парафина связываются поверхностью воды.

На основании сравнения величины работы, которая требуется для перенесения органических молекул из раствора на его поверхность (или в газовую фазу) Фрумкин [47] делает заключение, что существует притяжение между поверхностью и отдельными группами CH_2, а это говорит в пользу представления о лежачем положении молекул. Такая точка зрения, однако, основывается на экстраполяции, которая, по нашему мнению, распространена излишне далеко.

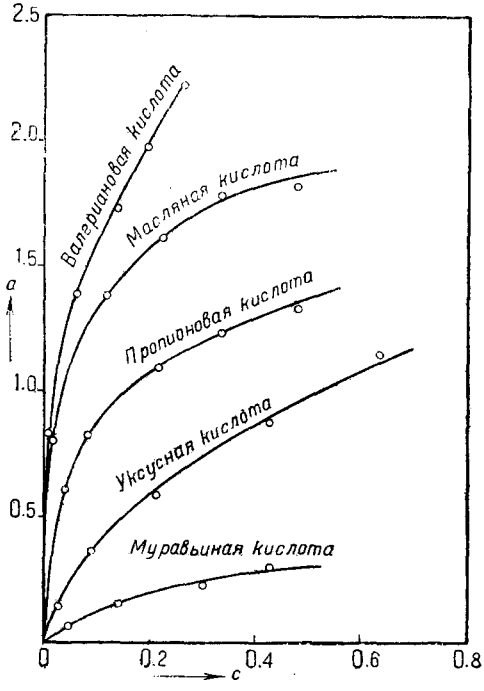


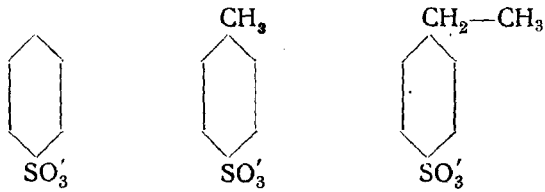
Рис. 10. Адсорбционные изотермы жирных кислот на $Si_6O_3H_6$ (Siloxen).

Как это будет ясно ниже, многое, помимо приведенного, говорит за то, что высокоатомные в воде нерастворимые молекулы в адсорбционных слоях, даже при больших разведениях, лежат почти горизонтально, в то время как низкомолекулярные, истинно растворимые вещества имеют молекулы также и в разведенных слоях стоящими практически вертикально.

Независимо от того, имеет ли правило Траубе во всех случаях одно и тоже объяснение или нет, мы должны подчеркнуть, что оно наблюдается для удивительно большого числа процессов на поверхностях раздела фаз, а не только для случая понижения, поверхностного натяжения жидкостей (как бензол [48] и ртуть [49]) относительно водных растворов капиллярноактивных веществ. Связь между адсорбцией и понижением поверхностного натяжения, выражаемая уравнением Гиббса, обусловливает также и то, что правило Траубе выполняется во многих случаях адсорбции на твердой поверхности [49]. На рис. 10 в качестве примера приведены кривые адсорбции жирных кислот на $Si_6O_3H_6$ (Siloxen), который является гидрофобным, в воде нерастворимым и сильным адсорбентом. По оси ординат отложено адсорбированное количество вещества a_1 (которое в противоположность a рассчитано на 1 *г* адсорбента), по оси абсцисс — кон-

центрация вещества в растворе по наступлении равновесия [50]. Подобные же отношения наблюдались для адсорбции многих органических веществ на угле. Эти факты позволяют на основе уравнения Гиббса поставить в связь также и адсорбцию на твердой поверхности с поверхностным натяжением.

Правило Траубе применимо только к неэлектролитам и слабым электролитам. Повидимому, требуются особые условия, чтобы оно выполнялось также и для ионов. Так, удивительным, образом оно выполняется для анионов бензол-толуол- и этилбензолсульфоновой кислоты:



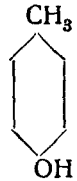
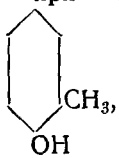
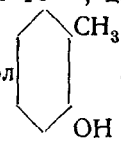
Это наблюдается при понижении поверхностного натяжения воды натровыми солями этих кислот, при влиянии на катафарез частиц золя гидроокиси железа (FeO.OH), а также при влиянии на их коагуляцию [51]. Оба последние явления тесно связаны с адсорбцией этих анионов на поверхности частиц. Эти ионы характеризуются следующей особенностью: резко гидрофильная SO_3-группа заставляет ион строго ориентироваться одним концом к воде; жесткое бензольное ядро, как это вытекает из свойств многократно упоминавшихся фенолов, весьма склонно при этом занять вертикальное относительно поверхности положение; таким образом другой конец иона с гидрофобной цепью вынужденным образом поворачивается в сторону газовой или твердой фазы.

IV. Сравнение результатов исследований, полученных методами капиллярной химии с другими исследованиями

9. До сих пор мы говорили об исследованиях, которые касались только измерений поверхностного натяжения или разностей поверхностных натяжений; причем, почти исключительно рассматривались явления на поверхности раздела между жидкой и газообразной фазами. Ниже будет показано, насколько другие методы способны дополнить и расширить наши сведения в рассматриваемой области и каковы явления, протекающие на различных фазовых границах.

Весьма ценным вкладом являются результаты электрокапиллярных исследований. Фрумкин [52] в связи со старыми работами Кенрика [53] показал, как может быть измерено изменение разности потенциалов на границе жидкой и газообразной фазы. Мы не будем входить в рассмотрение его метода. Дело здесь идет о так

называемом ε-потенциале, некоторой силе $\Delta\varepsilon$ на границе фаз (Phasengrenzkraft), которая направлена вертикально к поверхности их раздела. Ее абсолютную величину нельзя измерить, можно только установить ее изменения относительно первоначальной величины потенциала поверхности раздела: вода/воздух. Эта погранично-фазовая сила определенным образом зависит от состава самого внешнего поверхностного, т. е. адсорбционного слоя. Вследствие этого можно на основании соответствующих электрических измерений подтвердить многое из того, что было установлено для свойств адсорбционных слоев из измерений поверхностного натяжения. В качестве примера мы приведем только следующее: органические, капиллярно активные и, следовательно, хорошо адсорбирующиеся вещества влияют на величину $\Delta\Sigma$ гораздо сильнее, чем слабо адсорбирующиеся неорганические электролиты; так как $\Delta\Sigma$ увеличивается с увеличением количества адсорбированного вещества, то в гомологических рядах мы вновь встречаемся с правилом Траубе, когда сравниваем концентрации различных веществ такого ряда при равных $\Delta\varepsilon$. В некоторых случаях для адсорбционных слоев истинно растворенных веществ удается сделать заключение об ориентации их молекул; при этом следует иметь в виду, что эти молекулы являются полярными. Полярность, поскольку она характеризуется дипольными моментами, полученными на основании диэлектрических постоянных, не следует смешивать с противопоставлением углеродной цепи и гидрофильного конца молекулы, что во многих случаях является решающим для характеристики капиллярно-активных свойств многих органических веществ. Так, дипольные моменты спиртов, начиная с метилового и кончая нормальным гексиловым, лежат в пределах $1{,}62—1{,}66 \cdot 10^{-18}$, не показывая при этом никакого закономерного хода; а одновременно капиллярная их активность соответственно правилу Траубе возрастает в 3^5 раз. Может быть следовало бы полярность молекул, когда имеется в виду противопоставление гидрофобных цепей их гидрофильным „головам", характеризовать специальным термином; можно было бы подобные вещества называть гидрополярными. Фрумкин следующим образом объясняет появление $\Delta\varepsilon$ для этих истинно растворенных органических веществ, не принадлежащих к электролитам: молекулы этих веществ, будучи полярными, имеют, следовательно, изрядный дипольный момент; ориентируясь на поверхности, они оказываются обращенными отрицательными гидрофильными группами (OH-группы спиртов, COOH-группы жирных кислот, и т. д.) — к воде, а положительными гидрофобными CH_3-группами — наружу. И действительно, из измерений $\Delta\varepsilon$ вытекает, что положительные заряды обращены к газовой фазе, а отрицательные — к воде. Таким путем, однако, нельзя сделать окончательного заключения относительно того, стоят ли молекулы строго вертикально или лежат почти плашмя на поверхности, поскольку нам известно лишь, что отрицательные группы несколько в большей степени обращены в сторону воды. Больше

данных дает изучение крезолов [54]. *p*-крезол  с наибольшим дипольным моментом $m = 1{,}81 \cdot 10^{-18}$ дает большую величину $\Delta\Sigma$, равную, например, 224 mV при концентрации $C = 37{,}5$ *миллимолей* на L, тогда как *o*-крезол  обладающий минимальным $m = 1{,}54 \cdot 10^{-18}$, дает $\Delta\Sigma = 19$ mV при $C = 50$ *миллимолей* на L; *m*-крезол  занимает промежуточное положение — $m = 1{,}76 \cdot 10^{-18}$, $\Delta\Sigma = 148$ mV при $C = 40$ *миллимолей* на L. При этом все три крезола понижают поверхностное натяжение практически одинаково. Повидимому, *p*-крезол хорошо ориентирован, и молекулы его стоят почти вертикально, тогда как молекулы *o*-крезола почти плашмя лежат на поверхности. Если бы это было не так, то *o*-крезол соответственно своему относительно высокому моменту должен был бы обусловить значительно большую величину скачка потенциала ($\Delta\varepsilon$). В согласии с вышеизложенным находится также и то, что площадь, приходящаяся на каждую молекулу в состоянии максимального уплотнения, рассчитанная из величины a_∞, для *p*-крезола значительно меньше, чем для *o*-крезола.

При измерениях на тонких слоях нерастворимых веществ были получены результаты, подобные вышеприведенным [55]. Так, при сжатии слоя $\Delta\Sigma$ увеличивается до некоторой максимальной величины, которая при дальнейшем сжатии не изменяется. Эту максимальную величину следует приписать, таким образом, конденсированному состоянию. При измерениях Фрумкина, например, для миристиновой кислоты, насыщение достигалось при величине $a = 7{,}6 \cdot 10^{-10}$ *моля* на 1 *см*^{2}; из данных Адама, согласно которым на 1 молекулу приходится 21 Å^2, получается величина в $7{,}7 \cdot 10^{-10}$ *моль/см*^{2}.

Весьма характерен подъем $\Delta\varepsilon$ при увеличении числа молекул на единицу площади, что было обнаружено измерением Гюо [56] на трилаурине (рис. 11).

Между $\Delta\varepsilon$ и дипольным моментом m молекулы нужно ожидать следующей зависимости: если ось молекулы наклонена к поверх-

ности под углом α, то нормальный относительно поверхности момент $m_1 = m \cdot \sin\alpha$; если на 1 *см*^{2} поверхности находится n молекул, то момент двойного слоя равен $n \cdot m \cdot \sin\alpha$ и для $\Delta\Sigma$ получаем *:

$$\Delta\varepsilon = 4\pi \cdot nm \sin\alpha. \qquad (12)$$

На рис. 11 по оси ординат отложено $\Delta\varepsilon$, по оси абсцисс — n. Кривая от 0 до точки A поднимается очень медленно; соответственно этому и угол α при малых поверхностных концентрациях весьма мал; молекулы, следовательно, лежат плашмя. В этой начальной области молекулы почти не взаимодействуют, поэтому $\Delta\varepsilon$ пропорционально n. От A до B подъем уже не является линейным, кривая поднимается значительно круче; растет не только n,

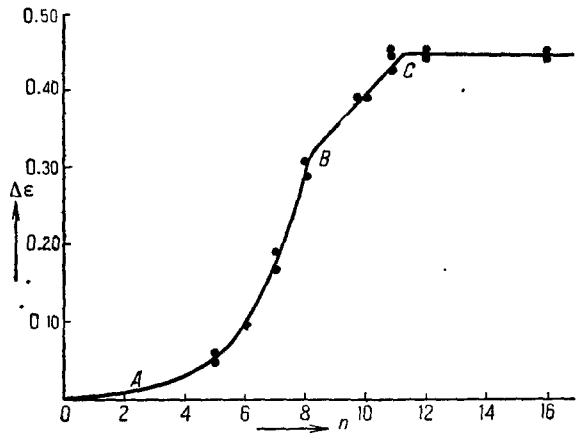


Рис. 11 Зависимость $\Delta\varepsilon$ от поверхностной концентрации молекул.

но и $\sin\alpha$. Все плотнее сжимаемые молекулы, все более выпрямляются, стремясь занять вертикальное положение. Между B и C $\Delta\varepsilon$ вновь делается пропорциональным n. Молекулы теперь стоят вертикально, $\sin\alpha$ более не изменяется, однако молекулы способны еще уплотняться. В C наступает насыщение и одновременно достигается постоянство величины $\Delta\varepsilon$. Согласно Шульману и Ридилу [57] зависимость электрического момента, нормального к поверхности ($m \sin\alpha$), от количества и расположения молекул на поверхности еще сложнее; однако и они пришли к заключению,

* Двойной электрический слой можно рассматривать как плоский (атомный) конденсатор с емкостью c и зарядом e; тогда $\Delta\varepsilon = \frac{e}{c} = 4\pi el$, где l расстояние между обкладками (емкость отнесена к единице площади, диэлектрическая постоянная равна единице). Произведение el есть дипольный момент, равный $el_1 \sin\alpha = m \sin\alpha$. Окончательно, следовательно, получаем:

$$\Delta\varepsilon = 4\pi \cdot n \cdot m \cdot \sin\alpha.$$

что в двухмерно-газовом состоянии молекулы капиллярно-активных высокомолекулярных веществ лежат плашмя на поверхности.

Все эти опыты с большой вероятностью указывают на то, что молекулы нерастворимых высокомолекулярных веществ в разведенных поверхностных растворах лежат горизонтально, а при сжатии вплоть до конденсированного состояния выпрямляются и ориентируются вертикально; в то же время весьма вероятно, что молекулы истинно растворимых, низкомолекулярных капиллярно-активных веществ также и в разведенных адсорбционных слоях стоят почти вертикально.

10. При исследовании явлений, которые наблюдаются для конденсированных слоев, может быть найдена площадь, занимаемая одной молекулой, т. е иначе говоря, мы получаем возможность с помощью этих измерений судить о некоторых из размеров молекул. Спрашивается, насколько таким образом полученные результаты совпадают с результатами, полученными другими путями, например рентгенографически. Ответ таков что касается порядка величин, то совпадение хорошее, в деталях, однако, имеются расхождения. Эти расхождения заключаются почти во всех случаях в том, что величины, получаемые рентгенографически, при исследовании кристаллов оказываются меньше соответственных величин, найденных капиллярно-химически. Так, разнообразные эксперименты, произведенные капиллярно-химическими методами над нерастворимыми дериватами фенола, а также и над самим растворимым фенолом, дают для величины поперечника бензольного ядра 24 Å^2; рентгенографические снимки кристаллов нафталина и антрацена дают для этой величины 21,5 Å^2. Найденная для конденсированного состояния очень многочисленных веществ величина 21 Å^2 приписывается площади, занимаемой группой CH_3. Из рентгенографических измерений на углеводородах, жирных кислотах и других веществах был получен поперечник углеродной цепи, равный 18,5 Å^2. В настоящее время еще не ясно, как следует объяснить это расхождение. По большей части объясняют это тем, что молекулы в поверхностном слое не стоят строго вертикально, а наклонены к поверхности под некоторым углом, что и обусловливает кажущееся преувеличение поперечника. Это объяснение для дериватов бензола, конечно, мало вероятно. Упомянутые расхождения, кроме того, объясняются нередко и тем, что в мономолекулярных слоях между молекулами органического вещества находятся молекулы воды, благодаря чему и не может наступить столь же строгой ориентировки, как это имеет место в кристаллах.

Из величины площади, занимаемой одной молекулой в плотно сжатом, хорошо ориентированном поверхностном слое, может быть, конечно, получена толщина слоя, а вместе с тем и длина молекулы (δ):

$$\delta = \frac{M}{N\rho\omega}. \qquad (13)$$

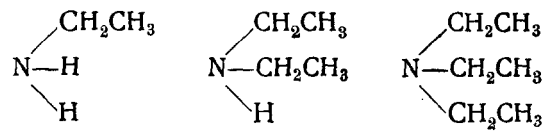
Здесь N — число Лошмидта, ρ — плотность органического вещества.

δ — для простых цепей, как цепи спиртов, жирных кислот и т. д. тем больше, чем длиннее углеродная цепь; если δ разделить на число углеродных атомов цепи, то получим расстояние, на котором CH_2-группы находятся друг от друга. Это расстояние, вычисленное из измерений Адама[58], равно 1,4 Å; рентгенографически[59] для него получена величина 1,27 Å. Это расстояние, таким образом, меньше, чем расстояние между углеродными атомами алмаза, в котором атомы весьма уплотнены, а соответственное расстояние равно 1,54 Å. Из этого можно сделать заключение, что углеродные атомы в молекулярных цепях расположены зигзагообразно.

Для случая конденсированного состояния адсорбционных слоев, если принять во внимание уравнение (8), получим:

$$\delta = \frac{M}{N\rho\omega_1} = \frac{b\cdot\sigma_M}{RT}\cdot\frac{M}{\rho}. \qquad (13a)$$

Для гомологического ряда аминов, моно-, ди- и триэтиламина:



была получена с помощью величины b, найденной на основании уравнения Шишковского, достопримечательная закономерность[60]. Величины b для этих трех веществ относятся между собой, как:

$$0{,}286 : 0{,}179 : 0{,}132 = 2{,}17 : 1{,}36 : 1;$$

их молекулярные объемы $\frac{M}{\rho}$ дают обратное отношение:

$$1 : 1{,}35 : 8{,}12.$$

Из уравнения (13а) тогда следует, что длина молекул этих трех аминов в поверхностном слое — одинакова. Молекулы лежат, обращенные атомами азота к воде, а CH_3-группами наружу.

Уплотнение слоя значительнее, чем для молекул ранее упоминавшихся органических веществ; ω_1-величины были получены равными 19—31—42 Å^2. Для группы CH_3 моноэтиламина величина в 19 Å^2 много ближе к найденной из рентгенографического анализа и равной 18,5 Å^2, чем упоминавшаяся нами величина в 21 Å^2. Для двух других аминов на каждую отдельную CH_3-группу приходится еще меньшая площадь.

11. Из вышеизложенного вытекает, что связь между строением органических молекул и теми отношениями, которые наблюдаются

для адсорбционных слоев, особенно в уплотненном, конденсированном состоянии не всегда бывает вполне определенной. Так, например, можно напомнить о том, что эфиры двуосновных кислот показывают нормальную величину ω_1 максимального уплотнения так, что приходится принимать, что они только одним своим концом обращены к воде; тогда как можно было бы ожидать вследствие гидрофильности противоположных концов молекулы для величины занимаемой ею площади другую (бо̀льшую) величину. Все же в ряде случаев из капиллярно-химических отношений удается делать весьма ценные заключения о строении молекул высокомолекулярных веществ.

В качестве примера укажем на найденные Руцича (Ruzicka) циклические кетоны. На основании их химических свойств он пришел к заключению, что в соединениях, имеющих строение $C_nH_{2n}CO$, все углеродные атомы замкнуты в кольцо, и притяжение между длинными участками цепи обусловливает их тесное положение вблизи друг от друга. Справедливость такого предположения интересно было проверить капиллярно-химическим методом. Упомянутые вещества принадлежат к ясно выраженным гидрополярным. Группа CO должна быть обращена к воде, а обе, выдающиеся наружу, соединенные в кольцо, цепи должны занимать удвоенную относительно одной цепи площадь; должно иметь место:

$$\omega_1 = 2 \cdot 21\,\text{Å}^2 = 42\,\text{Å}^2.$$

Для высокомолекулярных кетонов с 29 и 30 углеродными атомами это действительно и наблюдается[61]; для тонких слоев этих веществ на поверхности воды получаются простые $s - \omega$-кривые — вроде приведенных на рис. 3, с крутым подъемом, а величина ω_1, для кетона $C_{29}N_{58}CO$, как при 1°, так и при 11—15°, оказалась равной 43 Å^2, для кетона $C_{28}N_{56}CO$ при 1 — 45 Å^2, при 11—15° — 47 Å^2. Также и длина молекулы оказалась соответствующей ожидаемой. Она равнялась для кетона с 30 атомами 19 Å; на каждую CH_2 - группу приходится, следовательно, 1/15 часть, т. е. 1,27 Å, что находится в хорошем согласии с вышеприведенной величиной, полученной рентгенографически. Кетоны с меньшим числом углеродных атомов, — с 14—21 атомами, — имеют $\omega_1 = 50$—60 Å^2; подъем кривой гораздо более крутой. Возможно, что здесь мы имеем дело с „жидкорастянутыми“ слоями. При объяснении строения некоторых высокомолекулярных спиртов капиллярно-химический метод был также применен[62] с успехом

V. Опыты с тонкими слоями, полученными из коллоидных растворов

12. До сих пор была речь только о таких веществах, которые, включая сюда и высокомолекулярные, все же являлись истинно растворенными. Можно с успехом капиллярно-химические

методы, описанные выше, применить для исследования высокомолекулярных веществ, которые обычно дают лишь коллоидные растворы. При этом поступают обычным образом, т. е. капле раствора испытуемого вещества в органическом растворителе, в котором данное вещество дает коллоидный или семиколлоидный раствор, дают распространиться по поверхности воды. Так, например, работал Кац[63] при своих исследованиях над дериватами целлюлозы. Однако, как это ни удивительно, такую задачу возможно решить гораздо проще. Так, например, можно заставить распространяться по поверхности воды или водного раствора каплю водного коллоидного раствора протеина, если при этом принять меры к тому, чтобы протеин не проник внутрь жидкости. Для этого пипетку, заключающую коллоидный раствор, необходимо осторожно приводить в соприкосновение с поверхностью, наклоняя пипетку, а помещенную на поверхность каплю надо заставлять растекаться лишь с помощью осторожного дуновения. Здесь можно использовать два явления: во-первых, то, что жидкость со слегка пониженным поверхностным натяжением, каковой является водный раствор протеина, хорошо растекается по поверхности жидкости с несколько бо̀льшим поверхностным натяжением и, во-вторых, то, что скорости диффузии такого коллоидно-растворенного вещества очень малы, а благодаря этому процесс проникновения протеина с поверхности в толщу жидкости занимает длительное время. Кроме того, во многих случаях белок, повидимому, видоизменяется химически — денатурируется и делается благодаря этому менее растворимым. Впервые таким способом Гортер и Гренделъ[64], пользуясь весами Лэнгмюра, произвели исследование целого ряда протеинов.

Рассмотрим теперь весьма разнообразные явления, наблюдаемые для белков. Их большая чувствительность к изменениям pH делает то, что свойства тонких слоев белка также в высокой степени зависят от pH жидкости, находящейся в кювете. Для яичного белка[65], например, при изоэлектрических условиях (pH = 4,7) получается очень тонкая пленка, для которой каждый миллиграмм белка приходится на 0,9 $м^2$; в то время как в области кислых реакций был найден минимум приблизительно в 0,1 $м^2$ при pH = 2,8; в щелочной области величина поверхности, приходящаяся на 1 *мг* белка, почти столь же резко убывает, при pH = 6 она равна 0,15 $м^2$. Во многих случаях получаются простые S—ω-кривые (подобные кривой рис. 3) с выраженной величиной ω_1; так это наблюдается, например, для гемоглобина как на нейтральной жидкости, так и на крепком растворе соляной кислоты. Величина ω_1, рассчитанная на одну молекулу, чрезвычайно велика, даже гораздо больше, чем можно было бы ожидать, принимая кубическую форму молекулы. Так, считая молекулярный вес гемоглобина * равным 68 000 ω_1 на поверхности 0,1-*n* рас-

* По вопросу о молекулярном весе гемоглобина и его дериватов см. Teh Svedberg, Koll. Z. 67; 1, 2, 1934.

твора, HCl равна 13 000 Å² при толщине слоя в 6—10 Å, тогда как для кубической молекулы можно было бы ожидать величины ω_1 равными 2000 Å² и толщины в 45 Å. При этом надо отметить, что эти фильмы ультрамикроскопически совершенно гомогенны. Они, следовательно, не построены, как это при других условиях нередко приходится наблюдать, из отдельных рассеянных по свободной поверхности коллоидных частиц. Обычно такие отношения объясняются следующим образом: частицы протеина на поверхности деформированы, а именно многие из них, если не всё, лежат, будучи обращены гидрофильными группами (COOH и NH_2-группы) к воде.

Подобным же образом ведут себя и дериваты целлюлозы. С помощью ультрамикроскопа можно обнаружить, что имеются весьма разнообразные виды белковых фильм: совсем неоднородные с беспорядочно распределенными островками, а также и довольно гомогенные. К последним принадлежат, например, такие, которые Кац получал на поверхности воды из раствора в хлороформе (триацетилцеллюлоза, лихенинацетат и др.). Толщина слоев была удивительно мала, она достигала только 5—9 Å; это соответствовало толщине молекулы гексозы. На этом основании, а, кроме того, принимая во внимание строение целлюлозы, можно было сделать заключение, что в тонких слоях отдельные макромолекулы целлюлозы, что справедливо и для ее дериватов, расположены плашмя на поверхности. Эти обстоятельства можно истолковать в пользу воззрений Штаудингера, который принимает, что и коллоидные растворы производных целлюлозы главным образом заключают макромолекулы. Не является, однако, исключенным, что находящиеся в растворе мицеллы, т. е. некоторые единичные образования, построенные из групп макромолекул, разделяются на отдельные макромолекулы при распространении по поверхности жидкой фазы.

VI. Опыты на поверхностях раздела другого рода

13. До сих пор мы по преимуществу говорили о поверхностях раздела между водой (или водным раствором) и воздухом; в заключение рассмотрим явления, которые наблюдались на поверхностях раздела другого рода. Выше уже упоминались некоторые опыты, проделанные на поверхности ртути; имеются и другие опыты такого же характера[66]; они в общем не привели пока к успешным результатам. Ртуть как жидкость мало пригодна для весов Лэнгмюра, так как твердые поверхности ею не смачиваются. Очень затрудняет эксперимент также и чрезвычайная чувствительность поверхностного натяжения ртути к следам загрязнений.

Весьма обстоятельно изучалось состояние двухмерного адсорбционного слоя на границе двух жидкостей. Так, Шофильд и Ридил[67] измерения Гаркинса и Кинга[68], которые касались влияния масляной

кислоты на пограничное натяжение вода/бензол, пересчитали с помощью способа, изложенного на стр. 758. Оказалось, что уравнение (2) выполняется, причем, если боковым притяжением молекул можно пренебречь, то этого же нельзя делать по отношению к площади, занимаемой самими молекулами.

Характерное различие между органическими молекулами, которые, не будучи гидрополярными, дают капиллярно-активные растворы (парафины), и молекулами, которые, кроме того, и гидрополярны (спирты, кислоты и др.), сказывается также и в различии этих жидкостей в отношении их кохэзионных свойств, с одной стороны, и адхэзионных относительно воды — с другой [69]. Мерой кохэзионного притяжения является удвоенная величина поверхностного натяжения. Мерой адхэзионного сцепления f между двумя жидкостями A и B является:

$$f = \sigma_A + \sigma_B - \sigma_{AB},$$

где σ_A и σ_B — поверхностное натяжение обеих жидкостей в чистом виде, σ_{AB} — поверхностное натяжение на границе A/B (для жидкостей, смешивающихся во всех отношениях, — $\sigma_{AB} = 0$). Рядом исследователей было установлено, что кохэзионное сцепление мало меняется от жидкости к жидкости. Величины для парафинов, спиртов, метилкетонов, кислот, нитрилов лежат между 37—55 $\frac{эрг}{см^2}$. Значительнее изменяются величины адхэзионного сцепления относительно воды (табл 2):

ТАБЛИЦА 2

Название вещества	$f\left(\frac{эрг}{см^2}\right)$
Парафины	35—45
Спирты	95
Метилкетоны	85—90
Кислоты	90—100
Нитрилы	90

Большие цифры для гидрополярных веществ объясняются сильным притяжением между их гидрофильными группами и водой. Можно было, однако, ожидать, что между OH-группами спиртов, COOH-группами кислот существует заметное притяжение. Так как это не сказывается в явлениях кохэзионного сцепления, то приходится думать, что на поверхности этих жидкостей упомянутые группы сильно переслоены CH_3-группами. Различия, однако, в величине кохэзионного сцепления все же настолько велики, что строгой ориентировки молекул CH_3-группами наружу допустить нельзя.

Подобное предположение подтверждается и тем фактом, что члены гомологического ряда гидрополярных веществ в виде чистых жидкостей имеют мало различающиеся величины поверхностного

натяжения, тогда как в разведенных водных растворах эти вещества, согласно правилу Траубе, чрезвычайно различно понижают поверхностное натяжение воды. Но также и здесь сделанное на основании вышеизложенных фактов заключение Лэнгмюра и Гаркинса о том, что в чистых жидкостях молекулы ориентированы CH_3-группами наружу — вызывает сомнение. Так, Сэгдн [70] показал, что заключения, которые на основании подобной ориентации молекул можно было бы извлечь относительно общего запаса поверхностной энергии органической жидкости, не подтверждаются на большом числе жидких дериватов бензола.

Из величин кохэзионного и адхэзионного сцепления можно вычислить так называемый коэфициент распространения, который указывает на степень склонности одной жидкости распространяться по другой; он равен разности между величиной адхэзионного (f) и кохэзионного (f_1) сцепления:

$$p = f - f_1 = \sigma_B - \sigma_A - \sigma_{AB}.$$

Так как гидрополярное строение при адхэзионных явлениях играет видную роль, то оно же должно иметь влияние и на коэфициенты распространения в том именно смысле, что резко гидрополярные вещества должны иметь и большие коэфициенты. Это действительно и наблюдается [71] для спиртов, жирных кислот и других веществ. Поразительно то, что негидрополярные парафины (гексан, октан) имеют положительную величину p, тогда как высшие парафины и другие органические жидкости (сероуглерод, иодистый метилен) имеют отрицательный коэфициент p, т. е. говоря иначе, — не имеют способности к распространению.

Способность к распространению органических жидкостей по поверхности воды тесно связана со способностью их к распространению по поверхности твердых тел, в частности по поверхности металлов [72], а также и с вопросом о стойкости образующихся в этом случае тонких пленок. Эти явления имеют также интерес и с технической точки зрения для разъяснения смазывающего действия [73]. Гидрополярное строение молекул и их ориентация в адсорбционных слоях, повидимому, и здесь играют важную роль; многочисленные противоречия, однако, не позволяют еще дать ясную картину смазывающего действия, как результата наличия ориентированных слоев *.

---

* Ориентация молекул органического вещества на поверхности твердого тела была с полной очевидностью установлена рядом авторов и при этом весьма различными методами; так, Трилла сделал это рентгенографически (см. также Metallwistschaft 7, 101, 1928), Кальман и Крейдл — методом измерения диэлектрических постоянных. В последнее время Рупп пришел к тем же результатам, пользуясь методом интерференции электронов; обработав полученные данные с помощью уравнения Брэгга, он установил изменения постоянных решетки со временем, что естественно поставить в связь с латентным периодом Гарди, теория которого недавно была разработана Дерягиным. Совершенно явная связь между величиной момента трения и ориентацией молекул („эффектом ориентации") была обнаружена

Многие исследователи склонны принимать, что ориентация молекул имеет важное значение также и для объяснения стойкости эмульсий [74]. Как известно, весьма стойкие эмульсии получаются от прибавления эмульгаторов, т. е. веществ, которые образуют адсорбционные слои на границе обеих жидких фаз. Эти эмульгаторы, как например мыла, сапонин, почти исключительно являются гидрополярными веществами, для которых можно ожидать обращения гидрофильных групп к воде, а гидрофобных — в сторону органической жидкости (или ртути). Рассматриваемые вещества, однако, почти все являются коллоидами или семиколлоидами и поэтому остается вопросом, не является ли характер и размещение мицелл в пограничном слое более важным, чем предполагаемая ориентация макромолекул.

В некоторых других случаях ориентация гидрополярных молекул, пожалуй, имеет бо́льшие основания быть признанной. Так, повышение стойкости так называемого серного золя Одена (частицы этого золя, повидимому, состоят из раствора серы в многосернистом водороде [75]) с помощью прибавления пентатионовой кислоты ($H_2S_5O_6$) можно объяснить тем, что эта кислота адсорбируется в виде ориентированных слоев; при этом атомы серы обращены к коллоидной частице, а гидрофильные кислородосодержащие группы—к воде [76]. Коллоидная частица, таким образом, делается в общем гидрофильной и коллоидный раствор, следовательно, устойчивее. Подобным же образом объясняется весьма далеко распространяющееся действие таннина [77] и других ему подобных веществ, которое заключается в том, что таннин частицы гидрофильных золей (агара и др.) делает более гидрофобными; он сенсибилизирует, таким образом, золи по отношению к коагулирующему агенту, делает их менее стойкими. Таннин также построен гидрополярно: с одной стороны, он содержит гидрофильный остаток молекулы виноградного сахара, а с другой, — гидрофобный галлоиловый остаток *. Весьма вероятно, что гидрофильные концы его молекул обращены к поверхности гидрофильной частицы, в то время как гидрофобные концы расположены ближе к воде; благодаря этому частицы, включая и их адсорбционный слой, сделались бы более гидрофобными, а коллоидный раствор, как целое, менее устойчивым.

Наконец, удивительные явления, которые наблюдаются при поверхностном катализе, были поставлены в связь с ориентацией реагирующих молекул [78]. Таковы, например, торможение реакции KI с кислой натровой солью *p*-сульфодибром — гидрокоричной кислоты на угле и ускорение также на угле реакции KI с α- и β-диб-

---

исследованиями Фивега (Vieweg, Arch. Eisenhüttenwes 2, 805, 1929) при измерении выпрямляющего действия смазывающего слоя, который в асимметрических условиях обладает односторонней проводимостью. Вуг (Woog), Карплус (Karplus), Кост (Kost) и др. предложили разнообразные схемы структуры смазывающего слоя.

* По Э. Фишеру таннин представляет собой пентадигаллоилглюкозу; $[(OH)_3 \cdot C_6H_2 \cdot CO \cdot OC_6H_2(OH)_2 \cdot CO]_5 \cdot C_6H_7O_6$.

ромпропионовой кислотой. Возможно, однако, что в этих случаях в недостаточной степени принята во внимание капиллярная активность исходных веществ и конечных продуктов реакции.

ЛИТЕРАТУРА

1. Langmuir, Chem. metallurg. Engng. **15**, 468, 1916; Journ. Am. Chem. Soc. **39**, 1848, 1917.
2. Hardi, Proc. Roy. Soc. Lond. (A) **86**, 634, 1912; **88**, 330, 1913.
3. W. D Harkins, F. E. Brown a E. C. H Davies, Journ. Am. Chem. Soc. **39**, 354, 1917; W. D. Harkins, E. C. H. Davies a. G. Z. Clarck, Journ. Am. Chem. Soc. **39**, 541, 1917.
4. Rayleigh, Proc. Roy Soc. Lond. **47**, 364, 1890; **48**, 127, 1890; Philos. Mag (5) **30**, 386, 1890; **48**, 331, 1899.
5. Agnes Pokels, Nature Lond. **43**, 437, 1890; **46**, 418, 1892; **48**, 152, 1893; **50**. 223, 1894; Wiedemanns Ann. **67**, 658, 1899; Naturwiss. **5**, 137, 149, 1917.
6. H. Devaux, A. R. Smithson Inst. 261, 1913.
7. Rayleigh, Philos, Mag. (5) **48**, 337, 1899.
8. Zocher u. Stiebel, Z. physik. Chem., Abt **A 147**, 401, 1930.
9. N. K. Adam, Proc. Roy. Soc. Lond. (A) **99**, 336, 1921; **101**, 425, 1922; **103**, 676, 687, 1923; **119**, 628, 1928; Adam a. Dyer, Proc Roy. Soc. Lond. **106**, 694, 1924; Adam a. Jessop, Proc. Roy. Soc. Lond. **110**, 423, 1926; **112**, 362, 376, 1926; **120**, 473, 1928; Adam, Berry, Turner, Proc. Roy. Soc. Lond. **117**, 532, 1928; Adam a. Rosenheim, Proc. Roy. Soc. Lond. **126**, 25, 1929; Adam, Kolloid Z. **57**, 125, 1931; **61**, 168, 1932.
10. Schofield a. Rideal, Proc. Roy. Soc. Lond. (A) **109**, 57, 1925; **110**, 167, 1926; Cary a. Rideal, Proc. Roy. Soc. Lond. **109**, 201, 318, 331, 1925; Mougin a. Rideal, Proc. Roy. Soc Lond. **114**, 690, 1927; Lyons a. Rideal, Proc. Roy Soc. Lond. **124**, 322, 333, 344, 1929; Goard a. Rideal, Journ. chem. Soc. Lond. **14**, 780, 1668, 1925; Rideal, „An Introduction to surface Chemistry", Cambridge 1926.
11. A. Marcelin, Ann Physique (9) **1**, 19, 1914; (10) **4**, 459, 1925.
12. Ann. Physique (9) **14**, 164, 1920.
13. Adam, Berry a. Turner, Proc. Roy. Soc. Lond. (A) **117**, 536, 1928.
14. Lyons a. Rideal, Proc. Roy. Soc. Lond. (A) **124**, 33, 1929.
15. Adam, Proc. Roy. Soc. Lond. (A) **101**, 466, 1922.
16. Langmuir, loc. cit.; Adam, Proc. Roy. Soc Lond. (A) **99**, 336, 1921; **101**, 452, 1922; Hartridge a Peters, Proc. Roy. Soc. Lond. (A), **101**, 348, 1922; Gorter u. Grendel, Proc Acad. Amsterd. **29**, 1262, 1926; Eguer u. Hägg, Philos. Mag. (7) **4**, 667, 1927.
17. Proc. Roy. Soc Lond. (A) **124**, 322, 333, 344, 1929.
18. I. Traube, Liebigs Ann. **265**. 27, 1891.
19. H. Devaux, A. R. Smithson Inst. 273, 1913.
20. Adam a. Jessop, Proc Roy. Soc. Lond. (A) **112**, 376, 1926.
21. A. Marcelin, Ann. Physipye (10) **4**, 496, 1925.
22. Adam a. Jessop, Nature Lond. **117**, 484, 1926.
23. E. R. Guastalla, Acad. Sci. Paris **189**. 241, 1929.
24. Adam a. Jessop, Proc. Roy Soc. Lond. (A) **110**, 423, 1926.
25. Volmer u. Mahnert, Z. physik Chem. **115**, 239, 1925.
26. Cary a. Rideal, Proc. Roy. Soc. Lond. (A) **109**, 301. 1925; Adam a. Jessop, Proc Roy. Soc. Lond. (A) **110**, 441, 1926.
27. Brinkmann u. v. Szent-Györgi. Bichem. Z. **139**, 274, 1923; Cary a. Rideal, loc. cit.; Landt u. Volmer, Z. physik. Chem. **122**, 398, 1926.

28. Volmer u. Adhikart, Z. Physik. **35**, 170, 722, 1925; Z. physik. Chem. **119**, 46, 1926 Moll, Z. physik. Chem. **136**, 183, 1928.
29. Adam a. Jessop, Proc. Roy. Soc. Lond. (A) **110**, 423, 1926.
30. Labrouste, loc. cit.; Adam, Proc. Roy. Soc. Lond. (A) **101**, 516, 1922.
31. Langmuir, Colloid. Sym. Monogr. **3**, 70, 1925; Cary u. Rideal, Proc. Roy. Soc. Lond. (A), **109**, 326, 1925.
32. Adam a. Jessop, Proc. Roy. Soc. Lond. (A) **112**, 362, 1926.
33. Adam a. Jessop, Proc. Poy. Soc. Lond. (A) **112**, 371, 1926.
34. Leathes, Journ. of Physiol, **58**, N $^2/_3$ VI, 1923.
35. J. W. Mc Bain, u. C. W. Humphreys, Journ physic. Chem. **36**, 300, 1932.
36. Szyszkowski, Z. physik. Chem. **64**, 385, 1908.
37. F. Haber, Journ. Franklin Inst. 437, 1925.
38. A. Frumkin, Z. physik. Chem. **116**, 466, 1925.
39. Bury, Philos. Mag. (6) **4**, 980, 1927.
40. Schofield a. Rideal, Proc. Roy. Soc. Lond. (A) **109**, 57, 1925.
41. Adam, „The Physiks and Chemistry of Surfaces", p. 131.
42. Goard a. Rideal, Journ. chem. Soc. Lond. **127**, 1668, 1925.
43. Schofield a. Rideal, Proc. Roy. Soc. Lond. (A) **109**, 57, 1925; **110**, 167, 1926.
44. Volmer, Z. physik. Chem. **115**, 253, 1925.
45. Adam, Proc. Roy. Soc. Lond. (A) **101**, 652, 1922.
46. Cassel u. Formstecher, Kolloid-Z. **61**, 18, 1932.
47. Frumkin, Z. physik. Chem. **116**, 501, 1925.
48. Harkins a. Humphrey, Journ. Amer. chem. Soc. **38**, 242, 1916.
49. Frendlich, „Kapillarchemie", 4. Aufl. I. S. 257, 408.
50. Kautsky u. Blinoff, Z. physik. Chem. (A) **139**, 497, 1928.
51. Freundlich u. Slottman, Z. physik. Chem. **129**, 305, 1927.
52. Frumkin, Z. physik. Chem. **109**, 34, 1924; **112**, 190, 1924; **116**, 485, 1925; Kolloid-Z., **35**, 340, 1924.
53. Kenrick, Ztschr. physik. Chem. **19**, 625, 1896.
54. Frumkin, Doude u. Kulvarakaja, Z. physik. Chem. **123**, 321, 1926.
55. Frumkin, Z. physik. Chem. **116**, 485, 1925.
56. Guyot, Ann. Physique (10) **2**, 589, 1924.
57. Schulman a. Rideal, Proc. Roy. Soc. Lond. (A) **130**; 259, 270, 284, 1931.
58. Adam, Proc. Roy. Soc. Lond. (A) **101**, 463, 1922
59. Hengstenberg, Z. Krystallogr. **67**, 583, 1928; здесь же приведена литература
60. Schnell, Z. physik. Chem. **127**, 121, 1927.
61. Bücher, Katz u. Samwel, Z. physik Chem. (B) **5**, 327, 1929.
62. B. C. I G. Knight, Nature, Lond. **125**, 351, 1930; Adam, Journ. chem. Soc. Lond. 164, 1933; Adam, Kolloid-Z. **61**, 175, 1932.
63. Katz u. Samwel, Naturwiss. **16**, 592, 1928; Liebigs Ann. **472**, 241, 1929; **474**, 296, 1929.
64. Garter a. Grendel, Acad. Amsterd. Versl. **29**, 1262, 1926; **32**, 770, 1929; Trans. Faraday Soc. **22**, 477, 1926; Biochem. Z. **201**, 391, 1928; A. H. Hughes a. E. K. Rideal, Proc. Roy. Soc., Lond. (A) **137**, 62, 1932.
65. Gorter, van Ormondt a. Dom, Acad. Amsterd. Versl **35**, 838, 1932.
66. Devaux, Proc. Soc. Sci. Bordeaux 1927; Journ. Physique 9, 37, 1928; Sheppard a. Keenau, Nature, Lond. **121**, 982, 1928; Keenau, Koolloid-Z. **47**, 289, 1929.
67. Schofield a. Rideal, Proc. Roy. Soc. Lond. (A) **109**, 69, 1925.
68 Harkins a. King, Journ. Amer. chem. Soc. **41**, 983, 1919.
69. Hardy, Proc. Roy. Soc. Lond (A) **88**, 303, 1913; W. D. Harkins; F. E. Brown a. E. C. H. Davies, Journ. Amer. chem Soc. **39**, 354, 1917. W. D. Harkins, G. L. Clark a. L. E. Roberts, Journ. Amer. chem.

Soc. **42**, 700, 1920; W. D Harkins, a. Fwing, Journ. Amer. chem. Soc. **42**, 2539, 1920; W. D. Harkins, Z. physik. Chem. **139**, 647, 1928.

70. Sugden, Journ. chem. Soc. Lond. **125**, 1167, 1924; Trans. Farad. Soc. **22**, 486, 1926.

71. Harkins a. A. Feldmann, Journ. Amer. chem. Soc. **44**, 2665, 1922; W. D. Harkins, Colloid. Symp. Monogr. **6**, 17, 1928.

72. Bulkley a. Snyder, Journ. Amer. chem. Soc. **55**, 194,1933.

73. W. B. Hardy a. I. K. Hardy, Philos. Mag. (6) **38**, 32, 1919; W. B. Hardy, Philos. Mag. (6) **40**, 201, 1920; W. B. Hardy a. I. Doubleday, Proc. Roy. Soc. Lond. (A), **100**, 550, 1922; **101**, 487, 1922; **104**, 25, 1923; W. B. Hardy a. Bircumshaw, Proc. Roy. Soc. Lond. (A), **108**, 1. 1925; W. B. Hardy, Journ. chem. Soc. Lond. **127**, 1207, 1925; W. B. Hardy, Kolloid-Z. **46**, 268, 1928; I. Doubleday, Kolloid-Z. **121**, 2875, 1922; I. Doubleday, Proc. Roy. Soc. Lond. (A) **106**, 341, 1924, Trillat, Ann. Physique (10) **6**, 5, 1926; Kallmann u. Kreidl, Z. physik; Chem. (A), **159**, 322, 1932.

74. W. D. Harkins, E. C. H. Davies a. G. L. Clark, Journ. Amer. chem. Soc. **39**, 586, 1917; W D. Harkins, Science **59**, 463, 1924; Finkle Draper a. Hildebrand. Journ. Amer. chem. Soc. **45**, 2780, 1923; W. D Harkins a. N. Beeman, Proc. Nat. Acad. Science **11**, 631, 1925; Journ Amer. chem. Soc. **51**, 1674, 1929.

75. Deines, Kolloid-Z. **62**, 145, 1933.

76. Freundlich u. Scholz, Kolloidchem. Beih. **16**, 234, 1922.

77. Kruyt, Kolloid Z. **31**, 338, 1922; Kruyt u. Bungenberg de Jong. Z. physik. Chem. **100**, 250, 1922.

78. Kruyt u. van Duin, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **40**, 249, 1921; van Duin, Pec. Trav. chim. Pays-Bas **47**, 715, 1928; Kruyt, Z. Elektrochem. **35**, 539, 1929.