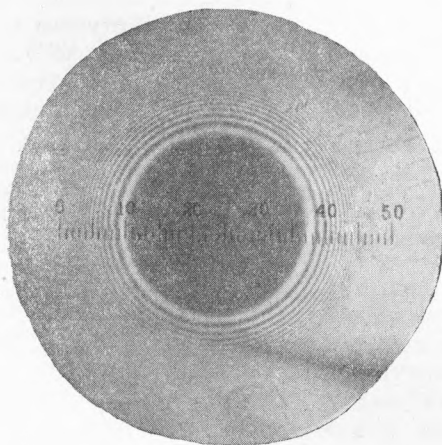


Б. ДЕРЯГИН, М. КУСАКОВ и Л. ЛЕБЕДЕВА

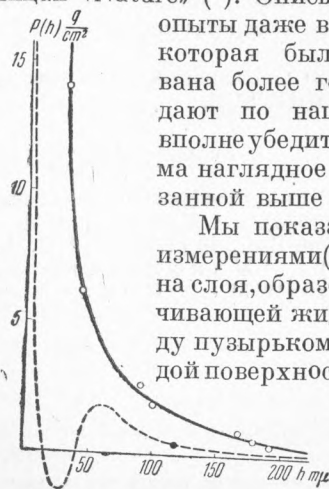
О РАДИУСЕ ДЕЙСТВИЯ МОЛЕКУЛЯРНО-ПОВЕРХНОСТНЫХ СИЛ И ПОЛИМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЛЬВАТНЫХ (АДСОРБЦИОННЫХ) СЛОЯХ

(Представлено академиком В. А. Кистяковским 2 IV 1939)

В серии работ об аномальных свойствах тонких жидких слоев, начатых одним из нас еще в 1931 г. (1), были приведены доказательства относительно большого радиуса действия поверхностных сил и особых свойств полимолекулярных слоев, отличных от свойств фазы. Этот вопрос был в дальнейшем предметом дискуссии на страницах «Nature» (2). Описываемые ныне



Фиг. 1.



Фиг. 2.

опыты даже в той их части, которая была опубликована более года назад (3), дают по нашему мнению вполне убедительное и весьма наглядное решение указанной выше проблемы (4).

Мы показали прямыми измерениями (3), что толщина слоя, образованного смачивающей жидкостью между пузырьком газа и твердой поверхностью, представляет собой функцию избыточного капиллярного давления $P = \frac{2\sigma}{r}$

внутри пузырька (r —радиус пузырька и σ —поверхностное натяжение жидкости). Это давление P уравнивается «расклинивающим действием» тонкого слоя толщины h ; обратно, $P = P(h)$. Одна из многочисленных микрофотографий интерференционной картины, полученной для слоя воды на слюде, изображена на фиг. 1. Центральное черное пятно соответствует толщине слоя около $1.2 \cdot 10^{-5}$ см. Соотношение между P и h , полученное для этой же системы, изображено на фиг. 2 (сплошная кривая с кружками). Измеренные значения соответствуют термодинамически равновесным состояниям, что с особенной ясностью следует из того факта, что те же самые значения h могут быть получены либо при уменьшении тол-

щины более толстого слоя, либо при утолщении первоначально более тонкого слоя.

Отсюда следует, что радиус действия молекулярно-поверхностных сил по меньшей мере составляет $2 \cdot 10^{-5}$ — $3 \cdot 10^{-5}$ см. Можно показать теоретически, что подобный смачивающий слой устойчив тогда, когда $\frac{\partial P}{\partial h} < 0$.

Для многих водных растворов смачивающий слой обладает устойчивостью при больших толщинах, но «прорывается» при малых толщинах (и больших давлениях), образуя при этом весьма тонкий слой, толщина которого интерферометрически не может быть измерена, с конечным краевым углом порядка 1 — 3° в случае электролитов и около 50° в случае водного раствора *p*-толуидина. Это указывает на то, что связь между *P* и *h* носит характер, изображенный на фиг. 2 пунктирной линией; для толщин, лежащих в определенном интервале, $\frac{\partial P}{\partial h} > 0$, что соответствует абсолютно неустойчивым состояниям. Подобная связь между *P* и *h*, как это легко может быть показано, объясняет гистерезис смачивания.

Независимо от этих опытов, проведенных в нашей лаборатории, А. Н. Фрумкин⁽⁵⁾ было высказано предположение о существовании верхнего предела толщины устойчивого смачивающего слоя жидкости, и на этой основе развита теория неполного смачивания.

Растворенные вещества могут не только изменять устойчивость смачивающей пленки, но и радикально изменять форму кривой, выражающей связь между *P* и *h*, в особенности в области больших значений *h*; они могут либо поднимать, либо опускать всю кривую. Понижение наблюдается для водных растворов электролитов значительных концентраций (0.01—1.00*N*) на слюде, стекле и кварце и для раствора *p*-толуидина на слюде; кривая зависимости *P* от *h* смещается вверх в случае водных растворов сахара на слюде, растворов олеиновой кислоты в неполярных углеводородах на стали, стекле и кварце и в случае 0.1 *N* водного раствора LiCl на полированной грани алмаза (в последнем случае толщина *h* слоя при давлении $P = 900 \frac{\text{дин}}{\text{см}^2}$ увеличилась с $h = 0.25 \cdot 10^{-5}$ см для чистой воды до $h = 0.75 \cdot 10^{-5}$ см для раствора).

Можно показать термодинамически, что изменение *h* с концентрацией раствора (при $P = \text{const}$) несовместимо с представлением о мономолекулярной природе адсорбционных слоев на обеих поверхностях раздела пленки раствора. Следовательно наши опыты доказывают диффузность (порядка 10^{-5} см) адсорбционного слоя на поверхности раздела раствор—твердое тело как для электролитов, так и для неэлектролитов.

Существенно заметить, что, по крайней мере в рамках теории Дебая-Гюккеля, существование *P* в водных растворах электролитов не может быть полностью объяснено электростатическим взаимодействием диффузных слоев*, граничащих с обеими поверхностями слоя. Так например, толщина слоя 0.1 *N* водного раствора LiCl на полированной грани алмаза составляет $h = 0.75 \cdot 10^{-5}$ см при давлении $900 \frac{\text{дин}}{\text{см}^2}$, в то время как толщина диффузного ионного слоя в случае этого раствора должна была бы составлять около 10^{-7} см, и следовательно два таких слоя не могли бы оказать заметного действия друг на друга, будучи разделены расстоянием в $0.75 \cdot 10^{-5}$ см.

Наблюденный эффект не может быть также объяснен ван-дер-ваальсов-

* Математическая теория сил, возникающих при взаимодействии двух таких слоев (принадлежащих двум тождественным фазовым границам), была развита одним из нас еще в 1935 г. (6); так как соответствующие расчеты были приложены к вопросу устойчивости лиофобных коллоидов и к вычислению критического значения ζ -потенциала,

скими силами, например лондоновскими дисперсионными притягательными силами, которые подчиняются принципу «аддитивности». Это доказывается упомянутыми выше опытами с 0.1 N раствором LiCl и в еще большей степени исчезновением эффекта (возможно-изменение знака P) в случае воды на слюде или на стекле в результате покрытия твердой поверхности или монослоем стеарата кальция, нанесенным по способу Блоджетт-Лэнгмюра ⁽¹¹⁾ или весьма тонким слоем парафина (около 10^{-7} см). Эффект вероятно может быть связан с ориентацией или поляризацией молекул, которая простирается от поверхности твердого тела вглубь жидкой фазы. При этом естественно, что присутствие посторонних монослоев на поверхности (например в случае адсорбции) может полностью изменить эффект.

Расклинивающее действие тонких слоев жидкости между тождественными поверхностями, которое было изучено в нашей лаборатории еще ранее, может служить базой для построения теории медленной коагуляции и стабильности коллоидов и дисперсоидов ⁽⁶⁾, сорбции пористыми телами, а также теории многих других явлений.

Лаборатория тонких слоев
Коллоидо-электрохимического института.
Академия Наук СССР.

Поступило
13 IV 1939.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ B. Derjaguin, ZS. f. Physik, **84**, 657 (1933); Phys. ZS. d. Sowjetunion, **4**, 431 (1933); B. Derjaguin u. E. Obuchov, Acta Physico-chimica URSS, **5**, 1 (1936). ² F. Bowden a. S. Bastow, Nature, **135**, 828 (1935); B. Derjaguin, Nature, **138**, 74 (1936). ³ Б. Дерягин и М. Кусаков, Изв. Акад. Наук СССР, серия хим., № 5, 741 (1936); № 5, 1119 (1937). См. также B. Derjaguin a. M. Kussakov, Acta Physico-chimica URSS, **10**, № 1, 25 (1939); **10**, № 2, 153 (1939). ⁴ См. также D. Bingham a. Z. Saweris, Trans. Far. Soc., **34**, 554 (1938). ⁵ A. Frumkin, Acta Physico-chimica URSS, **9**, 313 (1938). A. Frumkin a. A. Gorodetzkaia, Acta Physico-chimica URSS, **9**, 327 (1938); см. также A. Frumkin, A. Gorodetzkaia, B. Kabanov a. N. Nekrassov, Phys. ZS. d. Sowjetunion, **1**, 255 (1932); A. Frumkin, A. Gorodetzkaia a. P. Tschugunoff, Acta Physico-chimica URSS, **1**, 12 (1934); B. Kabanov a. N. Ivanisšenko, Acta Physico-chimica URSS, **6**, 701 (1937). В последней работе толщина смачивающей пленки электролитов на границе пузырек/ртуть (при сильной поляризации последней), измеренная косвенным методом, была оценена в несколько десятков м μ . ⁶ Б. Дерягин, Изв. Акад. Наук СССР, серия химич., № 5, 1153 (1937). См. также Acta Physico-chimica, **10**, № 3 (1939). ⁷ P. Bergmann, P. Löw-Beer u. H. Zocher, ZS. f. phys. Chemie, Abt. A, **181**, 301 (1937). ⁸ A. Frumkin a. A. Gorodetzkaia, Acta Physico-chimica URSS, **9**, 327 (1938). ⁹ J. Langmuir, Science, **88**, 430 (1938); Journ. Chem. Physics, **6**, 873 (1938). ¹⁰ G. Jones a. W. A. Ray, Journ. Amer. Chem. Soc., **59**, 187 (1937). ¹¹ K. Blodgett, Journ. Amer. Chem. Soc., **57**, 1007 (1935); K. Blodgett a. J. Langmuir, Phys. Rev., **51**, 964 (1937).

то была опубликована только приближенная теория, относящаяся к случаю малых ζ -потенциалов. Аналогичные, но более точные расчеты, посвященные теории шиллеровских слоев и применимые для больших ζ -потенциалов, содержатся в работе Бермана, Лоу-Бира и Цохера ⁽⁷⁾. Однако в этих расчетах в отличие от наших предполагается постоянство зарядов, а не постоянство ζ -потенциала частиц. Распространение аналогичных расчетов на случай смачивающих пленок содержится в работе А. Н. Фрумкина ⁽⁸⁾, в которой рассмотрен случай смачивающей пленки, не несущей заряда на своей внешней поверхности. В 1938 же году И. Лэнгмюром были опубликованы ⁽⁹⁾ работы, содержащие расчеты того же рода и подробную дискуссию случая больших ζ -потенциалов (для малых ζ -потенциалов расчеты всех авторов совпадают), из которых видно, что к сожалению автор был знаком не со всеми указанными выше работами.

Из своих расчетов И. Лэнгмюр выводит существование и толщину при разных условиях (давлениях) смачивающей пленки слабых водных растворов электролитов на твердых поверхностях, применяя этот вывод к объяснению эффекта Джонса и Рэя ⁽¹⁰⁾; между тем прямыми измерениями толщины смачивающих пленок ⁽³⁾ обнаружено существование толстых смачивающих слоев в гораздо более широком числе случаев (почти при всех случаях полного смачивания одной фазы другой), а не только для слабых водных растворов электролитов.