

74901  
4252

# СООБЩЕНИЯ О НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИХ РАБОТАХ В РЕСПУБЛИКЕ

1922 4  
68 1529

ВЫПУСК XXII

Под редакцией В. Р. Бурсиана, И. И. Жукова и В. Н. Кондратьева

Первая конференция по Физико-химическим вопросам

АКАДЕМИЯ НАУК СССР  
Институт Электрохимии  
г. Москва В-71  
Ленинский пр. дом № 31

АКАДЕМИЯ НАУК СССР  
Институт Электрохимии  
г. Москва В-71  
Ленинский пр. дом № 31

НАУЧНО-ХИМИКО-ТЕХНИЧЕСКОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО  
НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЕ УПРАВЛЕНИЕ З. С. Н. Х.  
ЛЕНИНГРАД  
1927

действительности. Нужно принять во внимание флуктуации плотности квантов.

Н. Н. Семенов предлагает поручить Я. И. Френкелю сделать расчет флуктуаций.

Пятое заседание.

Понедельник 28 февраля. 1927 г.

Председательствует И. И. Черняев.

Доклад А. Н. Фрумкина «Физика поверхностного слоя».

Интерес к вопросам физики поверхностного слоя чрезвычайно возрос в течение последних лет. Число работ, посвященных этой области, делается с каждым годом все больше и больше. Мне представляется, что корень этого явления двойной. С одной стороны, оно несомненно связано потребностью дать теоретическое обоснование процессам коллоидной химии и явлениям гетерогенного катализа, интерес к которым тесно связан с актуальными проблемами химической промышленности. С другой стороны, развитие молекулярной физики и в частности учения о твердом теле создало только сравнительно недавно те предпосылки, при которых изучение поверхностного слоя вообще сделалось возможным. Так или иначе, мы видим, что вопросы структуры поверхностного слоя сейчас начинают все более и более привлекать внимание физико-химиков. Идеи, которые легли в основу современного учения о поверхностном слое, были впервые с полной ясностью высказаны Габбером<sup>1)</sup>, а затем Гаркинсом<sup>2)</sup> и в особенности Лэнгмюром<sup>3)</sup>. Однако, сходные воззрения формулировались до них и другими исследователями, как, напр., Гарди и Гуа. Аналогичные представления развивали Л. Г. Гурвич у нас в России. Согласно представлениям Габбера-Лэнгмюра, силы, действующие в поверхностном слое, ничем не отличаются от тех сил, которые обуславливают связь между атомами в молекуле и сцепление между структурными элементами в решетке кристаллов.

<sup>1)</sup> F. Haber. Zeitschr. f. Electrochemie, 20, 521 (1914).

<sup>2)</sup> W. Harkins, E. C. H. Davies and G. L. Clark. Journ. Amer. Chem. Soc. 39, 354, 541 (1917); W. Harkins and H. H. King. ibid. 41, 970 (1919); W. Harkins, G. L. Clark and Roberts. ibid. 42, 700 (1920); W. Harkins and Roberts. ibid. 44, 653 (1922); W. Harkins and E. Grafton, ibid., 47, 1329 (1925); W. Harkins and H. M. McLaughlin, ibid., 47, 1610 (1925).

<sup>3)</sup> I. Langmuir, ibid., 38, 2221 (1916); 39, 1844 (1917); 40, 1361 (1918).

В случае атомов или молекул, лежащих на поверхности, часть силовых линий остается внасыщенной; эти торчащие внаружу силовые линии или единицы сродства и являются источниками явлений адсорбции, поверхностного натяжения и проч. Радиус действия этих сил должен быть такого же порядка, как радиус действия силы химического сродства, т.е. порядка размеров молекулы. Отсюда характерное для Ленгмюровской теории представление о мономолекулярности поверхностных сил. Если молекулы, попадающие в сферу действия поверхностного слоя, не симметричны, они должны определенным образом ориентироваться, причем минимальному значению потенциальной энергии будет соответствовать такое расположение молекул, при котором их полярная часть обращена внутрь к твердой или жидкой фазе, а неполярная — внаружу. Эти соображения, которые как известно, блестяще подтвердились для случая молекул с длинной углеводородной цепью, на конце которой находится полярная группа (жирные кислоты и проч.), наталкиваются однако на некоторые затруднения при переходе к молекулам иного строения. Так, с точки зрения теории Ленг-

мюра-Гаркинса, соединения типа  должны ориентиро-

ваться перпендикулярно к поверхности жидкости, при чем та из групп  $X_1$  и  $X_2$ , которая обладает большей полярностью, должна быть втянута внутрь. Предположим, что это будет группа  $X_1$ , и будем в качестве группы  $X_2$  брать группы со все возрастающей полярностью. Тогда поверхностная энергия жидкости должна возрастать до тех пор, пока полярность обеих групп не сравняется, после чего молекула должна перевернуться, и дальнейшее увеличение полярности группы  $X_2$  уже не должно оказывать никакого влияния на поверхностную энергию. Систематические исследования Сагдена <sup>1)</sup> показали, однако, что этот вывод не подтверждается опытом.

Я думаю, что разногласие это зависит в первую очередь от того, что в случае производных бензола, содержащих в ядре несколько полярных групп, нельзя говорить о полярности каждой из этих групп в отдельности, а нужно считаться с общим силовым

полем молекулы. Во всяком случае, вопрос о степени ориентировки молекул на поверхности чистых жидкостей, за исключением некоторых особенных групп соединений, о которых упоминалось выше, нужно считать еще открытым.

Еще большее значение, чем вопрос о структуре поверхностного слоя чистых тел, имеет для химиков вопрос о химическом составе поверхностного слоя, который возникает во всех тех случаях, когда система содержит более одного компонента. Если концентрация какого-либо компонента в поверхностном слое оказывается большей чем концентрация в однородной фазе, с которой данная поверхность находится в равновесии, то говорят о положительной адсорбции, в противном случае — об отрицательной. Адсорбционные явления легче всего наблюдать на поверхности твердых тел, так как адсорбционная поверхность этих тел может быть сделана очень значительной и соответственно велики оказываются и адсорбированные количества. Очень большое количество работ было посвящено выяснению вопроса о поли- или мономолекулярности адсорбированного слоя. Для оценки экспериментальных результатов этих работ нужно иметь в виду, что построение полимолекулярного слоя может идти двумя путями. Можно, во-первых, представить себе, что притягивающие силы, исходящие из самой адсорбирующей поверхности, заметно сказываются и на расстояниях, превышающих молекулярные <sup>1)</sup>. Во вторых, можно предположить, что поверхностные силы удерживают слой толщиной только в одну молекулу, но молекулы в этом слое в свою очередь могут притягивать другие молекулы и т. д. Возможность такого механизма признавалась с самого начала и Ленгмюром. Легко видеть, что в последнем случае силы, удерживающие второй, а в особенности третий и последующие слои, будут приближаться к тем силам, которые обуславливают переход адсорбированного газа в жидкое состояние. Поэтому образование полимолекулярных слоев по такой схеме можно ожидать скорее всего в тех случаях, когда упругость адсорбируемого газа приближается к упругости насыщения. Если поверхность адсорбента не является плоской, то образование полимолекулярных слоев будет облегчено, так как сгущение паров в жидкость в капиллярах адсорбента может происходить и при

<sup>1)</sup> См. напр. M. Polanyi. Ber. d. deutsch. physik. Ges. 16, 1017 (1914); 18, 55 (1916); Zeitschr. f. Electrochem. 26, 370 (1920); Berendy, Zeitschr. f. physik. Chem. 94, 628 (1920).

<sup>1)</sup> S. Sugden. Journ. Chem. Soc., 125, 1667 (1924).

упругостях значительно меньших, чем упругость, соответствующая насыщенной поверхности жидкости. В этом случае мы имеем так называемую капиллярную адсорбцию (Патрик<sup>1)</sup>). Типичным примером такой капиллярной адсорбции может служить исследованное Брэем и Дрейпером<sup>2)</sup> сгущение паров воды на  $\text{SiO}_2$  и  $\text{MnO}_2$ . Изотерма адсорбции в этом случае, при возрастании упругости паров воды, сначала приближается к некоторому постоянному значению, соответствующему по всей вероятности насыщенному мономолекулярному слою, а затем начинает опять подниматься, по мере приближения к точке насыщения.

Работы Ленхера<sup>3)</sup> показали, что подобное же утолщение поверхностного слоя вблизи точки насыщения происходит и при адсорбции паров воды и бензола на плоской поверхности плавленого кварца, стекла, платины и т. д. Когда упругость пара достигала 90—95% упругости насыщения, Ленхер наблюдал появление полимолекулярных слоев, толщина которых очень быстро росла с упругостью и достигала нескольких десятков молекул; коль скоро однако упругость пара делалась меньше некоторого определенного значения, эти слои исчезали. Трудно сказать, однако можно ли считать исследованные Ленхером поверхности действительно вполне плоскими. Некоторые наблюдения Айредэля<sup>4)</sup> указывают на то, что подобное же утолщение поверхностного слоя вблизи точки насыщения происходит и при адсорбции паров на поверхности ртути. В этом случае однако область устойчивости полимолекулярных слоев еще более сужена, повидимому, они могут существовать только при упругостях пара, непосредственно приближающихся к упругости насыщения. Как легко показать, во всех тех случаях, когда адсорбционный процесс идет за счет сил, действующих между адсорбированными молекулами, адсорбированное количество будет расти гораздо скорее, чем концентрация адсорбированного вещества в однородной среде; так протекает не только образование полимолекулярного слоя, но, как было мною показано, и образование мономолекулярного слоя, если притягательные силы, действующие между адсорбированными молекулами, достаточно велики (адсорбция высших жирных кислот на границе вода—

<sup>1)</sup> W. Patrick. Koll. Zeitschr. Jubelband Zsigmondy. 272 (1925).

<sup>2)</sup> W. C. Bray and H. D. Draper. Proc. Nat. Ac. of Sc. 12, 195 (1926).

<sup>3)</sup> S. Lenher. Journ. Chem. Soc., 1785 (1926); 272 (1927).

<sup>4)</sup> Iredale. Phil. Mag. 48, 175 (1924).

воздух<sup>1)</sup>). С результатами Ленхера любезно сопоставить результаты работы Карьера<sup>2)</sup>, который измерял адсорбцию паров толуола на поверхности стекла далеко от точки насыщения и нашел, что адсорбция происходила только в мономолекулярном слое. В этих работах, а также и в некоторых других (Эйлер<sup>3)</sup>, Банселен<sup>4)</sup> величина адсорбирующей поверхности (стенки сосуда, фольга, пластинки стекла и т. д.) была заранее задана, если же адсорбция производится на таком объекте, как уголь или, скажем, стеклянный порошок, то для оценки толщины адсорбированного слоя необходимо иметь возможность определить поверхность адсорбента.

Был предложен целый ряд таких методов, преимущественно применимых к адсорбции из растворов (Панет и Форверк<sup>5)</sup>, Панет и Раду<sup>6)</sup>, Шмидт<sup>7)</sup>). Эти работы привели к выводам, благоприятным для представления о мономолекулярности адсорбционного слоя.

Очень большое количество исследований было также посвящено вопросу о форме зависимости между адсорбированным количеством и концентрацией адсорбируемого вещества; различными авторами был предложен целый ряд формул для адсорбционной изотермы (см. обзор этих формул в статье Свана<sup>8)</sup>), однако без того, чтобы вопрос этот получил удовлетворительное разрешение. Главное затруднение, которое заставляет вообще усомниться в возможности универсального решения этой проблемы, заключается по моему мнению в неравноценности различных участков поверхности твердого адсорбента. На эту неравноценность указывал целый ряд исследователей, в последнее время особенно определенно Райдиль и Тейлор<sup>9)</sup>; согласно представлениям Райдиль

<sup>1)</sup> Frumkin. Zeitschr. f. physik. Chem. 116, 466 (1925); Сборник работ химического института НТУ ВСНХ имени Л. Л. Карпова № 4.

<sup>2)</sup> Carver. Journ. Amer. Chem. Soc. 45, 623 (1923).

<sup>3)</sup> E. Rüdberg und H. V. Euler. Zeitschr. f. Elektrochem. 28, 2, 446, 1922.

<sup>4)</sup> J. Bancelin. Journ. de chimie phys. 22, 518 (1925).

<sup>5)</sup> F. Paneth. Zeitschr. f. Elektrochem., 28, 113 (1922); F. Paneth und W. Verwerk. Zeitschr. f. physik. chem., 101, 445, 480 (1922).

<sup>6)</sup> F. Paneth und W. Ehiemann. Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 1215 (1924); F. Paneth und A. Radu ibid, 1221 (1925).

<sup>7)</sup> G. C. Schmidt und F. Duran. Zeitschr. f. physik. Chem. 108, 128 (1924).

<sup>8)</sup> E. Swan and A. R. Urgubart. Journ. of phys. chem. 31, 251 (1927).

<sup>9)</sup> E. K. Rideal. An Introduction to Surface Chemistry, Cambridge, 1921, стр. 127, 163.

и Тейлора на поверхности твердого адсорбента нужно различать грани, ребра и вершины микрокристаллов. Атомы или молекулы, лежащие вблизи вершин, являются наиболее насыщенными и адсорбируют энергичнее всего, менее активны атомы у ребер и самыми неактивными являются атомы граней. Предположения эти конечно могут быть и изменены, но самый факт различной активности различных точек поверхности можно считать твердо установленным на основании следующих данных:

1. Изменение формы адсорбционной кривой при изменении величины поверхности. Если мы имеем два образчика того же твердого поглотителя, подвергнутые различной температурной обработке и обладающие соответственно различной поверхностью, то их адсорбирующая способность должна была бы быть пропорциональной величине поверхности. Иначе говоря, ординаты адсорбционных кривых, полученных с разными поглотителями, должны были бы находиться в постоянном отношении (аффинные кривые), не зависящем притом от природы адсорбируемого вещества. В действительности опыт показывает, что при изменении величины поверхности поглотителя изменяется и форма адсорбционной кривой; кроме того, адсорбционная способность по отношению к различным веществам изменяется в разной мере.

2. Теплота адсорбции. Измерение дифференциальных теплот адсорбции также с несомненностью обнаруживает энергетическую неравноценность различных участков поверхности твердого тела. Особенно интересны в этом смысле опыты Гарнера и Бленча <sup>1)</sup> (см. также Макки <sup>2)</sup>), которые показали, что адсорбция первых порций  $O_2$  на угле в некоторых случаях сопровождается выделением огромных количеств тепла, превышающих даже теплоту сгорания угля в  $CO_2$ .

При дальнейшем насыщении поверхности значения дифференциальной теплоты адсорбции сильно падают, приближаясь к тем значениям, которые обычно наблюдаются при адсорбции газов. Это явление вряд ли можно объяснить иначе, чем допуская, что на поверхности угля имеется некоторое количество очень слабо связанных, почти свободных атомов углерода. В случае адсорбции водорода на  $Ni$  наблюдается сначала возрастание теплоты адсорбции, а затем падение ее (Фрайлинг, Г. Кистяков-

ский <sup>1)</sup>, что находится, повидимому, в связи с диссоциацией молекул водорода, адсорбирующихся на особенно активных участках поверхности, на атомы водорода.

3. Зависимость адсорбционной емкости от температур. Опыт показывает, что в случае адсорбции газов на твердых телах, максимальное количество, которое может быть адсорбировано при данной  $t^\circ$ , зависит от  $t^\circ$ . Нужно предположить, что при разных  $t^\circ$  достигается насыщение различных участков поверхности твердого тела. При адсорбции на поверхности жидкости, как нашел П. Ребиндер <sup>2)</sup>, адсорбционная емкость от  $t^\circ$  не зависит.

4. Механизм отравления катализаторов, о котором см. доклад А. И. Рабиновича (в этих явлениях, однако, очень часто особенное значение имеет химическая неоднородность поверхности твердого тела, которой мы здесь не касаемся).

Перечисленные факты, а также некоторые наблюдения из других областей, напр., над фотоэлектрическим эффектом, определенно указывают на неоднородность поверхности твердых адсорбентов. При этих условиях приходится усомниться в возможности теоретического обоснования уравнения адсорбционной изотермы, которое имело бы общее значение. К этому нужно еще добавить, что методические трудности вопроса, особенно в случае адсорбции газов, часто недооцениваются; это показала в особенности последняя работа Мак Байна <sup>3)</sup>, который пришел в случае адсорбции газов на угле к результатам, заметно отличающимся от результатов других авторов, после того, как он освободил поверхность угля от посторонних газов особенно тщательным обезгаживанием в вакууме.

Многие авторы пытались найти стехиометрические соотношения между количествами различных веществ, необходимым для насыщения какого-нибудь адсорбента. Однако, как совершенно правильно указал Лонгмюр, такие соотношения можно ожидать только в исключительных случаях, так например, если адсорбционные силы исходят на поверхности из определенных центров площади, занимаемая на поверхности молекулой адсорбирующе-

<sup>1)</sup> G. Kistjakowsky. Proc. Nat. Ac. of Sc. January 1927.

<sup>2)</sup> П. Ребиндер. Журн. Русск. Хим. О-ва, 58, 524 (1926).

<sup>3)</sup> Richardson and Joung. Proc. Roy. Soc. (A) 107, 377 (1925).

<sup>4)</sup> Mc Bain. Nature, 550 (1926).

<sup>1)</sup> Garner and Blench. Journ. Chem. Soc., 125, 1288 (1924).

<sup>2)</sup> Цитирую по Garver'y, Trans. Far. Soc. Dezember 1926.

гося вещества, настолько мала, что на нее приходится не более одного такого центра, то адсорбция будет идти в пределах стехиометрически; в других случаях этого однако ожидать нельзя. Во всяком случае, решающее значение здесь имеют стереохимические факторы, как мне кажется, в большинстве реальных случаев адсорбции не благоприятные для осуществления стехиометрических соотношений.

И не имею возможности разбирать здесь чрезвычайно интересный вопрос об электрической природе адсорбционных сил и о вычислении работы адсорбции из величин, характеризующих электрическое свойство адсорбируемой молекулы; этим вопросом в последнее время также было посвящено много работ<sup>1)</sup>. Замечу только, что с точки зрения химика при адсорбционных процессах приходится во многих случаях считаться со специфичностью условий взаимодействия между адсорбируемым и адсорбирующим телом, которая исключает возможность построения простой теории, охватывающей все случаи адсорбции.

До последнего времени принималось, что молекулы, адсорбированные на поверхности твердого тела, практически неподвижны; остроумные опыты Фольмера<sup>2)</sup> показали, однако, что, по крайней мере в некоторых случаях (бензофенон на поверхности стекла), такое предположение неверно; для молекул, находящихся на поверхности, существует определенный коэффициент двумерной диффузии, свидетельствующий об их значительной подвижности.

Теория адсорбционных явлений на поверхности жидких тел была в течение последних лет доведена до гораздо большей степени совершенства, чем теория этих явлений для твердых поверхностей. Этот успех связан отчасти с отсутствием в случае жидких поверхностей затруднений, протекающих из неоднородности поверхности твердых адсорбентов, отчасти с возможностью измерения в этом случае поверхностного натяжения поверхности, на которой находится адсорбированное вещество.

В случае веществ, растворимость которых практически равна нулю, исследуемое вещество можно просто наносить на поверх-

ность жидкости (воды) в определенных количествах, и измерение поверхностного натяжения дает возможность непосредственно установить уравнение состояния адсорбированного вещества в поверхностном слое, причем понижение поверхностного натяжения  $\Delta$  является «двумерным» аналогом давления газа, а площадь  $S$ , покрытая одним грамм-молем адсорбированного вещества — аналогом молекулярного объема.

Методика этих измерений, которая постепенно уточнилась благодаря работам Поколье, лорда Рэли, Дево, Марселена<sup>1)</sup>, Лабруста<sup>2)</sup> и в особенности Лангмюра<sup>3)</sup>, достигла в руках Адама<sup>4)</sup> изумительной степени совершенства. Прибор Адама, в котором измеряется давление, производимое каплеоильным на поверхность воды веществом на плавающий подвижной барьер, наглухо прикрепленный к стенкам сосуда гибкими металлическими лентами, позволяет определять величину  $\Delta$  с точностью до 0,01 дин на см. Эти исследования показали, что поверхностные слои, образуемые высокомолекулярными соединениями, могут существовать в ряде различных состояний. В так наз. конденсированных слоях («condensed films») молекулы касаются друг друга своими цепями или своими полярными группами. Какая именно из этих двух возможностей оказывается реализованной, зависит от размеров полярной группы и в случае кислот также от  $P_K$  раствора.

В конденсированных слоях осуществлено наиболее густое расположение молекул, и сжимаемость их, если только при сжатии не происходит смещения молекул из одного положения в другое, не превосходит сжимаемости тех же веществ в жидком состоянии. Конденсированные слои во многих случаях обнаруживают довольно значительное сопротивление сдвигу, уподобляясь в этом смысле твердым телам. Из площади, которая приходится на одну молекулу в конденсированных слоях могли быть вычислены величина поперечного сечения углеводородной цепи и бензольного ядра; эти данные очень хорошо сходятся с результатами исследования кристаллов органических соединений с помощью лучей Рентгена.

<sup>1)</sup> A. Marcellin. Journ. de Phys. 1, 19 (1914); Compt. Rend. 180 2022 (1925).

<sup>2)</sup> H. Labrouste. Ann. de Phys. (9), 14, 164 (1920); (10) 4, 459 (1925);

<sup>3)</sup> N. K. Adam. Proc. Roy. Soc. (A) 99, 336 (1921); 101, 452, 516 (1922); 103, 676, 687 (1923); 106, 694; N. K. Adam and G. Jessop. ibid., 110, 423 (1926); 112, 362, 376 (1926); N. K. Adam. Chem. Review, 3, 163 (1926).

<sup>4)</sup> См. напр. E. Jaquet. Fortschritte d. Chem., Phys. und physik. Chem. 18, № 7 (1925); A. Magnus. Zeitschr. f. anorg. Chem. 158, 67 (1926) B. Illin. Phil. Mag. 48, 193 (1924); Zeitschr. f. Phys. 33, 435 (1925). W. Tarassoff. Physik. Zeitschr. 25, 369 (1924).

<sup>5)</sup> M. Volmer und G. Adhikari. Zeitschr. f. physik. Chem. 119, 46 (1926).

При нагревании конденсированные слои переходят в другую форму — «expanded films».

Переход совершается при постоянном  $\Delta$  в довольно узком температурном интервале, при чем температура перехода зависит от величины  $\Delta$ ; при постоянной температуре переход может быть произведен понижением  $\Delta$ , при чем во время перехода величина  $\Delta$  хотя и не остается постоянной, но меняется сравнительно мало. «Expanded films» занимают гораздо большую площадь, чем конденсированные слои; точное расположение молекул в них неизвестно, несомненно только, что ориентировка углеводородных цепей в этих слоях уже неполная, но что силы сцепления между отдельными цепями еще очень велики; при сильном понижении  $\Delta$  эти слои переходят в «газообразные» слои, при чем переход этот в зависимости от температуры может совершаться или непрерывно, или так, что при определенном  $\Delta$  жидкий слой переходит в газообразный с гораздо большим значением  $S$ ; система  $\Delta$ ,  $S$  кривых в области перехода совершенно аналогична обычной системе  $p$ ,  $v$  кривых в критической области.

При достаточно больших значениях  $S$  для газообразных слоев оправдывается соотношение  $\Delta S = RT$ , являющееся двумерной аналогией закону Бойля-Мариотта.

Для растворимых веществ уравнение состояния не может быть определено непосредственным опытом, но может быть вычислено с помощью термодинамической формулы Гиббса из найденной на опыте зависимости между концентрацией (или термодинамическим потенциалом) растворенного вещества и понижением поверхностного натяжения. Уравнение Гиббса гласит

$$d\Delta = Sd\mu,$$

где  $\mu$  термодинамический потенциал. Применяя такой или аналогичный метод рассуждения, различные авторы (Фрумкин <sup>1)</sup>, Райдл <sup>2)</sup>, Фольмер <sup>3)</sup> пришли к ряду уравнений состояния для адсорбированного слоя растворимых веществ; эти уравнения несколько отличаются между собой, но все построены по образцу тех уравнений, которые применяются в теории трехмерных реальных газов и растворов. Как легко видеть, всякому уравнению со-

стояния соответствует по формуле Гиббса определенное адсорбционное уравнение, связывающее величины  $S$  и  $\mu$ .

Распространяя измерения над растворами на вещества со все более и более длинной цепью, можно осуществить непрерывный переход к нерастворимым веществам, как это было показано мною для ряда жирных кислот; уравнение состояния при этом изменяется совершенно непрерывно и для лауриновой кислоты ( $C_{12}$ ), с которой, в зависимости от условий опыта можно работать и как с растворимым, и как с нерастворимым веществом, получается полное совпадение между  $\Delta$ ,  $S$  кривой, вычисленной по формуле Гиббса из найденной мною зависимости между  $\Delta$  и концентрацией, и  $\Delta$ ,  $S$  кривой, непосредственно измеренной Адамсом. Заметим еще, что в одном отношении процесс адсорбции растворенных молекул на свободной поверхности раствора отличается от процессов адсорбции, рассмотренных нами раньше. А именно, при адсорбции на поверхности раствора существование положительной работы адсорбции связано не с притяжением адсорбируемых молекул адсорбирующей фазой, а с выжиманием действием молекул растворителя, которые стремятся сблизиться между собой и вытолкнуть молекулы растворенного вещества на поверхность. Адсорбционные явления на свободной поверхности растворов были изучены за последние годы для очень большого числа систем, и все полученные результаты говорят в пользу мономолекулярности поверхностного слоя; то же можно сказать и об адсорбции на границе между двумя жидкими фазами.

Перейдем теперь к тем данным о строении поверхностного слоя, которые можно получить на основании изучения электрических свойств поверхностей, и в первую очередь полной разности потенциалов между двумя фазами. Нужно сказать, что для тех границ с которыми обычно имеют дело в электрохимии, напр. для границ металл—раствор, вообще для всякой границы, через которую возможен обратимый переход электричества из одной фазы в другую, величина полного скачка потенциала надело определяется термодинамическими свойствами обеих соприкасающихся фаз и не может дать нам никакой информации о строении поверхностного слоя. Иначе обстоит дело на такой границе, как вода—воздух, и изучение пограничного скачка потенциала в этом случае раскрыло целый ряд новых особенностей структуры поверхностного слоя. Измерения такого рода производились в последнее время Гюйо <sup>1)</sup> и в на-

<sup>1)</sup> ZS. f. phys. chem. 116, 466, 1925.

<sup>2)</sup> R. K. Schofield and E. K. Rideal, Proc. Roy. Soc. (A) 109, 57 (1925); 110, 167 (1926).

<sup>3)</sup> M. Volmer, Z. physik. Chem. 115, 253 (1925).

<sup>1)</sup> Guyot, Ann. de Physique (10) 2, 501 (1924).

шей лаборатории <sup>1)</sup>; применявшиеся методы основаны на измерении с помощью подходящего зонда потенциала в пространстве, полностью или отчасти ограниченном жидкой поверхностью. В качестве зонда можно применять струю воды (Каприк), металлическую пластину, покрытую радиоактивным веществом (Гюйо) накалившую проволочку или струю ртути (Фрумкин). Совпадение между результатами, полученными по различным методам доказывает реальность этих величин, и в настоящее время нельзя уже сомневаться, что для свободной поверхности жидкостей контактная разность потенциалов есть величина столь же характерная и измеримая, как и поверхностное натяжение. И не стану перечислять здесь всех результатов, полученных этим методом, укажу только на следующие важнейшие выводы: при растворении в воде спиртов, жирных кислот, эфиров простых и сложных, аминов и др. соединений, которые содержат в углеводородной цепи одну или несколько сильно гидрофильных групп, наблюдается положительное зарядение внешнего пространства, в первом приближении почти пропорциональное количеству адсорбированного вещества. Величина этого эффекта зависит от характера полярной группы, но почти не меняется с длиной углеводородной цепи. Я приписываю этот положительный эффект ориентировка связей  $O—C$  и  $N—C$  под действием поверхностных сил, при чем отрицательно заряженные атомы  $O$  и  $N$  втягиваются внутрь, а положительно заряженные атомы  $C$  выталкиваются наружу; такое толкование находится в очень хорошем согласии с изменением величины эффекта, наблюдаемым при переходе от кислот к солям, с одной стороны, и к сложным эфирам, с другой стороны. Вводя в углеводородную цепь атомы галогенов, мы получаем соединения (напр., хлораллидрат), которые заряжают наружное пространство уже не положительно, а отрицательно; можно показать, что здесь имеются налицо ориентированные наружу атомы галогена. Такие же отрицательные слои наблюдаются и с некоторыми ароматическими соединениями. Несомненно, что существование такой полярности в поверхностном слое должно играть очень большую роль в явлениях гетерогенного катализа. Можно также предположить, что измерение температурного коэффициента этих пограничных разностей потенциалов даст возмож-

<sup>1)</sup> A. Frumkin, Zeitschr. f. physik. Chem. 109, 34 (1924); 111, 190 (1924); 116, 485 (1925); A. Frumkin, A. Donde und R. Kulvarskaja, ibid. (123) 321, 339 (1926); A. Frumkin, Kolloidzeitschr. 35, 340 (1924); Сборник работ химического института ИТУ ВСНХ имени Н. Я. Карпова №№ 2, 3, 4 и 5.

ность подойти опытным путем к вопросу о степени ориентировки молекул.

Как уже было указано выше, в случае границы металл—жидкость, непосредственное измерение обратимых разностей потенциалов не может дать никакой информации о строении поверхностного слоя. Однако, для границы ртуть—растворы, измеряя поверхностное натяжение, соответствующее различным значениям разности потенциалов и определяя положение максимума электрокапиллярной кривой, можно в известном смысле разложить полный скачок на ряд слагающих и в частности выделить ту часть разности потенциалов, которая зависит от адсорбции и ориентировки растворенных молекул <sup>1)</sup>. Этот адсорбционный скачок потенциала может быть сопоставлен со скачками потенциала на границе между растворами и воздухом. Оказывается, что, в то время как молекулы простейших жирных соединений ориентируются в обоих случаях в общем одинаково, молекулы соединений, в состав которых входят атомы галогенов и серы, а также многие ароматических соединений испытывают со стороны поверхности ртути специфическое воздействие, усиливающее адсорбируемость этих молекул и благоприятствующее такому их расположению, при котором прилегающая к водному раствору фаза оказывается заряженной отрицательно.

Мне остается сказать еще лишь несколько слов о результатах, которые дает исследование поверхностного электрического поля, т. наз. кинетическими методами (катафорез, электроосмос и т. д.). Как показал Фрейншлих <sup>2)</sup>, та величина, которую мы при этом мерим, т. наз.  $\zeta$ -потенциал, не идентична с полной разностью потенциалов, а только с той ее частью, которая входит вглубь жидкой фазы; иначе говоря, это есть разность потенциалов между слоем жидкости, который механически неразрывно связан с твердой стенкой или пузырьком газа, и остальной частью жидкости. Величина этой разности потенциалов определяется объемным распределением ионов под действием Кулоновских сил. Теория, построенная на этих основаниях <sup>3)</sup>, удовлетворительно объясняет многие факты, как напр. наблюдаемую зависимость  $\zeta$ -потенциалов

<sup>1)</sup> G. Gouy, Ann. de Physique (9) 7, 129 (1917); A. Фрумкин, Электрокапиллярные явления и электродные потенциалы. Одесса, 1919.

<sup>2)</sup> H. Freundlich, Kapillarchemie, 3 Aufl., 1923, стр. 339—382; Fortschritte der Kolloidchemie, 1926, стр. 12; Trans. Far. Soc. Dez., 1926.

<sup>3)</sup> A. Guemant, Zeitschr. f. Phys. 17, 190 (1923).

от концентрации электролита, однако, ряд других явлений остается еще совершенно неясным<sup>1)</sup>; неизвестно даже, могут ли быть вызваны  $\zeta$ -потенциалы нейтральными молекулами или необходимо наличие свободных ионов. В общем, мы еще несомненно далеки от полной теории электрокинетических потенциалов.

До сих пор я говорил о свойствах поверхностей, независимо от времени, протекшего с момента их образования. В действительности, однако, свойства поверхностного слоя меняются во времени, как показывает, напр., целый ряд наблюдений над поверхностным натяжением воды; значение натяжения свежей поверхности больше того значения, которое соответствует статическим условиям. Если в равновесии на поверхности будет адсорбировано постороннее вещество, то на процесс изменения поверхности во времени наложится процесс адсорбции, также протекающий во времени. Теперь возникает такой вопрос: если в соприкосновении с какой-нибудь поверхностью имеется вещество, которое на ней не адсорбируется, по крайней мере, в состоянии равновесия, то может ли присутствие этого вещества влиять на ход изменения поверхности во времени? Теоретически такое влияние объяснить довольно трудно, но есть целый ряд фактов, которые как будто бы указывают на реальное существование таких эффектов. Сюда относится во-первых изменение пов. нат. ртути во времени в присутствии посторонних газов. В этом случае, пов. нат. падает, начиная от очень высоких значений и доходя до того значения, которое наблюдается сразу в пустоте; между тем, если бы дело сводилось к адсорбционному эффекту, то исходное значение в присутствии газа должно было бы соответствовать значению, наблюдаемому в пустоте, а конечное значение должно было бы лежать ниже. На такие же соображения наводит работа Гудриса и Куликовой, которые констатировали огромное падение скорости испарения водяных капель в присутствии посторонних газов. И в этом случае изменение поверхности не может быть объяснено просто образованием адсорбированного слоя, т. е. присутствие насыщенного мономолекулярного слоя должно было бы сильно понижать пов. нат. воды, между тем как в действительности пов. нат. на границе с паром и, скажем, с воздухом, почти равны.

<sup>1)</sup> См. напр. Frumkin, Zeitschr. f. physik. Chem. 109, 48 (1924).

Дальнейшая литература указана в монографиях, цитированных под 181 и 25) и в номере Transactions of the Faraday Society за декабрь 1926, специально посвященном дискуссии о строении поверхностного слоя.

На этом я закончу мой краткий очерк. И в слабой степени не мог исчерпать всего опытного материала, накопившегося в этой области, но надеюсь, что и сказанного было достаточно, чтобы показать, какой интерес представляет в настоящее время изучение физики поверхностного слоя для понимания целого ряда разнообразных явлений<sup>1)</sup>.

### Дискуссия по докладу А. Н. Фрумкина.

Н. А. Шиллов указывает на необходимость подходить к явлениям адсорбции как с физической, так и с химической точки зрения. Термин Austauschadsorption, введенный Михаэлисом (Michaelis), неправилен, ибо приходится рассматривать явления адсорбции таким образом, что мы имеем перед собой либо Austausch, либо Adsorption. Austausch представляет собою химическую реакцию в твердом слое и носит специфический характер. Явление это имеет очень большое значение для понимания процессов гетерогенного катализа.

Сюда же относится и громадное число биологических и медицинских явлений, в основе которых лежит специфическая, избирательная адсорбция. Достаточно указать хотя бы на то большое значение, которое имеет антагоничность катионов. Сюда же относятся работы проф. Н. П. Кравкова и целая масса других фактов и наблюдений.

Васильев, касаясь катафоретических явлений, Н. А. Шиллов указывает на результаты своих опытов при крайне малых концентрациях ( $10^{-11}$ — $10^{-12}$ ). При этих концентрациях скорость катафоретического переноса изменяется крайне характерно, и в различных случаях кривые в зависимости от концентрации имеют различный вид.

Возрастание заряда отвечает, повидному, избирательной адсорбции одного из ионов, но, начиная с некоторого момента, идет адсорбция и другого иона, т. е. происходит наложение ионов, и адсорбция идет молекулярно.

На вопрос Казарновского в какой области концентраций наблюдался максимум скорости катафоретического передвижения, Н. А. Шиллов отвечает, что максимум наблюдался в пределах  $10^{-4}$  до  $10^{-12}$  норм.

А. Н. Фрумкин замечает, что, конечно, необходимо разграничение между реакциями на поверхности и внутри тела и такое

<sup>1)</sup> См. дополнения в конце книги, стр. 166.

разграничение иногда возможно, как это явствует, например, из работ Нahn'a <sup>1)</sup>.

Что касается то явлений катафореза, то формальная теория электрокинетических явлений, конечно, недостаточна, но как раз существование максимум'a заряда и обычную зависимость  $\zeta$ -потенциала от концентрации она объясняет удовлетворительно. Зависимость  $\zeta$ -потенциала от концентрации при очень малых концентрациях электролитов, на которую указывает Н. А. Шиллов, очень трудно объяснима, ибо уже в самой воде в лучшем случае мы имеем концентрацию ионов порядка  $5 \cdot 10^{-6}$ .

В. Г. Хлопин останавливается, с одной стороны, на работе Нahn'a, которому удалось отделить явление адсорбции от явления проникновения в кристаллическую решетку, с другой стороны, на работе Панета, согласно которому адсорбция выражается в образовании нерастворимого вещества с анионом твердой фазы, и приводит собственные результаты по адсорбции солей *Ra*.

Согласно последним, для того, чтобы происходила адсорбция солей радия, необходимо, чтобы адсорбент обладал близкой к ним по строению кристаллической решеткой.

Так, азотнокислый свинец поглощает соли радия, хлористый же свинец не поглощает.

Главную роль играет строение кристаллической решетки адсорбента, и с этой точки зрения такое вращение радия в кристаллическую решетку адсорбента правильнее рассматривать, как «со-кристаллизацию», чем адсорбционное явление. Возможен иногда и обмен, но возможен только при близости кристаллической решетки. Но в некоторых случаях обмен трудно себе представить, как, например, вряд ли происходит обмен между глютаминовой кислотой и солями радия; глютаминовая кислота всегда кристаллизуется вместе с радием.

А. А. Гринберг, помимо высказанных предположений, указывает на возможность образования и комплексных солей, как, например  $Ra(BaSO_4)_{SO_4}$ .

Я. К. Сыркин на это замечает, что при адсорбционных явлениях мы не встречаем стехиометрических соотношений.

Н. Н. Лукирский, указывая на работу Гудрис и Куликов, предлагает возможным образование мономолекулярного слоя

постороннего газа на каплях воды в виду крайне малого их размера ( $10^{-5}$  см).

А. Н. Фрумкин высказывает сомнение в том, чтобы была существенная разница в адсорбции на плоской поверхности воды и на поверхности подобных капель, так как кривизна этих капель недостаточно велика.

И. И. Черняев спрашивает, как менялся скачок потенциала в опытах докладчика в зависимости от длины цепи соединения.

А. Н. Фрумкин в ответ указывает, что потенциал не зависит от длины цепи. Эффект от уксусной кислоты до цератиновой почти не меняется.

И. В. Обреимов считает практически невозможным получение чистой поверхности жидкости. Также трудно получить и чистую поверхность твердого тела, даже, например, слюды. Ссылаясь на собственные опыты с слюдой, И. В. говорит, что слюда разрываемая в вакууме, электризуется; затем при напускании воздуха происходит, видимо, разряд, в результате которого на свежей поверхности слюды образуется слой ионов.

Между тем, на поверхности слюды, полученной в воздухе, следовательно, заведомо не чистой, все же, например, *KJ* кристаллизуется ориентированно.

И. И. Жукон говорит, что, покрывая поверхность слюды тонким слоем платины с помощью катодного распыления, он обнаружил, что при погружении в раствор слой платины отстает от слюды: это указывает на наличие газовой прослойки на поверхности слюды, отделяющей ее от платины.

А. Н. Фрумкин, указывая на то, что слюда может обладать крайне сложной поверхностью и, что различные участки последней могут быть очень разнородны, полагает, что было бы в высшей степени интересно поставить изучение адсорбции на поверхности монокристаллов.

Н. Н. Семенов еще раз указывает на невозможность получения обезгаженных поверхностей, при чем в случае твердых поверхностей вопрос осложняется еще химизмом, обуславливающим их неоднородность. Все это делает понятным, насколько сложно и трудно изучение явлений в поверхностном слое и, что теория Лэнгмюра и ее современное развитие — не более как самое первое приближение, вряд ли значительно более удачное, чем теория гомогенных реакций. По его мнению, теория Тейлора

о неравноценности различных участков поверхности есть расписка в беспомощности.

Я. И. Френкель задает вопрос относительно того, как влияет замещение тех или иных групп в молекулах на потенциал.

Возражая Н. Н. Семенову, Я. И. говорит, что с адсорбцией жидкостей дело обстоит благополучно. Неблагополучно обстоит дело только с твердыми поверхностями. Поэтому, все трудности проще попытаться объяснить механическими свойствами твердых поверхностей.

А. Н. Фрумкин в своем ответе Я. И. Френкелю указывает, что жирные кислоты дают положительный эффект, мыла же отрицательный. Что касается до замещения атомов водорода в органических соединениях галондом, то введение галонда сказывается тем меньше, чем длиннее цепь. При длинных цепях эффект введения галонда вовсе исчезает. Так,  $\alpha$ -хлоруксусная кислота дает отрицательный эффект, а  $\alpha$ -бромстеариновая положительный, почти не отличающийся от эффекта стеариновой кислоты. Этим доказывается, что отрицательный эффект связан с самим галондом, а не с изменением структуры карбоксильной группы при введении галонда в цепь, так как последнее не зависит от длины цепи. В присутствии длинной цепи атомы галонда не могут ориентироваться наружу, так как вся поверхность занята цепями.

В дополнение к своему докладу А. Н. Фрумкин останавливается еще на теории смазывающего действия масел и на аналогии между расположением молекул в мономолекулярном слое и в слое смазывающих веществ, находящихся между двумя твердыми телами (работы Hardy, а также Trillat).

#### Дополнения к докладу А. Н. Фрумкина <sup>1)</sup>.

В течение последних месяцев появился ряд работ, заслуживающих упоминания. Отметим следующие:

1) Frazer, Patrick и Smits, Journ. phys. Chem. 31, 897 (1927) — о толщине адсорбированного слоя воды. Проверив наблюдения Lexter'a и других, которые нашли, что при приближении упругости паров воды и других веществ к упругости насыщения на стекле получаются полимолекулярные слои, эти авторы нашли, что эффект связан с разрыхлением поверхности стекла под действием воды; на свежесплавленной поверхности стекла, не приходившей

<sup>1)</sup> См. стр. 115.

в соприкосновение с водой или ее парами при адсорбции паров толуола, нельзя было обнаружить вплоть до самой точки насыщения образования полимолекулярных слоев, в то время, как на поверхности, бывшей в соприкосновении с водой, такие слои всегда получались. Авторы приписывают эффект сгущению паров в капиллярах образующегося на поверхности стекла гелия и приходят к выводу, к которому нельзя не присоединиться, что образование полимолекулярных слоев на действительно плоской поверхности ни в одном случае не было доказано.

2) Работу Micheli Phil. Mag. (7) 3. 895 (1927), разъяснившей многие неясности в механизме адсорбции паров на поверхности жидких тел.

3) Работы Taylor'a и G. Kistiakowsky. Zeitschr. f. physik. Chem. 125, 341 (1927) и Reyes и Marschall. Journ. of Am. Chem. Soc. 49, 708 (1927), где имеются очень интересные данные о зависимости теплоты адсорбции от адсорбированного количества.