

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ТОНКИХ СЛОЕВ С ПОМОЩЬЮ РЕНТГЕНОВЫХ ЛУЧЕЙ ¹⁾).

Вильям Г. Брегг.

Существует целый ряд вопросов величайшей важности, которые разрешаются или могут быть разрешены изучением так называемых «тонких слоев». Связующим звеном между всеми этими вопросами является то обстоятельство, что течение большинства реакций между различными телами определяется по преимуществу пограничными условиями и зависит, следовательно, от природы их поверхностей. То, что находится в середине тел, часто имеет гораздо меньшее значение, чем состав и состояние поверхностного слоя. Примером могут служить проблемы поверхностного натяжения в их бесконечном разнообразии, с одной стороны, и явления катализа, трения и смазывающего действия — с другой стороны.

Хотя поверхностный слой имеет таким образом большое значение, обычно толщина его очень мала и лежит за пределами, доступными непосредственному оптическому наблюдению. С помощью рентгеновых лучей можно измерить меньшие расстояния, нежели с помощью микроскопа, и естественно возникает вопрос, не могут ли они помочь продвинуться дальше. Правда, с их помощью мы измеряем только толщину периодически повторяющихся слоев, а такое периодическое повторение невозможно, если мы имеем только одиночный слой или пленку. Вследствие этого рентгеновы лучи не могут быть непосредственно применены к исследованию, скажем, черного пятна на мыльном пузыре. Однако косвенным путем они все же могут принести нам существенную пользу, выясняя вопросы размещения молекул, ибо все эти проявления поверхностных сил находятся в прямой зависимости от размещения атомов и молекул на поверхности. Кроме того, те свойства веществ, проявления которых в одиночных тонких слоях представляют наибольший интерес, часто оказываются многократно повторенными в кристаллах, которые фактически могут быть исследованы с помощью рентгеновых лучей.

¹⁾ Лекция, читанная в Королевском Институте Великобритании 16 января с. г. *Nature*, Vol. 115, p. 266. Перевод А. Н. Фрумкина. *Ред.*

Мыльные пузыри и мыльные пленки неоднократно привлекали внимание исследователей своей красотой и занимательностью. Так как величина поверхности в этом случае особенно велика по сравнению с объемным содержанием тела, то эти образования являются особенно удобными объектами для изучения действия поверхностных сил. Разнообразие наблюдающихся здесь явлений настолько велико, что и в течение последних нескольких лет в этой области были сделаны новые и чрезвычайно интересные открытия. Будет целесообразно коснуться сначала некоторых из них, так как они могут служить пояснением к дальнейшему.

Когда мыльный пузырь приближается к концу своего существования, на нем часто появляется черное пятно, и вскоре после этого пузырь лопается. Это пятно кажется черным потому, что оно так тонко, что отражает лишь очень мало света. Можно предположить, что появление «черного пятна» указывает на какое-то разрушение структуры пузыря, которое является предвестником разрыва. В действительности черное пятно — довольно устойчивое образование: при подходящих условиях его можно сохранить в течение часов и дней, как это любил показывать Джэms Дьюар. Рейнольд и Рюкер (Reynolds and Rucker), Рэлей, Жоанно (Johannot) и многие другие были чрезвычайно заинтересованы резкостью его границ, его тонкостью и однородностью его строения. Они обнаружили две степени «черноты» пятна, как это впрочем сделал уже Ньютон задолго до них, и предположили, что эти две степени соответствуют некоторому единичному слою и его удвоению. Им удалось также измерить толщину этих слоев, которую они нашли равной приблизительно 60 единицам Ангстрема в случае более тонкого и приблизительно двойной величине в случае более толстого слоя.

Если пленка правильно приготовлена и смонтирована, то черное пятно появляется сразу же в верхней части пленки, при чем горизонтальная линия резко отделяет его от остальной части пленки с ее горизонтальными цветными полосами. Маленькие черные пятна непрерывно образуются в разных точках окрашенной пленки и быстро поднимаются вверх, чтобы слиться с главным пятном; конечно, суть явления здесь в движении окружающей жидкости вниз, которое и заставляет эти пятна двигаться в обратном направлении. Время от времени появляются светящиеся точки,двигающиеся по поверхности, чаще всего по краям черных пятен; по всей вероятности, это водяные капли.

Когда наблюдения такого рода производятся в спокойных лабораторных условиях с небольшими пленками, с которыми легче обращаться, то можно обнаружить разнообразие в деталях, за которыми нельзя уследить на экране. Нашими сведениями об этих подробностях мы обязаны прекрасной работе Перрэнa, опубликованной в 1918 г.

и повторенной Уэллсом (Wells) в 1920 г. Вкратце резюмируя выводы Перрэна, мы можем сказать, что две возможные толщины, которые наблюдались с самого начала, соответствуют некоторому очень тонкому однородному слою и его удвоению, как было уже показано; что три дальнейшие стадии, наблюдавшиеся Жоанно (Johannot), соответствуют дальнейшим повторениям такого же слоя, и, наконец, что тщательное исследование обнаружило существование десятков таких слоев, толщина которых является кратной основной толщины. В самом черном пятне был только один слой, и это образование было, как это ни странно, наиболее устойчивым из всех. Можно было обнаружить, что другие подобные же слои накладывались на этот первоначальный, как листы бумаги одинаковой толщины, пока не получалась пленка достаточно толстая, чтобы обнаружить все богатство красок Ньютоновых колец, которые мы обычно видим на мыльных пузырях.

Как мы знаем, цвет пленки дает нам возможность определить ее толщину. Так, например, цвет меняется от черного к серому, светлея все более и более по мере того, как толщина возрастает, пока он не переходит в почти чистый белый, потом в соломенно-желтый, желтый, оранжево-красный и темно-красный, и затем в фиолетовый; последняя окраска очень чувствительна к изменениям толщины и дает нам, таким образом, определенную ступень. Для воды толщина в этом случае достигает $2100 \text{ \AA}$. Перрэн насчитал 37 или 38 ступеней, с помощью которых накладывающиеся друг на друга слои дают в конце концов полную толщину, которая соответствует фиолетовой окраске. Он произвел также ряд измерений с монохроматическим светом и пришел в конце концов к тому выводу, что толщина единичного слоя равна $52 \text{ \AA}$. Уэллс нашел несколько меньшее значение, а именно $42 \text{ \AA}$. Перрэн и Уэллс пришли на основании данных, о которых мы не можем здесь распространяться, к тому заключению, что единичные слои состоят из двух молекул олеиновой кислоты, получающейся вследствие гидролиза олеата натрия или калия, растворенных в воде.

Вспомним теперь, что Рэлей, Дево (Devaux), а в последнее время Лэнгмюр, Гарди (Gardy) и Адам (Adam) измерили толщину слоя олеиновой кислоты, распространяющегося на поверхности воды¹⁾. Нужно, повидимому, принять, что в случае жирных кислот, подобных стеариновой или пальмитиновой, когда поверхность заполнена, длинная цепь стоит вертикально, причем ее карбоксильный конец прикреплен к воде, сильно его притягивающей, а метильные концы направлены наружу. Длина молекулы олеиновой кислоты равна примерно $23 \text{ \AA}$.

¹⁾ Обзор этих работ дан в статье А. Н. Фрумкина „Тонкие слои на поверхности воды“. — Успехи Физич. Наук, т. IV, вып. 2—3. *Ред.*

Ясно, что такая длина находится в полном согласии с предположением, высказанным Перрэн^о. Его слой толщиной в 52 Å или, по Уэллс^у, в 42 Å должен состоять из двух слоев молекул, олеиновой кислоты, карбоксилы которых встречаются посередине. Молекулы держатся друг за друга своими сторонами, образуя прочную пленку, в то время как метильные группы дают поверхность, которая может оказывать лишь очень слабое действие на находящиеся снаружи объекты.

Исследование кристаллов с помощью рентгеновых лучей показывает, что своеобразное расположение молекул в пленках на поверхности воды распространяется во многих случаях также и на твердые кристаллы и может считаться характерным для строения многочисленного и важного класса тел. В первую очередь оно наблюдается у твердых жирных кислот, углеводов, алкоголей и других молекул с длинными цепями. Вещества эти были исследованы Пайпером (Piper) в Бристоле и Мюллером (A. Müller) и Ширером в лаборатории имени Дэви и Фарадея. Год тому назад я уже коснулся некоторых из этих результатов. Число примеров очень увеличилось в течение последних двенадцати месяцев, и полученные данные уже могут быть опубликованы.

Если небольшое количество одного из этих веществ нанести на пластинку из стекла или слюды, расплавив его или просто прижав, то получается ряд слоев, в особенности в последнем случае, ибо давление и механическая обработка, повидимому, благоприятствуют равномерному расположению молекул и правильности получающихся слоев. После этого можно поместить исследуемый объект на столик спектрометра для рентгеновых лучей и снять фотографию по методу вращающегося кристалла. Фотографические пластинки обычно обнаруживают ряд линий, которые явно соответствуют отражениям различного порядка от плоскости слоев. Таким образом толщина слоя может быть измерена с точностью примерно до одного процента. Часто наблюдаются спектры до десятого порядка и выше. Плоскости спайности многих кристаллов, в особенности принадлежащих к описываемому классу, дают спектры нескольких порядков, но обычно в гораздо меньшем числе, чем в этом случае; другие отражающие поверхности могут дать один или, самое большее, два спектра высшего порядка средней интенсивности, чаще же всего все спектры, за исключением спектра первого порядка, очень слабы. Без сомнения, явление это совершенно аналогично тому известному из оптики факту, что решетки дают много спектров высших порядков, когда линии тонки и резки. «Линиям» в нашем случае соответствует ясно выраженная прерывность в распределении рассеивающих центров, которые наблюдаются на концах длинных молекул; наличие водородов метильной группы

вызывает недостаток, наличие кислородов карбоксильной группы — избыток в этих центрах. Мы можем предположить, что плоскости, которые разделяют слой молекул тем самым хорошо отмечены, в остальном же считать распределение вдоль всей молекулы достаточно равномерным.

Если мы изобразим расстояния между слоями в каждом веществе в виде функции от числа атомов углерода в цепи, мы сейчас же увидим, что полученные точки, если только цепь не слишком коротка, лежат в точности на одной прямой. Это было доказано Мюллером и Ширером для жирных кислот, углеводов, алкоголей, кетонов и в других случаях, при чем закономерность полученных данных не позволяет сомневаться в этих фактах. Увеличение длины цепи на каждый атом углерода равно или $1,0 \text{ \AA}$, или $1,3 \text{ \AA}$, при чем первое число наблюдается, например, в случае жирных кислот, а второе — в случае их эфиров. Если мы можем предположить, что молекулы расположены перпендикулярно к плоскостям слоев, то числа, найденные для толщины, будут действительно соответствовать длинам молекул, и имеются некоторые основания предполагать, что это часто действительно так. Однако молекулы, конечно, могут и не быть нормально расположенными к плоскости слоев, и в этом случае длина молекул будет превышать толщину слоев. Несомненно, что и этот случай иногда наблюдается в действительности. Небольшие кристаллы веществ этой группы были получены и успешно исследованы в нашей лаборатории Гиббсом. Несмотря на то, что каждый из них весил только около одной сотой миллиграмма, Гиббс нашел, что эти кристаллы являются моноклиническими призмами.

В этом случае, таким образом, молекула стоит не прямо, а наклонена. Трудно предположить, чтобы молекулы были наклонены в одну сторону в пленках масла на воде, ибо в этом случае можно было наверное обнаружить в этих пленках существование одного направления, отличного от всех остальных. Возможно, что объяснение нужно искать в том, что молекулы в действительности могут быть расположены двумя или даже несколькими способами. Гиббс обнаружил наряду с моноклинической и орторомбическую форму, а Мюллер наблюдал, что углеводороды дают несколько иное значение для постоянной решетки при температуре, лежащей только на несколько градусов ниже точки плавления. Внешний вид также различен в обоих случаях. Во втором случае вся масса просвечивает; обычно же она непрозрачна, вероятно, вследствие присутствия микроскопических пустот, которые образуются во время охлаждения вследствие уменьшения объема. Быть может, это же является причиной изменения, которое мы видим, наблюдая за охлаждающимся свечным салом: некоторое время оно остается прозрачным и потом внезапно затуманивается.

Пока угол наклона молекул по отношению к плоскостям спайности не будет окончательно определен, мы не можем быть уверен-

ными, что измеряем действительную длину молекул; но можно надеяться, что этот вопрос будет вскоре выяснен.

Молекулы жирных кислот (но не углеводов) расположены двойными слоями. Мы это можем доказать двумя способами. Во-первых, фактическое увеличение толщины слоя на каждый углеродный атом в одном случае в два раза больше, чем в другом. Во-вторых, спектры четных порядков у жирных кислот очень слабы по сравнению со спектрами нечетных порядков.

В оптической решетке можно добиться такого же результата, чередуя на сером фоне белые и черные линии. При чередовании сильных и слабых черных линий получается усиление четных спектров; замена же черных линий одного рода белыми приводит к изменению знака зависящего от них эффекта. Можно построить решетки, которые бы служили для иллюстрации этих соотношений. Если противоположно направленные молекулы соединяются своими карбоксильными концами, то метильные концы молекул будут беднее рассеивающими центрами, чем вся молекула в среднем, те же места, где встречаются карбоксильные группы, будут, очевидно, рассеивать сильнее, чем вся молекула в среднем.

Ширер нашел другой аналогичный пример в случае углеводов, которые дают единичный слой и могут быть превращены в кетоны, если заместить в какой-нибудь точке цепи два водорода кислородом. Если замещение произойдет в середине цепи, то в этой точке получится избыток рассеивающих центров, и мы будем опять иметь налицо те условия, которые приводят к усилению спектров нечетного порядка. Если же замещение произойдет не в середине цепи, то спектры нечетного порядка уже не будут усилены по сравнению со спектрами четного порядка.

Таким образом в этих слоистых структурах, которые мы исследуем с помощью рентгеновых лучей, мы находим те же самые образования, которые Перрэн наблюдал в жидких пленках. Оказывается, что молекулы во всех случаях вытянуты по всей своей длине и связаны между собой своими карбоксильными концами. Ширер нашел, что длина двойной молекулы олеиновой кислоты равна приблизительно $36\text{\AA}$, значение, которое можно сопоставить со значением $52\text{\AA}$, найденным Перрэн, и $42\text{\AA}$, найденным Уэллсом.

Те факторы, которые приводят к образованию пленок на поверхности воды и к появлению слоистости в жирных кислотах и других подобных телах, действуют так же и в случае многих других более твердых кристаллов. В результате получается как бы чешуйчатое строение, так как кристалл распадается очень легко на тонкие слои, которые без труда скользят один по другому, вследствие чего кристалл часто кажется жирным наощупь.

Примерами такого рода могут служить нафталин и антрацен. Молекулы их длинные и узкие и расположены бок-о-бок, как молекулы олеиновой кислоты на воде. Расположение молекул в каждом слое подобно колосьям в поле; но они налегают друг на друга подобно колосьям, когда дует ветер. Они не перпендикулярны к плоскости слоя. Связи, которые заставляют держаться молекулы бок-о-бок, должны быть сильнее, чем те, которые прикрепляют их по концам, так как отдельные слои могут быть очень легко отделены друг от друга. Молекула нафталина состоит из двух шестиугольных колец из углеродных атомов, а молекула антрацена еще удлинена прибавлением третьего кольца, так что толщина слоя в этом случае больше. В обоих случаях молекула обладает центром симметрии, и в каждом слое молекулы по своему расположению могут быть разбиты на два класса. Каждая молекула, принадлежащая к одному классу, каким-то образом связана с несколькими (вероятно, четырьмя) молекулами из другого класса, которые образуют ее непосредственное окружение в слое; по-видимому, такая система перекрестного сочленения и держит слой и придает ему его прочность.

Весьма вероятно, что таким же образом построены и очень многие другие вещества. Даже в тех случаях, когда их еще не пытались исследовать с помощью рентгеновых лучей, на это указывают кристаллографические данные. В иных веществах подобная же внешняя форма достигается с помощью несколько более сложного внутреннего расположения. Молекула вещества может сама по себе не иметь центра симметрии, вообще даже не обладать никакими элементами симметрии; в этом случае для построения моноклинического призматического элемента решетки требуется двойное количество молекул. К этой группе относится, например, бензойная кислота и, вероятно, многие ее производные. Но и в этом случае наблюдается та же чешуйчатость, которая может быть сведена к тем же причинам: 1) общему расположению молекул, которые лежат поперек плоскости слоя, и 2) наличию водородных атомов на концах молекул. Во всех этих случаях мы наблюдаем, что кристалл держится благодаря связям, которые исходят от каждой молекулы к ее соседям с другим возможным расположением: по-видимому, в этом заключается одна из основных особенностей строения кристаллов. Конечно, ее нельзя проследить до самого низкого типа симметрии, когда существует вообще только одна возможная ориентировка и каждая молекула расположена совершенно аналогично всем остальным. Однако, хотя такое строение и можно себе представить, сомнительно, известны ли примеры такого рода. Во всяком случае, Эстбери (Asbury) показал, что тиосульфат кальция, который обычно приводился в качестве единственного примера, вероятно, обладает симметрией класса 2 (две ориентировки, связанные центром симметрии). Так ли это, или нет, во всяком случае

несомненно, что в громадном большинстве случаев перекрестное сочленение является очень важным фактором. Оно, вероятно, имеет также большое значение в определении граней, которые появляются на кристалле. Плоскость грани будет, естественно, содержать в себе образцы различных молекулярных ориентировок, благодаря чему элементы грани могут быть между собою прочно связаны. Так, например, в нафталине, как и во многих других случаях, большинство обычно встречающихся граней содержит в равном числе молекулы с обеими ориентировками: зная формулу кристалла, можно даже предсказать их расположение.

Таким образом, если мы не обратим внимание на основные черты многочисленного класса чешуйчатых кристаллов, мы увидим что мономолекулярные слои Лэнгмюра, повторные наслоения Перрэна и вообще вся область «тонких слоев» имеют много общего с твердыми представителями этого класса. Существуют, однако, и характерные различия. Повидимому, изучая черты сходства и различия, можно будет пролить свет и на некоторые свойства и более «жидких» пленок. Имея перед собой эти данные, мы можем дать, быть может, несколько более детальную теорию черного пятна на мыльных пленках. Обычная толстая пленка ограничена с обеих сторон мономолекулярными слоями олеиновой кислоты. В этих слоях несомненно имеется правильное расположение. А дам особенно подробно изучил явления сжатия этих слоев под действием внешних сил, и его наблюдения и выводы хорошо согласуются с предположением о существовании в этом случае правильного частокола, как то и можно было ожидать. Однако кристаллическое строение этих слоев несовершенно. Они до некоторой степени сжимаемы и во время сжатия ведут себя подобно двумерному газу. Совершенные же кристаллы этого класса мы имеем в слоях, изученных Мюллером и Ширером, и в миниатюрных кристаллах, измеренных Гиббсом. В совершенном кристалле олеиновой кислоты разнообразие ориентировок в два раза больше, чем в слоях олеиновой кислоты на воде; на воде имеются молекулы, только направленные в одну сторону, а для завершения структуры необходимы еще молекулы с обратным расположением.

Предположим, однако, что слои олеиновой кислоты, находящиеся с обеих сторон пленки где-нибудь придут в соприкосновение; все условия для возникновения кристаллической структуры теперь налицо. Карбоксильные группы теперь не только встречаются, но и переплетаются, при чем каждая молекула верхнего слоя связывает две или четыре молекулы нижнего и обратно. Такое расположение будет несомненно гораздо более устойчивым, чем то, которое было в единичном слое. Внешние мономолекулярные слои, раз соприкоснувшись в одной точке, будут стремиться увеличить площадь соприкосновения и выталкивать находящуюся между ними воду.

Слой, который при этом получается, будет уже настоящим кристаллом, так как в нем имеются все молекулярные ориентировки. Черное пятно есть, таким образом, самая тонкая возможная чешуйка олеиновой кислоты. Правда, олеиновая кислота плавится при 11°C , но мы имеем здесь кристаллическую структуру в подвижном состоянии. Раствор теперь уже нельзя заставить войти в пространство между двумя поверхностями, соединенными наподобие кристалла. Другие пленки могут образоваться и плавать на этом слое, держась с помощью слабых сил притяжения, которые действуют между метильными группами; давление воздуха будет также облегчать им возможное сцепление. Эти добавочные слои будут легко скользить по поверхности; они также являются кристаллами олеиновой кислоты, вероятно, не содержащими воды.

Разница между свойствами и строением черного пятна, с одной стороны, и прилежащего толстого слоя, с другой — настолько велика, что мы можем не удивляться резкости границы и огромному изменению толщины, которое у нее наблюдается: по одну сторону толщина может быть в сотни раз больше, чем по другую.

Когда черные пятна появляются и поднимаются сквозь толстую часть пленки, чтобы слиться с главной черной поверхностью в верхней части пленки, они оставляют за собой след, — они имеют вид головастика, плывущих вверх. Когда движение делается менее интенсивным, оставшиеся хвосты собираются в небольшие круглые пятна. С другой стороны, если кусок толстого слоя общим водоворотом загоняется в середину черного пятна, он тоже стремится принять форму круга.

Мы перейдем теперь к другому очень важному поверхностному явлению, а именно к трению, или, говоря об обратной величине, к скользкости. Все эти чешуйчатые вещества обычно скользки и жирны наощупь. Жирное ощущение зависит, повидимому, от той легкости, с которой чешуйки отделяются от главной массы тела и затем скользят по ней. Графит является ярко выраженным примером чешуйчатого состояния, и хотя его включение в группу веществ, которую мы изучаем, было бы несколько искусственным, но мы видим, что и в графите в каждом слое атомы между собою очень прочно связаны, в то время как между соседними слоями существует лишь очень слабая связь. Повидимому, сочетание этих двух свойств и обеспечивает хорошие смазывающие вещества. Во всех веществах, которые мы изучаем, те же свойства имеются налицо в большей или меньшей степени: так, например, молекулы стеариновой кислоты связаны гораздо сильнее друг с другом по своей длине, чем теми концами, у которых находятся метильные группы. Таким образом каждый раз, когда имеется ясно выраженная слоистая структура, получаются те же результаты, что и в случае графита. Обычно слоистая структура

несовершенна; это видно хотя бы из того, что никогда не получаются большие и лишенные дефектов кристаллы стеариновой кислоты. Давление является одним из факторов, способствующих образованию слоев; поэтому, надавливая на кусок стеариновой кислоты или другого материала, мы тем самым уже создаем условия, благоприятствующие скольжению. Как я уже упоминал, Ширер и Мюллер наблюдали, что исследуемое вещество, будучи расплавлено на пластинке из стекла или слюды и помещено на столик спектрометра в таком положении, в котором оно должно было бы давать отражения от плоскостей параллельных поверхности стекла, часто проявляло эту способность лишь в сравнительно слабой степени. Зато в этом случае на всех пластинках можно было обнаружить ясные признаки наличия двух повторяющихся расстояний, соответствующих поперечным размерам молекул и не зависящим от их длины. Но достаточно было подавить на вещество или растереть его на пластинке, чтобы линии, соответствующие слоистому строению, появились, а остальные исчезли, демонстрируя нам природу той перегруппировки, которая при этом происходит. Быть может, это явление объясняет и другие свойства жиров. Мы должны признать, однако, что слои, существующие в кристалле, не всегда готовы скользить, так как в противном случае при малейшем давлении они стали бы скользить один относительно другого, как карты в колоде. Существует некоторое задерживающее трение, которое нужно преодолеть совершенно так же, как и в графите. О природе его можно только высказывать предположения: быть может, оно зависит от молекулярных сил, и скольжение наступает только тогда, когда связи, без того уже слабые, еще более ослабляются, как при приближении к точке плавления; быть может, однако, оно зависит от несовершенства строения кристалла.

Вероятно, что при наилучших условиях способность к скольжению в этих случаях должна быть почти полной. Действительно, между двумя совершенно построенными метильными слоями трение должно быть очень мало или его даже совсем не должно быть. Наиболее совершенную форму метильного слоя мы имеем в поверхности черного пятна в мыльных пленках, и многочисленные исследователи отмечали, что один такой слой очень легко скользит по другому. Перрэн обратил внимание на это замечательное явление, которое особенно ясно видно при Броуновском движении обрывков одного слоя, лежащих и скользящих на поверхности другого.

В некоторых опытах сэра Вильяма Гарди (Sir William Hardy) и мисс Дабльдэй (Doubleday) условия почти идеального скольжения были реализованы. Их блестящие работы о смазывающем действии очень тонких слоев привели к установлению некоторых удивительно простых закономерностей. Они нашли случаи, в которых трение почти исчезает, и в согласии с вышесказанным, это явление наблюдается

тогда, когда твердое смазывающее вещество почти полностью удаляется и стирается с поверхности, при чем, вероятно, остается очень тонкий слой с правильным слоистым строением. Не только явления поверхностного натяжения и смазывания, но и явления катализа должны быть тесно связаны с действительным расположением молекул. Стереохимией считается наука, занимающаяся вопросом о взаимных соотношениях между атомами в молекуле, их расположении и ориентировке. Чтобы перейти к перечисленным явлениям, нужно расширить область стереохимии так, чтобы она включила вопросы, касающиеся не только взаимного расположения атомов, но и молекул. Мы видим, что нельзя говорить о молекулах, как о сфере, действующей согласно законам притяжения; даже для атомов такое приближение является недостаточным, за исключением случая веществ с ионной структурой, подобных поваренной соли. Если бы какой-нибудь космический наблюдатель захотел сделать выводы из явлений, наблюдаемых на поверхности земли касательно природы человеческих существ, которым он бы приписывал эти явления и, если, не будучи способным обнаружить с помощью доступных ему методов ни одно из этих существ, он бы сказал: «Предположим, что человеческое существо есть сфера, обладающая одинаковыми свойствами во всех направлениях и лишенная особых точек притяжения», — то он бы мало подвинулся к удовлетворительному решению вопроса. Было бы уже успехом, если бы он обнаружил существование двух типов противоположного знака и положил бы, таким образом, основание ионной теории гетерополярного соединения, но и в этом случае он был бы еще очень далек от истины. Подобным же образом, пробуя объяснить явления поверхностного натяжения как следствие взаимного притяжения сферических атомов или молекул, мы не можем рассчитывать на большие успехи. Действительно, идя этим путем, мы часто приходим к выводам, которые кажутся неожиданными, как, например, в том случае, когда мы измеряем притяжение между молекулами на основании энергии, которую нужно затратить для того, чтобы удалить молекулы с поверхности в процессе испарения, и заключаем отсюда о существовании в середине жидкости давлений в тысячи атмосфер. Подобным же образом мы могли бы измерить силу, необходимую для того, чтобы оторвать конечное звено в куске железной цепи, приписать ее взаимному притяжению между звеньями и прийти на основании этого к выводу, что в цепи существует огромное давление.

Только предполагая, что на поверхности катализатора находятся активные центры, взаимное расположение и величина которых таковы, что две разнородные блуждающие молекулы, притянутые этими центрами, могут быть определенным образом приведены в соприкосновение, мы можем получить некоторое представление о характере действия катализатора. Необходимо рассматривать в качестве основы

поверхностных явлений возможные расположения молекул на поверхности как те, которые действительно существуют, так и те, которые имеют шансы на реализацию. Эта мысль проходит красной нитью через работы всех тех исследователей, — Лэнгмюра, Гаркинса, Гарди, Адама, Перрэнна и других, — которые достигли таких успехов в течение последних лет; метод рентгеновых лучей подтверждает эту точку зрения и дает целый ряд количественных данных, с помощью которых она может быть уточнена и дополнена.
