

ОБ ЯВЛЕНИЯХ СМАЧИВАНИЯ И ПРИЛИПАНИЯ ПУЗЫРЬКОВ. I

А. Фрумкин

В ряде работ, вышедших из этой лаборатории, было указано на влияние свойств пленки между смоченной поверхностью и пузырьком на процесс прилипания. Вопрос этот представляет особый интерес, поскольку прилипание пузырька является элементарным актом при флотации. Соотношения эти были формулированы следующим образом¹: „При приближении пузырька к находящейся под водой поверхности твердого тела... прослойка жидкости между твердым телом и пузырьком делается постепенно все тоньше и тоньше, пока толщина ее не попадает в ту область, которая соответствует уже неустойчивым состояниям. Тогда прослойка эта разрывается, оставляя на поверхности более тонкий слой молекулярных размеров, между тем как избыток жидкости собирается в капли и постепенно сливается с водной фазой“. Далее, было показано, что после прилипания пузырька, на границе между поверхностью и пузырьком остается пленка жидкости, содержащая как растворитель, так и растворенное вещество, толщина которой зависит от величины краевого угла и может, согласно Б. Н. Кабанову, в некоторых случаях достигнуть значительных размеров².

Свен-Нильсон³ показал, что для пузырьков данного размера существует довольно хорошо определенное „время индукции“, после которого наступает разрыв пленки между пузырьком и поверхностью, к которой он прилипает. Это время находится в очень характерной зависимости от присутствия флотореагентов в растворе, резко уменьшаясь под действием коллекторов и увеличиваясь под действием депрессантов. Эти опыты наглядно демонстрируют влияние адсорбционных слоев на процессы разрыва пленки. Очень существенный шаг вперед в этом вопросе был сделан в работе Дерягина и Кусакова⁴. В то время как в предыдущих работах более толстые слои, которые находятся между поверхностью и пузырьком до разрыва пленки, рассматривались скорее с кинетической точки зрения, эти авторы показали, что определенному давлению внутри пузырька соответствует некоторое равновесное значение толщины слоя, порядка 10^{-5} см для пузырька с радиусом в несколько миллиметров.

Неустойчивость слоев определенной толщины тесно связана с характером зависимости поверхностного натяжения от толщины слоя.

Обозначим через A вещество, смачивание которого мы изучаем, через B — смачивающую его жидкость, через σ_A и σ_B — их поверхностные натяжения и через σ_{AB} — пограничное натяжение на границе A/B . Для простоты расчетов в дальнейшем мы предположим, что при образовании линз B на A поверхность A не деформируется, т. е. что A

ведет себя как твердое тело или как жидкость с очень большим натяжением; и будем пренебрегать действием силы тяжести. При нанесении возрастающих количеств B на A величина σ_A снижается. В качестве независимой переменной мы возьмем $s = \frac{1}{\Gamma_B}$, где Γ_B — число молей B на 1 см^2 поверхности. Каждому значению s соответствует определенное значение σ . Если для всякого конечного s $\sigma > \sigma_{AB} + \sigma_B$, то капля B на поверхности A не может быть в равновесии с каким-либо адсорбированным слоем B и будет всегда растекаться; мы имеем случай полного смачивания. При приближении s к нулю, т. е. при утолщении слоя, величина σ монотонно убывает¹⁾, стремясь в пределе к $\sigma_{AB} + \sigma_B$, величине, которую можно рассматривать как поверхностное натяжение σ_0 слоя жидкости B на A очень большой толщины (рис. 1, кривая 1). Иной ход кривой σ, s должен наблюдаться, когда смачивание неполное, т. е. когда существует конечный краевой угол.

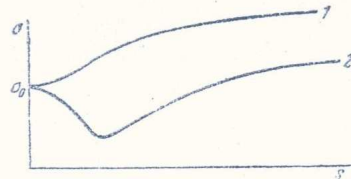


Рис. 1.

В этом случае в равновесии с каплей B на A должен существовать слой, для которого $\sigma < \sigma_{AB} + \sigma_B$, и так как для очень малых s σ должно приближаться к $\sigma_0 = \sigma_{AB} + \sigma_B$, то на полной σ, s -кривой должна быть ветвь, на которой σ падает с увеличением s . Эта ветвь не может, следовательно, соответствовать реализуемым состояниям, так как при всяком растягивании слоя в этих пределах сопротивление растягиванию будет падать по мере увеличения площади слоя и покрытая слоем площадь будет возрастать.

Простейшая форма σ, s -кривой, которая может получиться в этом случае, изображена на рис. 1, кривая 2. При такой форме σ, s -кривой всякая толстая пленка жидкости B на A будет неустойчива. Возможно, что такие σ, s -кривые получаются для очень плохо смачивающихся поверхностей (например, случай воды на парафине), однако они, несомненно, не соответствуют самому общему случаю, для которого, несмотря на неполное смачивание, толстый слой жидкости B на A все же имеет известную практическую устойчивость. Совершенно однозначно устойчивость²⁾ слоев для достаточно малых значений s была доказана опытами Дерягина и Кусакова. Для того чтобы учесть существование таких толстых слоев, необходимо принять, что для малых s σ растет с s , т. е. что общая форма σ, s -кривой должна быть подобна кривой рис. 2.

Подобные кривые были уже получены³⁾ для случая зависимости поверхностного натяжения от заполнения при двухмерной конденса-

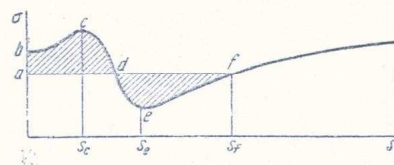


Рис. 2.

¹⁾ На кривой σ, s могут и в этом случае появиться максимумы и минимумы, связанные с двухмерной конденсацией в монослое³⁾, которых мы, однако, здесь не касаемся.
²⁾ Устойчивость в смысле возможности их длительного существования; это не означает, однако, что эти слои соответствуют минимальному значению свободной энергии системы, в действительности для случая конечного краевого угла, как будет показано ниже, они метастабильны.

сации в поверхностном слое. Приводимая здесь трактовка свойств слоев с помощью $\sigma-s$ диаграммы является наиболее удобной для выявления соотношений между устойчивостью и краевым углом. В других отношениях (для описания свойств толстых слоев) может представить преимущества выражение зависимости между количеством вещества в слое и внешним давлением P , которое нужно приложить к слою, чтобы сделать его термодинамический потенциал равным потенциалу объемной фазы (условие существования слоя под пузырьком). Так как $vdP = -d\mu$, где μ — потенциал слоя, v — молекулярный объем вещества слоя (пренебрегая зависимостью последнего от P), и $sd\sigma = -d\mu$, то $vdP = sd\sigma$ и

$$dP = \frac{1}{h} d\sigma, \quad (1)$$

где h — толщина слоя. Таким образом P - и σ -кривые связаны между собой простым соотношением. В цитированной работе Дерягин и Кусаков используются P, h -кривыми для выражения полученных результатов; в докладе на коллоквиуме в институте им. Карпова Б. В. Дерягин указал также, что в случае неполного смачивания P, h -кривая должна иметь максимум и минимум¹⁾, причем участок между ними должен соответствовать лабильным состояниям. Из соотношения, которое мы только что вывели, непосредственно следует, что слой, находящийся под пузырьком под избыточным давлением, должен иметь повышенное поверхностное натяжение по сравнению с очень толстым слоем. По опытным данным Дерягина и Кусакова вычисление для случая воды на стекле дает повышение на $0,044 \text{ дин/см}$ для слоя в $5 \cdot 10^{-6} \text{ см}$. Если бы слой под пузырьком не имел более высокого натяжения, механическое равновесие его с жидкостью было бы невозможно. Действительно, в объемной фазе, ограниченной вогнутой поверхностью, давление понижено, вследствие чего жидкость засасывалась бы в объемную фазу из прилегающей пленки²⁾, если бы этот эффект не компенсировался повышенным натяжением пленки.

Рассмотрим теперь вопрос о границах термодинамической устойчивости слоев на основании σ, s -диаграммы (рис. 2). Обозначим через σ_f и s_f значения σ, s того слоя, который находится в равновесии с объемной фазой B после разрыва пленки, т. е. после образования равновесного краевого угла. Интегрируя по кривой σ, s уравнение Гиббса $d\mu = -sd\sigma$ между пределами $s = s_f$ и $s = 0$, мы получаем

$$\mu_b - \mu_0 = - \int_{s_f}^0 sd\sigma = - \sigma_f s_f + \int_0^{s_f} \sigma ds = 0,$$

где μ_f и μ_0 — значения термодинамического потенциала для $s = s_f$ и $s = 0$, и, следовательно, площади, заштрихованные на рис. 2, должны быть равны между собой, чем и определяется положение точки s_f . Это условие равновесия сохраняется, конечно, и для кривой 2 рис. 1. В случае прилипания пузырька эта трактовка, однако, является не

¹⁾ Необходимо отметить, что Я. Зельдович в своей кандидатской диссертации также касается вопроса о зависимости термодинамических свойств слоя от его толщины и, в частности, исходя из нескольких иных соображений, приходит к выводу, что в случае адсорбции воды на ртути кривая зависимости μ от h должна иметь максимум и минимум.
²⁾ Это засасывание, как было показано Гиббсом⁴⁾, и приводит к разрушению свободной пленки жидкости, не стабилизированной притяжением подкладки.

вполне строгой, так как слой под пузырьком после его прилипания, равновесный с объемной фазой, находится под некоторым избыточным давлением P , которое мы не учитывали при выводе условий равновесия. Иначе говоря, состояние слоя под пузырьком будет выражаться некоторой точкой на кривой σ, s , сдвинутой относительно точки σ_f, s_f согласно соотношению $\Delta z = Ph$ в сторону больших σ . Однако, если слой не очень толст, соответствующее изменение поверхностного натяжения будет мало. Если бы мы хотели получить тонкий слой в равновесии с объемной фазой, не применяя избыточного давления, то это можно было бы сделать, нанося возрастающие количества жидкости B на поверхность A вплоть до образования на ней линз достаточно большой толщины. К этому случаю и относится строго выведенное нами условие равновесия.

Теперь можно показать, что все состояния слоя в пределах между $s=0$ и $s=s_f$ будут термодинамически неустойчивы по отношению к процессу разрыва на очень толстый слой с $s \sim 0$ и слой с $s=s_f$. Метод рассуждения здесь может быть применен тот же, который был использован в цитированной работе автора, несмотря на то, что соотношение равновесия между слоями на краях интервала неустойчивости несколько иное (а именно σ_0 не равно σ_f). Мы предположим при этом, что площадь, покрытая исходным слоем, настолько велика, что можно пренебречь свободной энергией, связанной с линейной границей между толстым слоем и слоем s_f , образующимся после разрыва.

По Гиббсу свободная энергия единицы поверхности равна $A = \sigma + \mu\Gamma = \sigma + \frac{\mu}{s}$. После разрыва часть поверхности α будет покрыта толстым слоем, остальная часть $1-\alpha$ слоем σ_f, s_f . Свободная энергия A' будет равна

$$\alpha(\sigma_0 + \mu_0\Gamma_0) + (1-\alpha)(\sigma_f + \mu_f\Gamma_f),$$

где Γ_0 и Γ_f — количества молей вещества на единицу поверхности слоев, образовавшихся после разрыва. Так как $\alpha\Gamma_0 + (1-\alpha)\Gamma_f = \Gamma$, α очень мало и $\mu_0 = \mu_f$, то

$$A - A' = \sigma - \sigma_f + \frac{1}{s}(\mu - \mu_0) = \sigma - \sigma_f - \frac{1}{s} \int_{\sigma_0}^{\sigma} s ds = \\ = -\sigma_f + \frac{1}{s} \int_{\sigma_0}^{\sigma} \sigma ds.$$

Последняя величина, согласно условиям, обращается в ноль при $s=s_f$; для всех остальных точек рассматриваемого интервала она положительна, и, следовательно, распад пленки переводит ее в более устойчивое состояние. В действительности, уменьшение свободной энергии может быть еще больше, так как поверхность толстого слоя не останется плоской, а соберется в линзу с конечным краевым углом, что сопровождается дальнейшим уменьшением свободной энергии. Таким образом доказано, что все состояния пленки в интервале $0 < s < s_f$ метастабильны. Вопрос о том, какие из этих состояний фактически могут быть реализованы, является гораздо более сложным. Дело в том, что, как показывает опыт⁷, распад пленки происходит с образованием микроскопических линз, находящихся на расстояниях порядка 10^{-3} см друг от друга. Так как по мере уменьшения разме-

ров образующихся капель растет относительное увеличение площади при процессе распада (при распаде на два плоских слоя подобным же образом увеличение свободной энергии, связанной с границей раздела двух плоских слоев), то слои, неустойчивые относительно процесса распада с образованием одной линзы, могут быть все же устойчивы относительно процесса распада на мелкие капли¹⁾. Так как динамика процесса распада, который определяет размеры образующихся капель, неизвестна, то вывести соответствующие условия устойчивости на сегодня не представляется возможным. Некоторые соображения скорее качественного характера могут быть, однако, сформулированы. Как уже было указано выше, слои, для которых s лежит между s_c и s_f , соответствуют совершенно лабильным состояниям. Слой в интервале от $s=0$ до $s=s_c$ прорвется, если на каком-нибудь участке под действием внешнего возмущения толщина его достигнет предела, соответствующего $s=s_c$. Величина работы, которую необходимо затратить, чтобы превратить единицу поверхности более толстого слоя в слой с $s=s_c$, тесно связана с формой σ, s -кривой; если исходный слой обладает еще практически натяжением σ_0 , она равна

$$\frac{1}{s_c} \int_{\sigma_0}^{\sigma_c} \sigma ds - \sigma_0,$$

т. е. $\sigma^* - \sigma_0$, где σ^* — среднее значение σ в интервале от $s=0$ до $s=s_c$. Эту работу можно рассматривать как некоторую энергию активации, определяющую возможность перехода пленки в лабильное состояние. Величина эта будет тем больше, следовательно, слой в рассматриваемом интервале тем устойчивее, чем больше подъем σ, s -кривой на ее первой восходящей части, ориентировочно, чем больше величина $\sigma_c - \sigma$. Эти соображения представляют интерес, поскольку они проливают некоторый свет на вопрос о связи между кинетикой процесса прилипания и величиной получающегося после разрыва краевого угла.

¹⁾ Если ограничиться начальным участком σ, s -кривой, в котором σ еще можно считать постоянным и равным σ_0 , а, следовательно, $\mu = \mu_0$, то пределы устойчивости слоя покрывающего ограниченную площадь l^2 по отношению к процессу образования линзы, легко вычислить по классической теории капиллярности, сравнивая поверхностную энергию до и после образования линзы. При этом получается, что слой более устойчив, чем линза, пока его толщина не превышает значение

$$\frac{l}{3} \left[\frac{1 - \cos \theta}{\pi(2 + \cos \theta)} \right]^{\frac{1}{2}} + \frac{\delta}{2 + \cos \theta},$$

где θ — краевой угол линзы ($\cos \theta = \frac{\sigma_b - \sigma_{AB}}{\sigma_B}$), а δ — толщина слоя s_f . Обратно, на участке с площадью l^2 линза является устойчивой формой, пока радиус кривизны ее поверхности не превышает

$$\frac{l}{\pi^{\frac{1}{2}} (1 - \cos \theta)^{\frac{1}{2}} (2 + \cos \theta)^{\frac{1}{2}}}.$$

Наконец, число линз, которые могут образоваться на единицу поверхности при распаде слоя толщиной h , не превышает

$$\frac{1 - \cos \theta}{9\pi(2 + \cos \theta)} \frac{1}{\left(h - \frac{\delta}{2 + \cos \theta}\right)^2}.$$

Предположим, действительно, что при переходе от одной системы к другой величина σ_c увеличивается, часть же кривой def не претерпевает существенных изменений или также подымается. Тогда для выполнения выведенного выше условия равновесия прямая af должна быть поднята, и краевой угол θ , определяемый условием

$$1 - \cos \theta = \frac{\sigma_0 - \sigma_f}{\sigma_B},$$

уменьшается. В этом случае уменьшение краевого угла, т. е. улучшение равновесной смачиваемости, будет идти параллельно с затруднением процесса прилипания пузырька. Такой параллелизм, однако, не является обязательным, так как легко придумать изменения формы σ, s -кривой, например, при изменении положения точек c и e в противоположные стороны, при которых величина краевого угла будет оставаться неизменной и все же кинетика процесса смачивания будет существенно изменяться. В предельном случае восходящая ветвь кривой bc может совсем или почти отсутствовать, т. е. на σ, s -кривой сохранится только минимум. При такой форме σ, s -кривой разрыв пленки будет максимально облегчен; возможно, например, что эти условия реализованы для слоя воды на парафине.

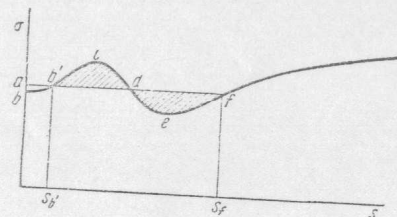


Рис. 3.

Для описания всех явлений, которые происходят при процессе прилипания пузырька, нельзя ограничиться теми состояниями слоя, которые соответствуют точкам нашей σ, s -кривой. Так например, как показывает опыт, после разрыва пленки краевой угол лишь очень медленно приобретает свое равновесное значение, приближаясь к нему обычно со стороны более низких величин (наблюдается, однако, в некоторых случаях и обратный ход, см. примечание к цитированной работе Фрумкина, Городецкой, Кабанова и Некрасова). Иначе говоря, слой, который образуется после разрыва, обладает в первое время значением натяжения, превышающим равновесное, хотя упругость пара его, по крайней мере в случае хорошо летучей жидкости, как вода, должна весьма скоро приобрести равновесное значение. Мы не будем, однако, касаться здесь вопроса о природе тех факторов, которые замедляют приближение слоя к равновесному состоянию; вероятно, что наличие растворенных веществ и их адсорбция играют здесь большую роль.

Рис. 2 не является единственно возможным выражением условий равновесия при наличии неустойчивых промежуточных состояний. Действительно, прямая af , отсекающая от фигуры, состоящей из оси ординат и кривой $bcdef$, равные площади, может лежать не ниже точки b , а выше ее (рис. 3). В этом случае, очевидно в отличие от предыдущего, толстые слои на участке кривой bb' соответствуют термодинамически вполне устойчивым состояниям, и только начиная от точки b' , как легко показать, следуя тому же способу рассуждения, что и выше, они делаются метастабильными, а затем и лабильными. Несмотря на наличие интервала неустойчивых состояний, конечного краевого угла не существует, т. е. наблюдается в обычном смысле этого слова полное смачивание. При нанесении возрастающих коли-

честв B на A в этом случае мы получим сплошной тонкий слой вплоть до достижения точки s_f ; при более значительных количествах B ($s_b' < s < s_f$) часть поверхности будет покрыта слоем s_f , а остальная — слоем s_b' и, наконец, при еще больших количествах B ($s < s_b'$) вся поверхность опять покрывается сплошной пленкой одинаковой толщины. Под пузырьком, прижатом к A в жидкости B , мы получаем в этом случае в условиях устойчивого равновесия один из слоев интервала $0 < s < s_b'$ или же при достаточно больших давлениях — слой, для которого $s > s_f$. В последнем случае вдоль стенок пузырька слой будет постепенно утолщаться, пока его толщина не дойдет до значения, соответствующего $s = s_f$, где произойдет скачкообразное утолщение (переход к $s = s_b'$), однако, без появления краевого угла.

Представление о том, что при отсутствии краевого угла переход от тонких к толстым слоям может не быть непрерывным, кажется необычным; однако имеется ряд указаний, что этот случай фактически осуществлен в природе.

Так например, при нанесении олеиновой кислоты на поверхность ртути в растворе электролита⁸ наблюдаются явления, которые вполне укладываются в приведенную схему: при количествах кислоты, превышающих несколько десятков монослоев, получаются сплошные пленки, при нанесении же меньших количеств пленки распадаются, причем часть поверхности оказывается покрытой более толстыми пятнами, а остальная часть — монослоем, без того, чтобы можно было наблюдать какой-либо краевой угол.

Далее, Бангхэм и Разук⁹ нашли, что при переносе древесного угля в атмосферу пресыщенных паров метилового спирта слои, адсорбированные на угле, не переходят непрерывно в объемную фазу жидкости, хотя обычно принимается, что эта жидкость полностью смачивает уголь. Нужно, однако, указать, что экспериментально, может быть, трудно различить системы, следующие диаграмме рис. 3 и диаграмме рис. 2, если краевой угол достаточно мал. В частности в обоих случаях будет приблизительно выполняться так называемое правило Антонова, согласно которому

$$\sigma_f - \sigma_0 = \sigma_B + \sigma_{AB}.$$

В заключение разберем вкратце вопрос, каким образом различная форма σ, s -кривой связана с законом изменения силового поля при увеличении расстояния от поверхности A . Обозначим через W' потенциал притягательных сил тела A по отношению к молеку вещества B на расстоянии h , через W'' — потенциал сил над жидкостью B на том же расстоянии и используем представления адсорбционной теории Поляни, а именно: будем считать, что при соприкосновении с парами B , термодинамический потенциал которых равен μ , A покрывается слоем жидкости такой толщины h , что на расстоянии h

$$\mu_0 - \mu = W = W' - W''.$$

Отсюда, считая, как и прежде, $v = \text{const}$, мы получаем

$$P = \frac{W}{v}; \quad \sigma - \sigma_0 = -\frac{1}{v} \int_h^\infty h dW.$$

Если, как это обычно принимается, W монотонно убывает с расстоянием, таким путем мы приходим к кривой типа кривой 1 рис. 1. Так например, если W выражается законом лондоновских сил

$$W = W_0 \frac{\delta_0^3}{h^3},$$

где W_0 — значение потенциала адсорбции на расстоянии δ_0 , равном радиусу молекулы, то

$$P = \frac{W_0 \delta_0^3}{v h^2}, \quad \sigma - \sigma_0 = \frac{3W_0 \delta_0^3}{2v} \frac{1}{h^2} = \frac{3W_0 \delta_0^3}{2v^3} s^2.$$

Для того чтобы объяснить появление неустойчивых состояний при средних значениях h , нужно согласно уравнению

$$d\sigma = \frac{h}{v} (dW' - dW'')$$

предположить, что существует интервал значений h , в котором

$$\left| \frac{dW'}{dh} \right| < \left| \frac{dW''}{dh} \right|$$

и, следовательно, $\frac{d\sigma}{dh} > 0$.

Иначе говоря, в этом интервале потенциал сил притяжения, исходящих от жидкости B , должен скорее убывать с расстоянием, чем потенциал сил A по отношению к B . Для случая адсорбции такой жидкости, как вода, такие соотношения представляются вполне возможными. На больших расстояниях в этом случае W' делается малым по сравнению с W'' , $\frac{d\sigma}{dh} < 0$, и слои устойчивы. Для того чтобы объяснить возникновение устойчивых жидких слоев при совсем малых значениях h (больших s) в рамках теории Поляни, нужно было бы предположить, что на этих расстояниях выступает еще более быстро убывающий потенциал взаимодействия между телом A и молекулами B . Если это условие не выполнено, то для малых значений h , конечно, все же могут существовать устойчивые слои, например газообразные адсорбированные слои, характеризующиеся соотношением $\sigma = \sigma_A - \frac{RT}{s}$, которые, однако, уже не могут быть описаны теорией Поляни¹⁾.

Выводы

Показано, что в общем случае кривая, выражающая зависимость поверхностного натяжения σ слоя жидкости B на веществе A от площади, приходящейся на моль s , имеет максимум и минимум (рис. 2). При наличии конечного краевого угла слои, лежащие в интервале $0 < s < s_f$, где значение $s = s_f$ соответствует слою, находящемуся в равновесии с объемной фазой, метастабильны (или лабильны). Положение точки определяется условием равенства площадей $abcd$ и def на σ, s -диаграмме. Возможен и другой случай (рис. 3), когда слои устойчивы, если величина s меньше некоторого значения s_b' или

больше s_f и метастабильны (или лабильны) в интервале $s_b' < s < s_f$. В этом случае не существует конечного краевого угла. Рассмотрено значение этих выводов для теории прилипания пузырьков.

Москва
Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступило в редакцию
25 апреля 1938 г.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. А. Фрумкин, Труды Сессии Академии наук, посвященной проблемам Урало-Кузнецкого Комбината, 1932; Успехи химии, 2, 1, 1933.
2. А. Фрумкин, А. Городецкая, Б. Кабанов и Н. Некрасов. Журнал физ. химии, 4, 529, 1933; Sow. Phys., 1, 255, 1932; Б. Кабанов, Известия Акад. наук, серия химическая, 753, 1935; Acta Physicochimica URSS, 6, 701, 1937.
3. I. Sven-Nilsson, Proc. Roy. Soc. Swed. Inst. Eng. Res. № 133, 1935; Перевод в сборнике „Новые исследования в области теории флотации“, ОНТИ, 1937.
4. Б. Дерягин и М. Кусаков, Известия Акад. наук, серия химическая, 1119, 1937.
5. A. Frumkin, Z. physik. Chem., 116, 477, 1925, Сборник работ института им. Карпова 4, 56, 1925.
6. Gibbs, Collected Works, 1, 309.
7. Feachem a. Rideal, Trans. Farad. Soc., 29, 409, 1933; там же литература.
8. А. Городецкая и А. Фрумкин, Доклады Акад. наук, 18, 649, 1938.
9. D. Bingham a. R. Razouk, Trans. Farad. Soc., 33, 1463, 1937; D. Bingham, S. Mosallam a. Z. Saweris, Nature, 140, 237, 1937.

¹⁾ Вопрос о связи между характером адсорбционных сил и устойчивостью слоев разной толщины также затрагивается в цитированной диссертации Я. Зельдовича.