

ТОНКИЕ СЛОИ НА ПОВЕРХНОСТИ ВОДЫ.

А. Н. Фрумкин.

Если поместить на чистую поверхность воды каплю масла, то масло распространяется на воде, образуя тонкую пленку, до тех пор пока площадь, покрытая маслом, не достигнет некоторого предела. Дальнейшего увеличения этой площади не происходит, иначе говоря, слой масла известной толщины находится в равновесии с чистой поверхностью воды.

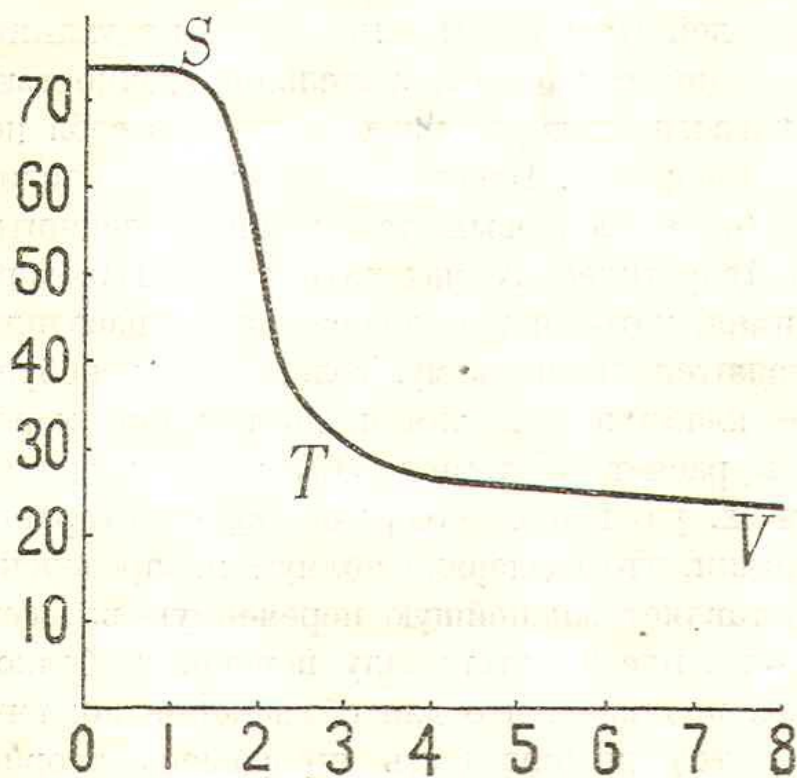


Рис. 1.

Первыми наблюдениями в этой области мы обязаны Агнессе Покельс (A. Pockels). Покельс нашла, что поверхностное натяжение воды, на которой находится тонкий слой масла, не отличается заметно от натяжения чистой поверхности до тех пор, пока толщина слоя не превышает известного предела. При дальнейшем увеличении толщины масляного слоя, натяжение быстро падает. Опыты Покельс были повторены лордом Релеем (Rayleigh). И Покельс и Релей^[2] пользовались следующим простым прибором. Длинный узкий сосуд наполнялся до краев водой. Поперек сосуда клались две полоски; они служили барьерами, отделявшими часть поверхности воды, на которую наносилось известное количество масла. Передвигая полоски, можно было произвольно изменять толщину слоя масла. Измерение поверхностного натяжения Релей производил по способу Вильгельми (Wilhelmy): стеклянная пластинка, подвешенная вертикально на весах, касалась своим нижним остро отточенным краем исследуемой поверх-

ности. При этих условиях, очевидно, из кажущегося веса пластинки легко вычислить величину поверхностного натяжения. Результаты измерений такого рода в случае рицинового масла приведены на рис. 1, где абсциссы указывают толщину слоя масла в μ , а ординаты — соответствующие натяжения. Мы видим, что натяжение начинает заметно падать, только когда толщина слоя превышает $1,3 \times 10^{-7}$ см (точка S); резкое падение продолжается до точки T ; при дальнейшем увеличении толщины слоя происходит лишь незначительное уменьшение поверхностного натяжения (кривая TV), которое Релей объясняет влиянием примесей, содержащихся в масле. Релей указывает, что толщина слоя масла в точке S во всяком случае мало превышает вероятную величину диаметра молекул масла, так что классическая теория капиллярности к этим слоям совершенно неприменима. «Если предположить, — говорит Релей, — что молекулы масла ведут себя, как гладкие и твердые шары кинетической теории газов, то действующие между ними

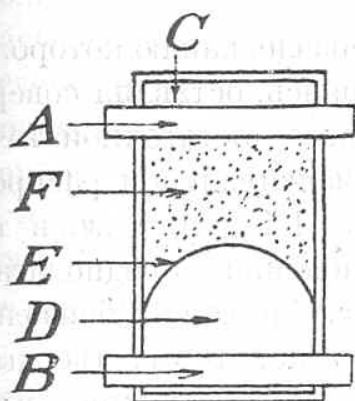


Рис. 2.

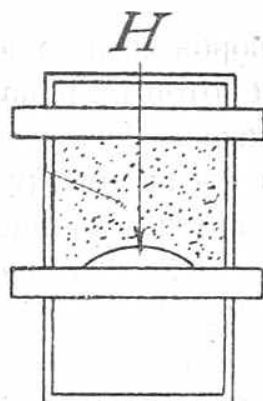


Рис. 3.

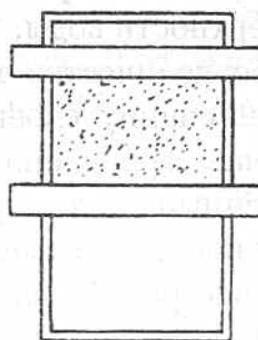


Рис. 4.

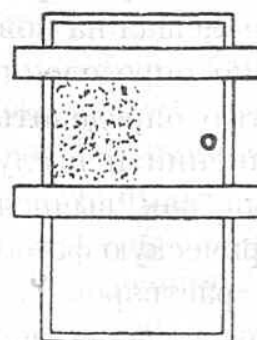


Рис. 5.

силы не должны проявляться до тех пор, пока молекулы не придут в соприкосновение». Согласно такому представлению, натяжение должно оставаться постоянным до той точки, в которой начинает образовываться второй слой молекул. После этого оно быстро изменяется, приобретая новое постоянное значение в тот момент, когда построение второго слоя молекул заканчивается. Таким образом, по Релей, в точке S поверхность покрыта простым, а в точке T — двойным слоем молекул масла.

Необычайно элементарные методы исследования этих слоев были разработаны Деву (Devaux) [3]. Деву наполнял водой фотографическую кюветку. Проводя по поверхности воды полоской фильтровальной бумаги A (рис. 2), можно удалить с поверхности все загрязнения и загнать их в пространство C . В кюветке получается тогда совершенно чистая водная поверхность, которую Деву слегка посыпают тонким обезжиренным порошком талька. Если теперь коснуться поверхности проволокой, которая была в соприкосновении с маслом, то порошок талька разбегается от нее во все стороны, и, если масла было взято

лагает поэтому, что при достаточной свободной поверхности воды двойная связь также приходит в соприкосновение с молекулами воды, так что часть молекулы олеиновой кислоты плавают на поверхности; когда же свободного места более не хватает, двойные связи отрываются от воды, и контакт поддерживается только карбоксильными группами. Как мы увидим ниже, позднейшие опыты не подтвердили этой части теории Лангмюра.

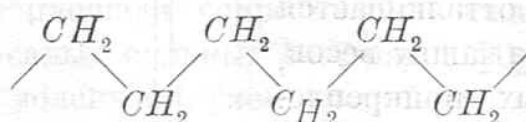
Для проверки основного положения теории Лангмюра об ориентации молекул органического вещества в поверхностном слое очевидно, необходимы точные измерения толщины этих слоев. Действительно, определяя толщину эту и допуская мономолекулярность слоя, мы можем легко вычислить величину поперечного сечения одной молекулы и сравнить ее с длиной той же молекулы в направлении, перпендикулярном к поверхности воды. Этим путем и пошел Лангмюр. Первые измерения Лангмюра заключались в определении по методу Дево максимальной площади, которую может покрыть некоторое количество различных органических веществ. Результаты этих измерений сопоставлены в нижеследующей таблице. Деля площадь покрытия, соответствующую одной грамм-молекуле, на число Авогадро, Лангмюр получает площадь поперечного сечения одной молекулы (I). Корень квадратный из этой величины дает представление о линейных размерах этого сечения (II). Длина молекулы, очевидно, равна толщине слоя, которую легко вычислить, деля молекулярный объем вещества на площадь, покрываемую одной грамм-молекулой его (III). Деля, наконец, длину молекулы на число атомов углерода в цепи, мы получаем числа, приведенные в столбце IV.

Вещество.	Формула.	I. Поперечное сечение в см.	II. Корень кв. из сечения в см.	III. Длина молекулы в см.	IV. Длина на один атом углерода в см.
Пальмитиновая кислота .	$C_{15}H_{31}COOH$	$21 \cdot 10^{-16}$	$4,6 \cdot 10^{-8}$	$24 \cdot 10^{-8}$	$1,5 \cdot 10^{-8}$
Стеариновая кислота . .	$C_{17}H_{35}COOH$	$22 \cdot 10^{-16}$	$4,7 \cdot 10^{-8}$	$25 \cdot 10^{-8}$	$1,39 \cdot 10^{-8}$
Церотиновая кислота . .	$C_{23}H_{47}COOH$	$25 \cdot 10^{-16}$	$5,0 \cdot 10^{-8}$	$31 \cdot 10^{-8}$	$1,20 \cdot 10^{-8}$
Тристеарин	$(C_{18}H_{35}O_2)_3C_3H_7$	$66 \cdot 10^{-16}$	$8,1 \cdot 10^{-8}$	$25 \cdot 10^{-8}$	$1,32 \cdot 10^{-8}$
Олеиновая кислота . . .	$C_{17}H_{33}COOH$	$46 \cdot 10^{-16}$	$6,8 \cdot 10^{-8}$	$11,2 \cdot 10^{-8}$	$0,62 \cdot 10^{-8}$
Триолеин	$(C_{18}H_{33}O_2)_3C_3H_7$	$126 \cdot 10^{-16}$	$11,2 \cdot 10^{-8}$	$13,0 \cdot 10^{-8}$	$0,69 \cdot 10^{-8}$
Триэладин	$(C_{18}H_{33}O_2)_3C_3H_7$	$120 \cdot 10^{-16}$	$11,0 \cdot 10^{-8}$	$13,6 \cdot 10^{-8}$	$0,72 \cdot 10^{-8}$
Пальмитиновокисл. цетил	$C_{15}H_{31}COOC_{16}H_{33}$	$23 \cdot 10^{-16}$	$4,8 \cdot 10^{-8}$	$41 \cdot 10^{-8}$	$2,56 \cdot 10^{-8}$
Мирициловый алкоголь .	$C_{30}H_{61}OH$	$27 \cdot 10^{-16}$	$5,2 \cdot 10^{-8}$	$41 \cdot 10^{-8}$	$1,37 \cdot 10^{-8}$

Сопоставляя данные, относящиеся к трем насыщенным кислотам, тристеарину и пальмитиновокислому цетилу, мы видим, что каждая

группа $—C \begin{smallmatrix} \nearrow O \\ \searrow O \end{smallmatrix}$ занимает на поверхности воды площадь, равную

3×10^{-16} см, независимо от длины углеводородной цепи и от того, принадлежит ли эта группа кислоте или эфиру. Из сравнения чисел столбцов II и III видно, что длина этих молекул значительно превышает их ширину. Длина молекулы тристеарина равна длине молекулы стеариновой кислоты; очевидно, что в тристеарине все три углеродные цепи расположены параллельно друг к другу и перпендикулярно поверхности воды. Можно предположить, что в цепях кислот атомы расположены зигзагообразно или по винтовой линии:



На эту мысль наводит, например, то обстоятельство, что расстояния между двумя соседними атомами, вычисленные в предположении зигзагообразного расположения (столбец IV), оказываются меньше расстояния между двумя соседними атомами в алмазе, что крайне маловероятно. Величина поперечного сечения достаточно велика, чтобы допустить зигзагообразное построение цепи. Из чисел, относящихся к ненасыщенным соединениям, видно, что присутствие двойной связи увеличивает площадь поперечного сечения примерно в два раза; Марселен же показал, что толщина слоев олеиновой кислоты, находящихся в равновесии с каплями олеиновой кислоты, именно в таком отношении превышает минимальное значение толщины. Таким образом в последних слоях площадь поперечного сечения молекулы олеиновой кислоты равна площади сечения молекул насыщенных кислот, как того требует теория Лангмюра, и считать эти более толстые слои молекулярными нет никаких оснований.

После этих предварительных определений Лангмюр перешел к изучению тех сил, которыми определяются условия образования тонких слоев, иначе говоря, к измерению величины поверхностного натяжения, соответствующего слоям различной толщины. Эта часть работы Лангмюра была в самое последнее время повторена Адамом (Adam) [6]. Адам пользовался тем же экспериментальным методом, что и Лангмюр, но результаты работы его, повидимому, благодаря более совершенной установке, несколько проще и определеннее результатов работы Лангмюра, так что мы непосредственно здесь их и изложим. Установка Адама изображена на рис. 6. Продолговатый латунный сосуд с плоскими парафинированными краями тщательно вычищался и наполнялся до краев водой. Все загрязнения, находящиеся на поверхности воды, загонялись с помощью барьера CD — парафинированной стеклянной пластинки — в левую часть сосуда. На поверхность между CD и плавающей на воде парафинированной медной полоской AB наносился из капиллярной пипетки бензольный раствор исследуемого вещества. Чтобы воспрепятствовать проникновению образующегося

в $21 \cdot 10^{-16}$ см² на молекулу. Так как положение этой точки не зависит от характера полярной группы, входящей в состав молекулы. Адам предполагает, что эта часть кривой соответствует той структуре поверхностного слоя, при которой углеводородные цепи приходят в непосредственное соприкосновение; таким образом, величина $21 \cdot 10^{-16}$ см² есть не что иное, как площадь сечения самой углевод-

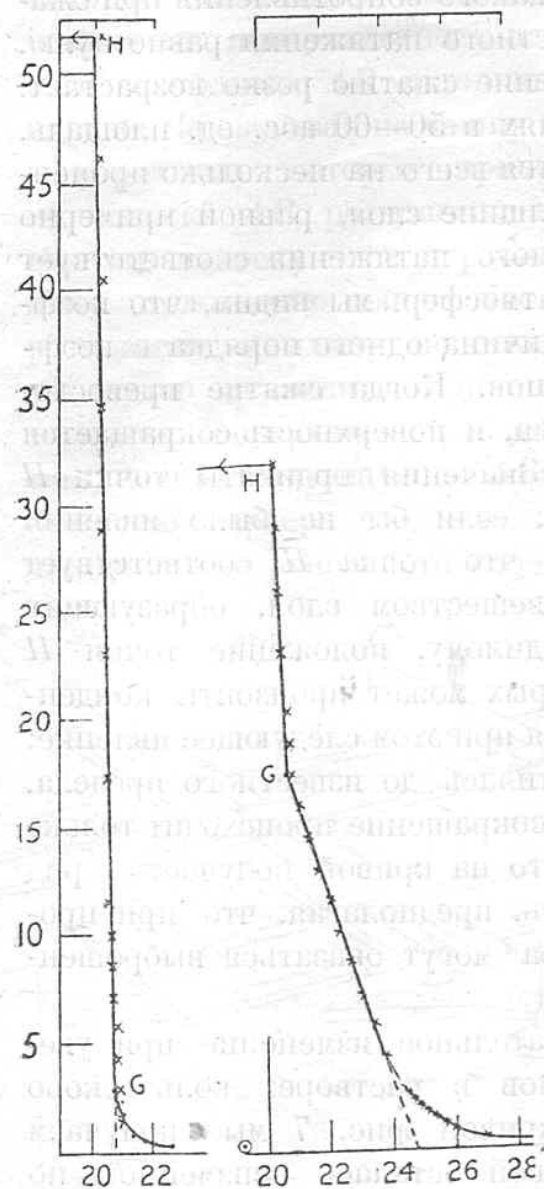


Рис. 7.

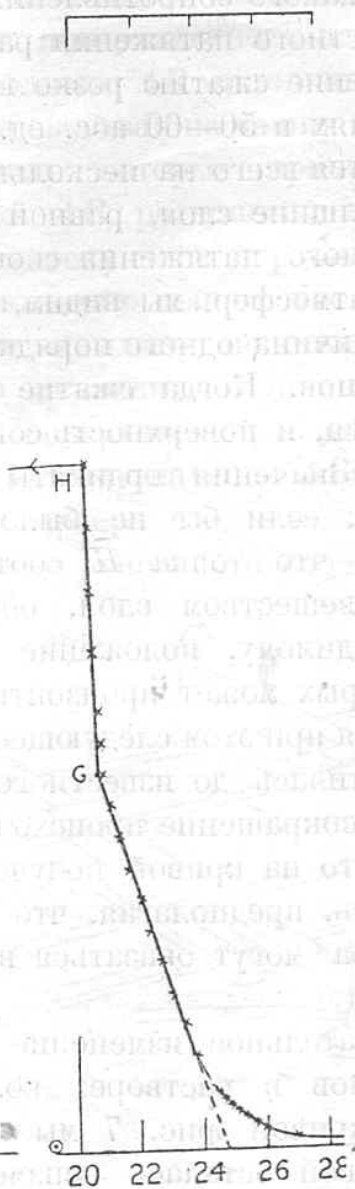


Рис. 8.

Адам получает таким образом числа, которые колеблются между $21,7 \times 10^{-16}$ для группы CH_2OH (цетиловый алкоголь) и $28,7 \times 10^{-16}$ для группы $-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$ (изоолеиновая кислота).

По своим механическим свойствам эти тонкие слои приближаются то к жидким, то к твердым телам. В последнем случае пылинки на поверхности теряют подвижность и являются как бы прикрепленными к совершенно определенным местам. Вообще говоря, слои «затвердевают» обычно после того, как углеводородные цепи приходят в тесное соприкосновение; однако это наблюдается не во всех случаях: так

родной цепи. Наклон же нижней части кривой и точка ее пересечения с осью абсцисс зависят от характера полярной группы; можно следовательно, считать, что при сжатии слоя сначала наступает соприкосновение между полярными группами, сечение которых больше сечения цепи, при более сильных сжатиях молекулы смещаются друг относительно друга, полярные группы смежных молекул попадают в разные горизонтальные плоскости и цепи приходят в непосредственное соприкосновение. Очевидно, что более сильное притяжение воды к полярной группе должно благоприятствовать второй группировке, что находится в полном согласии со свойствами кислотных пленок; первая группировка появляется только тогда, когда притяжение воды к группе COOH уменьшено вследствие присутствия водородных ионов. Из наклона нижней части кривых можно, очевидно, вычислить площадь поперечного сечения полярных групп.

Адам получает таким образом числа, которые колеблются между

$21,7 \times 10^{-16}$ для группы CH_2OH

и $28,7 \times 10^{-16}$ для группы $-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$

(изоолеиновая кислота).

пленки цетилового алкоголя остаются всегда жидкими. С другой стороны, производные мочевины дают «твердые» слои даже при отсутствии контакта между смежными углеводородными цепями. Вообще говоря, вопрос об условиях «затвердения» нельзя еще считать выясненным. Значительный интерес представляет вопрос о форме кривой при самых малых значениях понижения поверхностного натяжения. Действительно, следует ожидать, что отдельные молекулы поверхностной пленки, преодолевая притяжение соседних молекул, могут вырваться на свободную поверхность воды, подобно тому как молекулы пара вырываются из трехмерной жидкости; упругости пара трехмерной жидкости

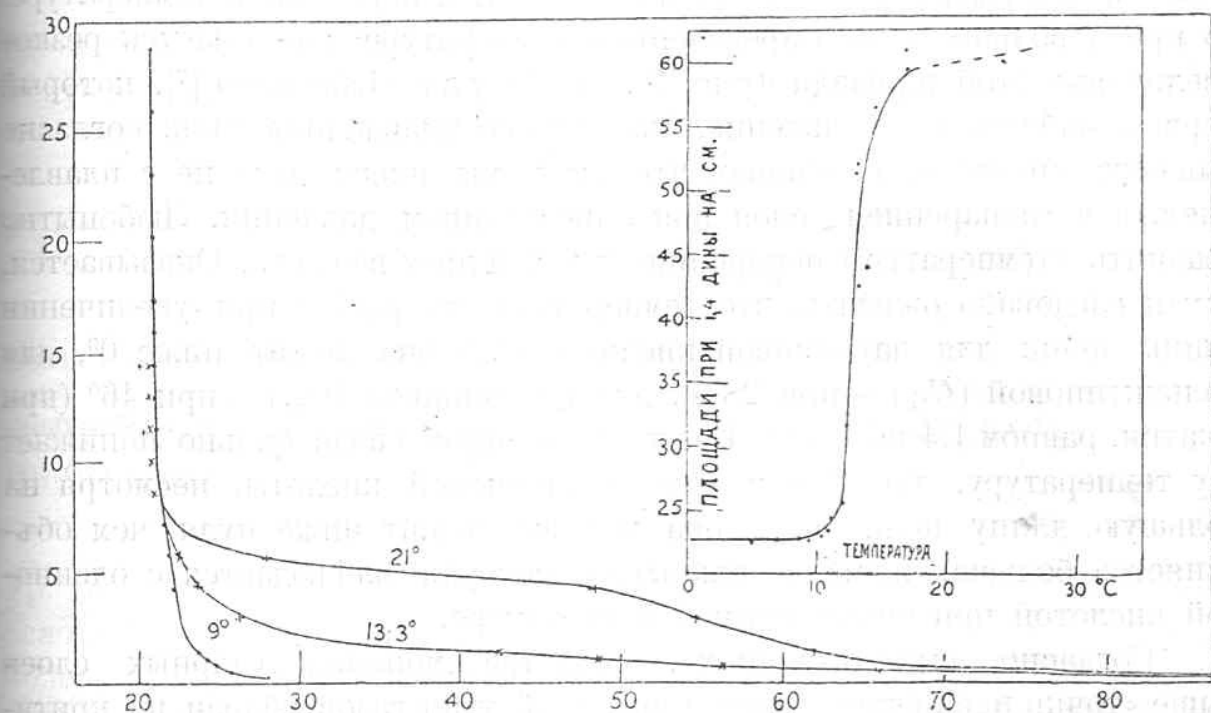


Рис. 9.

должно соответствовать у этих двухмерных жидкостей определенное значение понижения поверхностного натяжения, при котором произойдет переход конденсированного слоя в более редкий, «газообразный». Иначе говоря, кривые рис. 7 и 8 должны, не доходя до оси абсцисс, перейти в горизонтальную прямую. В действительности, такого резкого перехода не наблюдается; при приближении к оси абсцисс кривая понижения поверхностного натяжения закругляется и постепенно идет к нулю. Это отклонение от теории обусловлено, вероятно, влиянием неизбежных загрязнений поверхности, которое должно особенно сильно сказаться в этой части кривой. Аналогия с явлениями испарения выступает, однако, ярко, когда мы переходим к тем кривым, которые наблюдаются при более высоких температурах. На рис. 9 изображен, по Адаму, ряд таких изотерм для пальмитиновокислого этила. Мы видим, что при более высоких температурах кривые, не доходя до оси абсцисс, изгибаются, проходят на

некотором расстоянии почти параллельно этой оси и затем только приближаются к нулевому значению. При еще более высоких температурах горизонтальная часть кривой исчезает, так что площадь покрытия при уменьшении сжатия равномерно возрастает, начиная от некоторого минимального значения. Совокупность этих изотер удивительно напоминает изотермы сжатия газов в критической области: только здесь все явление протекает в пространстве двух измерений — так что вместо давления мы имеем понижение поверхностного натяжения, а вместо молекулярного объема — молекулярную площадь покрытия. Аналогию эту можно выявить еще и иначе. Если измерять площадь покрытия при постоянном сжатии и переменной температуре, то при довольно точно определенной температуре наблюдается резкое увеличение этой площади (рис. 9). Лабруст (Labrouste) [7], который первый наблюдал это явление, назвал его плавлением слоя; согласно вышесказанному ясно, однако, что здесь мы имеем дело не с плавлением, а с «испарением» слоя при определенном давлении. Любопытно сравнить «температуры испарения» у различных веществ. Оказывается, как и следовало ожидать, что температура эта растет при увеличении длины цепи: для лауриновой кислоты (C_{12}) она лежит ниже 0° , для пальмитиновой (C_{16}) — при $28,5^\circ$, для стеариновой (C_{18}) — при 46° (при сжатии, равном 1,4 абс. ед.). Введение двойной связи сильно понижает эту температуру, так что в случае олеиновой кислоты, несмотря на большую длину цепи (C_{18}), она все же лежит ниже нуля, чем объясняется большая площадь покрытия, которая наблюдается с олеиновой кислотой при обыкновенной температуре.

Согласно вышесказанному, свойства мономолекулярных слоев выше «точки испарения» аналогичны свойствам газов вблизи их критической температуры: иначе говоря, отклонения от законов идеального газового состояния, вызванные наличием междумолекулярных сил, в этом случае очень велики. Существуют, однако, тонкие слои, в которых влияние междумолекулярных сил оказывается гораздо меньшим. Это те слои, которые образуют на поверхности воды вещества со сравнительно небольшим молекулярным весом, как, например, масляная кислота или амиловый алкоголь. Так как вещества эти растворимы в воде, то изучать свойства поверхностного слоя описанными методами в этом случае нельзя; необходимо прибегнуть к измерению поверхностного натяжения соответствующих растворов.

Как показал Гиббс, всякое вещество, при растворении которого поверхностное натяжение растворителя понижается, концентрируется в поверхностном слое; между величиной понижения поверхностного натяжения γ и количеством растворенного вещества Γ , которое скопляется на единице поверхности, существует следующая простая зависимость

$$\Gamma = - \frac{1}{RT} \frac{d\gamma}{d \lg c}, \quad \dots \quad (1)$$

где c есть концентрация растворенного вещества. Таким образом, зная зависимость между γ и c , мы можем найти величину Γ , которая соответствует любому значению c , т.-е. вычислить толщину адсорбированного слоя. Первые вычисления такого рода были проделаны Мильнером [8]; полным разбором вопроса мы обязаны Лангмюру. Посмотрим, к каким результатам приводят нас эти вычисления. Обратимся сначала к самым слабым растворам. В этом случае опыт показывает, что понижение поверхностного натяжения $\Delta\gamma$ пропорционально концентрации растворенного вещества

$$\Delta\gamma = \alpha c, \quad (2)$$

где α есть некоторая постоянная. Пользуясь формулой Гиббса, мы получаем отсюда:

$$\Gamma = \frac{\alpha}{RT} c = \beta c \quad (3)$$

$$\Delta\gamma = RT\Gamma \quad (4)$$

Если ввести вместо величины Γ величину $s = \frac{1}{\Gamma}$, т.-е. площадь, покрываемую одной грамм-молекулой вещества в поверхностном слое, то ур. (4) переходит в

$$\Delta\gamma s = RT \quad (5)$$

Ур. (5) совершенно аналогично закону Бойля-Мариотта и закону осмотического давления для разбавленных растворов; иначе говоря, молекулы органического вещества, находящиеся в пов. слое, ведут себя в области применимости ур. (2), как молекулы идеальных газов.

Лангмюр показал, что величина β имеет простой физический смысл; а именно, если мы обозначим через W работу, которую необходимо затратить, чтобы перенести грамм-молекулу адсорбированного вещества из поверхностного слоя в середину раствора, а через δ толщину поверхностного слоя, то

$$\beta = \delta e^{\frac{W}{RT}} \quad (6)$$

При переходе от предыдущего члена гомологического ряда к последующему, величина W должна возрасть на постоянное число, равное работе, которая приходится на одну группу $-CH_2-$. Согласно уравнению (6), величина β будет при этом увеличиваться в постоянном отношении, иначе говоря, поверхностная активность в гомологических рядах должна расти в геометрической прогрессии. И действительно, уже Траубе [9] (Traube) нашел, что поверхностные активности в ряду кислот, спиртов и сложных эфиров растут, как члены прогрессии: 1, 3, 3², 3³ и т. д.

При переходе к более крепким растворам, величина $\Delta\gamma$ перестает быть пропорциональной концентрации, и для того, чтобы выразить зависимость между $\Delta\gamma$ и c при любой концентрации, необходимо прибегнуть к более сложным формулам. Как показал Шишковский [10] в случае веществ с не слишком большим молекулярным весом, опытные данные хорошо согласуются со следующей эмпирической формулой

$$\Delta\gamma = b \lg\left(\frac{c}{a} + 1\right) \quad \dots \dots \dots (7)$$

Отсюда, с помощью формулы Гиббса, мы получаем

$$\Gamma = \frac{bc}{RT(c+a)} \quad \dots \dots \dots (8)$$

Из (8) следует, что, при увеличении c , Γ стремится к пределу $\frac{b}{RT}$

Обозначив величину эту через Γ_∞ , мы получаем следующую адсорбционную формулу

$$\Gamma = \frac{\Gamma_\infty c}{c+a} \quad \dots \dots \dots (9)$$

Лангмюр вывел эту адсорбционную формулу из обычных представлений о кинетическом равновесии, предполагая, что адсорбция протекает в мономолекулярном слое и что силами взаимодействия между адсорбированными молекулами можно пренебречь. Мы здесь не можем останавливаться ни на этом выводе Лангмюра, ни на экспериментальной проверке, которой он подверг уравнение (9) [11]; заметим только еще следующее. Если с помощью уравнение (9) выразить c в виде функции от Γ и подставить в (7), то получается такое соотношение

$$\Delta\gamma = -RT\Gamma_\infty \lg\left(1 - \frac{\Gamma}{\Gamma_\infty}\right) = -\frac{RT}{s_\infty} \lg(1-x), \quad \dots \dots (10)$$

где x есть концентрация вещества в поверхностном слое, а $s_\infty = \frac{1}{\Gamma_\infty}$

т.-е. предельной величине молекулярной поверхности покрытия. Это уравнение совершенно аналогично тому, которое выражает зависимость между осмотическим давлением и концентрацией в случае «идеальных» концентрированных растворов, т.-е. таких концентрированных растворов, в которых можно пренебречь силами взаимодействия между растворенными молекулами.

Из найденной на опыте величины b легко вычислить значение величины s_∞ и найти таким образом площадь, которая приходится на одну молекулу адсорбированного вещества в насыщенном слое. Для пропионовой, масляной, валерьяновой и капроновой кислот мы получаем таким образом число $31 \cdot 10^{-16}$ см², весьма близкое к тому числу

которое мы получили для высших кислот из непосредственного наблюдения. Толщина насыщенного слоя масляной кислоты оказывается равной $4,7 \cdot 10^{-8}$ см. Иначе говоря, мы имеем здесь дело с мономолекулярными слоями, в которых молекулы расположены приблизительно так же, как и в пленках, о которых мы говорили в начале этой статьи; только в этом случае влияние междумолекулярных сил оказывается незаметным.

В случае растворимых соединений, на основании наблюдаемых кривых $\Delta\gamma$ -с мы могли вычислить форму кривых $\Delta\gamma$ -с, не поддающихся

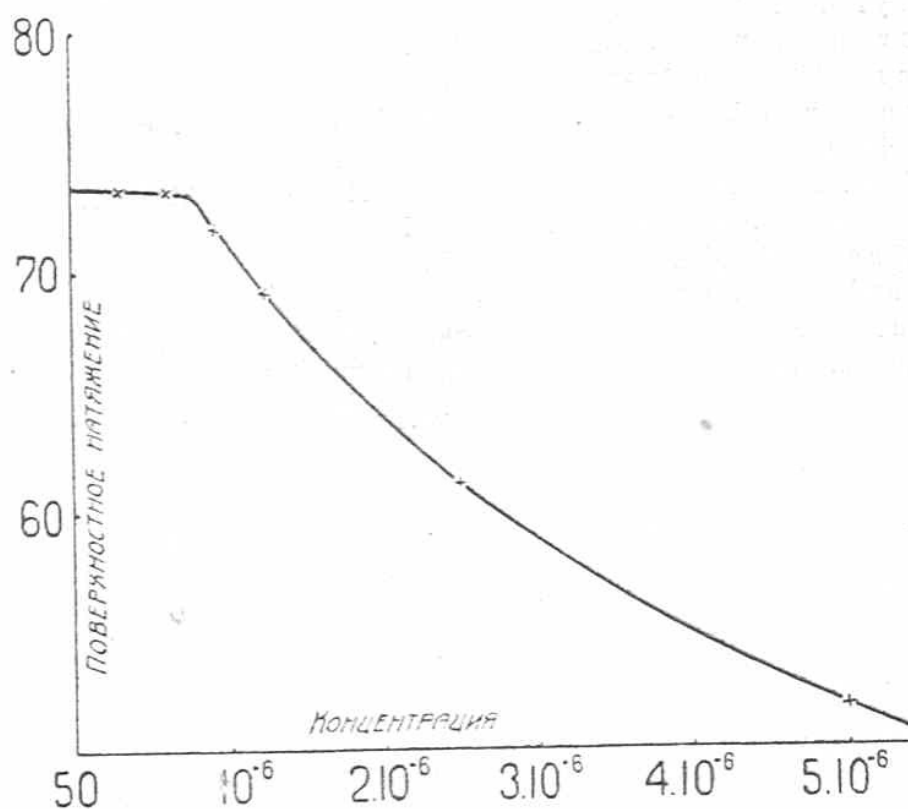


Рис. 10.

непосредственному наблюдению. В случае высокомолекулярных соединений мы можем пойти обратным путем и предсказать форму $\Delta\gamma$ -с кривых, исходя из результатов измерений Лангмюра и Адама.

С помощью формулы Гиббса с а легко показать, что поверхностное натяжение воды в этом случае должно оставаться почти неизменным до некоторой концентрации, после которой начинается резкое падение его по почти логарифмической кривой. Мною был произведен ряд измерений с теми кислотами, которые являются как бы связующим звеном между совершенно нерастворимыми высшими кислотами и легко растворимыми низшими. Опыты эти вполне подтвердили правильность и этой части теории, как видно, например, по рис. 10, на котором приведены результаты моих наблюдений над лауриновой кислотой (C_{12}). Каприновая (C_{10}) и каприловая (C_8) кислоты дали кривые, которые являются

промежуточными между кривою рис. 10 и общеизвестною кривою низших гомологов. Заметим еще, что, вводя в ур. (10) добавочный член, аналогичный члену $\frac{a}{v^2}$ в уравнении ван-дер-Ваальса, получаем формулу, которая при подходящем выборе аттракционной постоянной удовлетворительно выражает любую из этих кривых.

ЛИТЕРАТУРА.

- 1) A. Pockels. Nature. 43, 437 (1891).
- 2) Rayleigh. Phil. Mag. 48, 331 (1899).
- 3) Devaux. Ann. Rep. Smithsonian Inst. 261 (1913).
- 4) Marcelin. J. de Phys. I, 19 (1914).
- 5) Langmuir. J. Am. Chem. Soc. 38, 2221 (1916); 39, 1368 (1917); Proc. Acad. Sc. 3, 141 (1917).
- 6) Adam. Proc. Royal Soc. (A) 99, 336 (1921); 101, 452, 516 (1922); 103, 676 (1923).
- 7) Labrouste. Ann. de Phys. 14, 164 (1920).
- 8) Milner. Phil. Mag. (6) 13, 96 (1907).
- 9) Traube. Lieb. Ann. 265, 41, (1891).
- 10) Шишковский. Zeitschr. f. physik. Ch. 64, 385 (1908).
- 11) Langmuir. J. Am. Chem. Soc. 40, 1361 (1918).
- 12) Harkins and Feldman. J. Am. Chem. Soc. 44, 2665 (1922).