

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. И. ГОЛЬДАНСКИЙ и В. В. КАРАСЕВ

**О ПРИМЕНЕНИИ ПОЛЯРИЗАЦИОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКОЙ
МЕТОДИКИ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ КАТАЛИЗА
В ПОЛИМОЛЕКУЛЯРНЫХ АДсорбЦИОННЫХ СЛОЯХ**

(Представлено академиком Н. Н. Семеновым 14 V 1947)

Предпринятые нами исследования полимолекулярной адсорбции и конденсации паров различных органических веществ на стекле, помимо их значения для выяснения природы поверхностных сил при многослойной адсорбции, представляют определенный интерес для исследования катализа в полимолекулярных адсорбционных слоях.

В связи с тем, что особенно подробному исследованию с точки зрения катализа в полимолекулярных адсорбционных слоях были подвергнуты реакции этерификации и гидролиза:



(с катализатором — соляной кислотой) ⁽¹⁻³⁾, исследовалась адсорбция паров веществ — участников этих реакций и смесей этих паров.

В специальном сообщении, посвященном физической стороне полученных результатов ⁽⁴⁾, мы дали описание и схему экспериментальной установки и привели расчетные формулы, использованные при обработке опытных данных. Задачей настоящего сообщения является изложение тех интересных для кинетики и катализа результатов, которые были получены с помощью примененной в работе поляризационно-микроскопической методики.

С помощью поляризационного микроскопа было однозначно доказано, что во всем исследованном интервале давлений, вплоть до насыщения, полимолекулярные адсорбционные слои однородны (с точностью до 10^{-7} см) и стабильны. Эти наблюдения ⁽⁴⁾ исключают возможное допущение капиллярной конденсации и показывают, что при условиях, избранных в предыдущих работах по изучению катализа в полимолекулярных адсорбционных слоях ^(1, 2), можно говорить, что реакции, действительно, происходят в „двумерной“ жидкости — полимолекулярных адсорб-

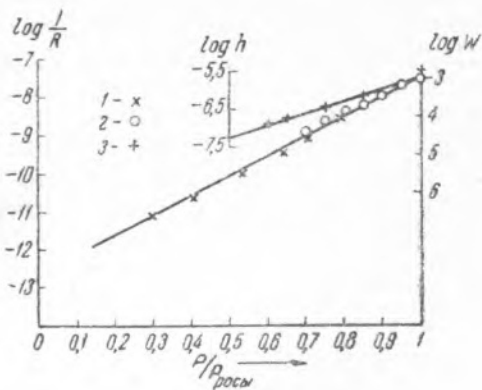


Рис. 1. 1 — электропроводность по данным Чиркова ⁽⁵⁾, 2 — скорость реакции (по нашим данным), 3 — толщина пленки уксусной и соляной кислот (по нашим данным)

однородны (с точностью до 10^{-7} см) и стабильны. Эти наблюдения ⁽⁴⁾ исключают возможное допущение капиллярной конденсации и показывают, что при условиях, избранных в предыдущих работах по изучению катализа в полимолекулярных адсорбционных слоях ^(1, 2), можно говорить, что реакции, действительно, происходят в „двумерной“ жидкости — полимолекулярных адсорб-

ционных слоях, образующихся на инертной гетерогенной подкладке — материале сосуда и набивки.

Поскольку было доказано, что кинетические характеристики реакций этерификации и гидролиза в жидкой фазе и в полимолекулярных адсорбционных слоях практически тождественны, можно утверждать, что впервые химическим путем показана идентичность исследованных нами полимолекулярных адсорбционных слоев достаточной толщины (начиная с 5—10 слоев) „обычной“ жидкости. Основываясь на кинетических данных и значениях толщины полимолекулярных адсорбционных слоев, полученных в настоящей работе, можно было рассчитать концентрацию катализатора — ионов H^+ (или H_3O^+), образующихся в адсорбционном слое при диссоциации адсорбированных паров соляной кислоты.

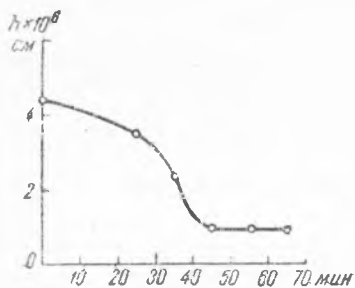


Рис. 2

надо уже учитывать разного рода дополнительные эффекты (например экспоненциальный солевой эффект) при сопоставлении кинетических данных с соответствующими величинами для реакций в жидкой фазе.

Наши опыты показали, что зависимость толщины адсорбционных слоев от относительного давления паров $P/P_{нас}$ (подобно исследованным ранее аналогичным зависимостям для скорости реакций в полимолекулярных адсорбционных слоях (1, 2) и поверхностной электропроводности (5)) выражается достаточно точно экспоненциальным соотношением: $h = h_0 e^{kP/P_{нас}}$ (h — толщина слоя, k — коэффициент). Параллельное возрастание толщины слоев, поверхностной электропроводности и скорости реакций с ростом $P/P_{нас}$ является новым подтверждением справедливости развитых акад. Н. Н. Семеновым представлений о катализе в полимолекулярных адсорбционных слоях.

Нужно, однако, отметить, что при переходе от $P/P_{нас} \cong 0,5$ к ~ 1 скорость реакций и поверхностная электропроводность возрастают примерно одинаково быстро и значительно быстрее, чем толщина слоев (см. рис. 1). Так, $k=7-8$ для толщины адсорбционного слоя и $k=11-12$ для скорости реакции и электропроводности. Причина такого явления нуждается в дополнительном экспериментальном выяснении: возможно, что в тонких адсорбционных слоях растворимость паров HCl или диссоциация соляной кислоты аномально мала.

Интересно было также исследовать изменение толщины адсорбционных слоев в ходе реакции этерификации. Как указывалось в предыдущих сообщениях, продукты этой реакции более летучи, чем исходные вещества. В связи с этим превращение в случае этой реакции в паровой фазе значительно глубже, чем в растворе (3). Кроме того, в ходе реакции уменьшается величина $P/P_{нас}$, и поэтому можно ожидать уменьшения в ходе реакции толщины адсорбционного слоя.

На рис. 2 показана полученная нами своеобразная „кинетическая кривая“ уменьшения толщины адсорбционного слоя в ходе этерификации. Очевидно, что по истечении примерно 45 мин. реакция пришла к равновесию.

Кинетика изменения толщины адсорбционных слоев не должна, в общем случае, совпадать с истинной кинетикой реакции. Соотношение между кинетикой реакции и изменением толщины зависит от диаграммы состав смеси — давление насыщенных паров и от вида зависимости скорости реакции от $P/P_{\text{нас}}$ (от величины коэффициента k). На рис. 3 приводятся схематически несколько случаев такого

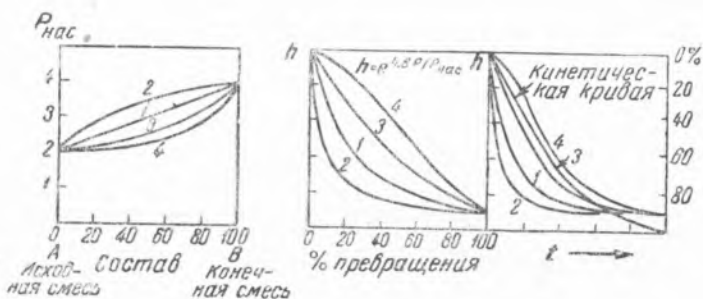


Рис. 3

соотношения. Следует отметить, что отставание „истинной“ кинетики от „адсорбционной“ должно наблюдаться при значительных отрицательных отклонениях свойств смеси реагентов от идеальных. Именно такие отклонения характерны для смесей, в которых протекают химические реакции, т. е. и для нашего случая.

Изложенные факты позволяют указать на новую возможность применения кинетических методов физико-химического анализа. В самом деле, сопоставляя „истинную“ и „адсорбционную“ кинетику, можно получить для сложных смесей диаграмму состав — $P_{\text{нас}}$. Наоборот, зная, каков вид этой диаграммы, можно, исследуя изменение толщины адсорбционных слоев в ходе реакций, получить в одном таком опыте всю кинетическую кривую реакции.

В заключение выражаем искреннюю признательность члену-корреспонденту АН СССР Б. В. Дерягину за предоставление возможности провести работу в его лаборатории и за ряд ценных советов и указаний по методике эксперимента.

Институт химической физики
Академии Наук СССР

Поступило
14 V 1947

и
Институт физической химии
Академии Наук СССР

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. И. Гольданский, Н. Н. Семенов и Н. М. Чирков, ДАН, 52, 783 (1946). ² В. И. Гольданский и Н. М. Чирков, ЖФХ, 20, 1333 (1946); Acta Phys. Chim., 22, 363 (1947). ³ В. И. Гольданский, ЖФХ, 21, № 4 (1947). ⁴ Б. В. Дерягин, В. И. Гольданский и В. В. Карасев, ДАН, 57, № 7 (1947). ⁵ Н. Н. Семенов и Н. М. Чирков, ДАН, 51, 37 (1946).