

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Б. П. БЕРИНГ и В. В. СЕРПИНСКИЙ

АДСОРБЦИЯ ПАРОВ МЕТИЛОВОГО СПИРТА НА СУЛЬФАТЕ
БАРИЯ

(Представлено академиком М. М. Дубининым 24 IV 1947)

Теоретическое истолкование адсорбционных измерений на твердых адсорбентах чрезвычайно осложняется, во-первых, геометрической и энергетической неоднородностью поверхности адсорбента, а во-вторых, недостаточной информацией о природе и величине адсорбционных сил. Именно поэтому особый интерес представляет изучение адсорбции на непористых адсорбентах и, в частности, на непористых гетерополярных кристаллах. К сожалению, большие технические трудности точных измерений адсорбции на таких адсорбентах, вследствие малой удельной поверхности последних, не позволили до настоящего времени накопить сколько-нибудь значительный экспериментальный материал в этой области.

В предыдущем сообщении (1) авторы описали новый метод точного измерения адсорбции паров — метод независимого взвешивания, особенно пригодный для рассматриваемого случая. В настоящей статье излагаются результаты измерения адсорбции паров метилового спирта на сульфате бария, полученные этим новым методом. Выбор BaSO_4 в качестве объекта исследования был продиктован тем, что еще ранее этот адсорбент был подвергнут весьма полному изучению в лаборатории Ильина (2), причем было показано, что препараты BaSO_4 , полученные по методу Веймарна и высушенные при определенном режиме, состоят из правильно образованных, достаточно монодисперсных кристаллов, для которых удалось довольно точно оценить удельную поверхность и установить ее совпадение (с точностью до $10^0/\%$) с внешней поверхностью. В настоящем исследовании был применен аналогичный препарат BaSO_4 с удельной поверхностью около $10 \text{ м}^2/\text{г}^*$.

Адсорбент в количестве 53,65 г был помещен в адсорбционную ампулу, подвергнут длительному эвакуированию при 280° до давления $1 \cdot 10^{-5}$ мм Hg, промыт парами спирта и вновь эвакуирован. Ампула с адсорбентом находилась в термостате, температура которого поддерживалась во всех опытах равной $20,000 \pm 0,001^\circ$. Давление измерялось двумя манометрами Мак-Леода с разными диапазонами измерений и U образным ртутным манометром (точность отсчета 0,01 мм Hg). Чувствительность весов Мак-Бена, служивших в качестве микродозера, составляла $6,94 \cdot 10^{-6}$ г/деление, весов макродозера — $8,03 \times 10^{-5}$ г/деление, причем отсчеты воспроизводились с точностью до 2 делений окулярмикрометра. Поправка на „мертвое пространство“,

* Для излагаемых ниже выводов не существенно точное знание удельной поверхности адсорбента; к подробному обсуждению этой величины авторы предполагают вернуться в другом месте.

известная с точностью до 1%, в худшем случае не превышала 2,5% от величины адсорбции.

На рис. 1 полученные результаты представлены графически. Кривая *A* изображает всю изотерму адсорбции целиком; для кривых 1—5 по оси абсцисс отложены $h = p/p_s \cdot 10^n$ (для разных диапазонов h величина n изменяется от 0 до 4), по оси ординат — адсорбция a в микромолях на г; экспериментальные точки адсорбции (черные кружки) изображают десорбционные точки (черные кружки изображают десорбционные точки). Во всей области h адсорбция полностью обратима. Воспроизводимость результатов при последующих измерениях адсорбции оказывается практически полной.

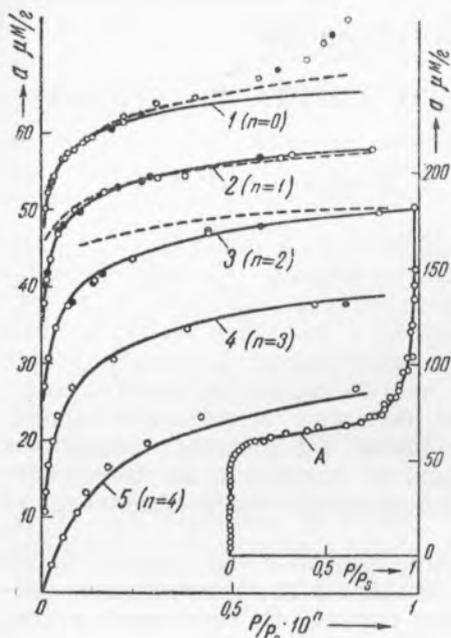


Рис. 1

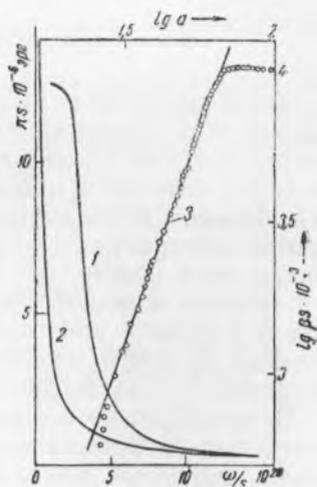


Рис. 2

Изотерма адсорбции имеет S-образную форму. Ряд соображений приводит в выводу, что вплоть до $h \approx 0,3$ мы, повидимому, имеем дело с мономолекулярной адсорбцией; при дальнейшем росте h , вероятно, начинается адсорбция в последующих слоях, причем образование второго слоя заканчивается лишь при $h \approx 0,98$, третьего — при $h \approx 0,99$. Таким образом, если в данном случае и можно говорить о полимолекулярной адсорбции, то образование всех слоев после третьего происходит лишь в узком интервале h от 0,99 до 1, т. е. в непосредственной близости к насыщению. Кроме того, не исключена возможность интерпретации S-образной формы кривой капиллярной конденсацией паров спирта в узких щелях между кристаллами адсорбента.

Изученный нами пример физической адсорбции на гладкой однородной поверхности особенно пригоден для проверки теории Брунауэра, Эммета и Теллера (3). Однако их уравнение совершенно неприменимо к данному случаю, хотя, как будет показано ниже, метиловый спирт в рассматриваемом примере не обнаруживает двумерных фазовых превращений в адсорбированном состоянии (4). Уравнение Гаркинса и Юра (5) применимо в довольно широком интервале значений h , однако отсутствие в литературе значения соответствующей константы k для CH_3OH не позволяет вычислить удельную поверхность по относительному методу этих авторов.

Путем графического интегрирования уравнения Гиббса по методу Бенхэма (6) мы представили экспериментальные результаты на рис. 2 (кривая 1) в виде зависимости πs от ω/s , где π — двумерное давление, s — удельная поверхность и ω — площадка на молекулу; кривая 2 соответствует уравнению двумерного идеального газа $\pi\omega = kT$. Реальная изотерма состояния во всей области значений ω имеет непрерывную первую производную, и, следовательно, в данном случае в адсорбционном слое отсутствуют фазовые превращения. Тщательное исследование области самых низких давлений не обнаружило вертикального участка на изотерме, что свидетельствует об отсутствии двумерной конденсации в поверхностном слое. Таким образом, мы, повидимому, имеем дело с адсорбционным слоем, находящимся выше двумерной критической температуры.

Напишем уравнение состояния адсорбционной фазы в виде

$$\pi = kT\Gamma + \beta(T, \Gamma), \quad (1)$$

где $\Gamma = 1/\omega$ — поверхностная концентрация, β — величина отклонения реального двумерного давления от давления идеального двумерного газа при данном Γ . В общем случае β является сложной функцией T и Γ ; положительный знак β соответствует преобладанию сил отталкивания между адсорбированными молекулами, отрицательный знак β отвечает преобладанию сил притяжения. Исходя из уравнения (1) и применяя адсорбционное уравнение Гиббса, мы получаем наиболее общий вид уравнения изотермы адсорбции для однородной поверхности:

$$a = s\Gamma = C \exp \left[- \int_0^{\beta} \omega/kT \cdot d\beta \right], \quad (2)$$

где C — постоянная интегрирования. Можно совершенно строго показать, что если абсолютная величина отклонения от идеального газового состояния β растет с ростом поверхностной концентрации Γ , то знак β однозначно определяет знак кривизны изотермы адсорбции в области малых давлений. При $\beta > 0$ изотерма будет выпуклой (I, II и IV тип по классификации Брунауэра), при $\beta < 0$ изотерма будет вогнутой (III или V тип по Брунауэру). Отметим также, что площадь, ограниченная кривыми $\pi s = \varphi(\omega/s)$, $\pi\omega = kT$ и заданной ординатой, не зависит от s и представляет среднюю потенциальную энергию взаимодействия любой адсорбированной молекулы со всеми остальными молекулами адсорбированного слоя.

Если построить $\lg \beta s$ как функцию $\lg a$, то, как видно из рис. 2 (кривая 3), мы получаем в очень широком интервале линейную зависимость, причем угловой коэффициент прямой оказывается с точностью до 1% равным 3. Отсюда вытекает, что $\beta = c\Gamma^3$, и мы получаем следующее уравнение состояния для всей области мономолекулярной адсорбции:

$$\pi = kT\Gamma + c\Gamma^3. \quad (3)$$

Из уравнений (2) и (3) находим уравнение изотермы адсорбции:

$$\lg \frac{a}{h} = A'a^2 + B = \frac{A}{s^2} a^2 + B, \quad (4)$$

которое в координатах $(\lg(a/h), a^2)$ должно давать прямую линию. Это уравнение в такой же степени, как и уравнение Гаркинса и Юра, позволяет определять удельную поверхность адсорбента, если считать

константу A для данного вещества не зависящей от природы поверхности. Изображение наших экспериментальных данных в этих координатах действительно дает прямую линию с параметрами: $A' = 9,88 \cdot 10^{-4} \text{ г}^2/\mu\text{М}^2$ и $B = -6,16$. Сплошные кривые рис. 1 построены по уравнению (4), пунктирные кривые проведены по уравнению Гаркинса и Юра (5). Из рис. 1 видно, насколько хорошо уравнение (4) описывает экспериментальные данные во всем интервале мономолекулярной адсорбции, практически от $a=0$ до $a=62 \mu\text{М}/\text{г}$. Уравнение Гаркинса и Юра охватывает гораздо более узкий интервал a от 52 до $65 \mu\text{М}/\text{г}$. Таким образом, для частного случая адсорбции CH_3OH на BaSO_4 при 20° уравнение состояния (3) исключительно точно передает экспериментальные данные в области мономолекулярной адсорбции.

Мы не склонны рассматривать уравнение (4) как универсальное уравнение изотермы адсорбции для температуры выше двумерной критической температуры. В настоящее время мы не можем также рассматривать уравнение (3) как нечто большее, чем чисто эмпирическое уравнение. Однако, с нашей точки зрения, предлагаемый способ анализа адсорбционных измерений представляет общий интерес. Легко видеть, что член β в уравнении (1), умноженный на ω , представляет ту часть вириала Клаузиуса, которая обусловлена межмолекулярными взаимодействиями в адсорбционном слое, а поэтому нахождение из опыта зависимости β от поверхностной концентрации должно пролить свет на характер этих взаимодействий. При аналогичном рассмотрении двумерного уравнения состояния для случая адсорбции цезия на вольфраме Лэнгмюр (8) получил зависимость такого вида (в наших обозначениях): $\beta = c_1 \Gamma^{3/2} + c_2 \Gamma^2$, где первое слагаемое соответствует электростатическому отталкиванию ориентированных диполей, а второе — связано с силами отталкивания малого диапазона. Очевидно, что в нашем случае мы не можем ограничиться рассмотрением лишь этих сил, однако, следует признать, что в весьма широкой области поверхностных концентраций полученное нами выражение $\beta = c \Gamma^3$ хорошо аппроксимирует несомненно более сложное и неизвестное нам силовое взаимодействие.

Авторы глубоко признательны руководителю лаборатории сорбционных процессов акад. М. М. Дубинину, проф. Б. В. Ильину и А. В. Киселеву за их постоянный интерес к этой работе и плодотворные дискуссии.

Институт физической химии
Академии Наук СССР и
Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
24 IV 1947

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Б. П. Берниг и В. В. Серпинский, ДАН, 55, № 8 (1947). ² Б. В. Ильин, А. А. Леонтьева и С. В. Брагии, ЖЭТФ, 6, 1155 (1936). ³ S. Brunauer, P. Emmett and E. Teller, J. Am. Chem. Soc., 50, 309 (1938). ⁴ P. Emmett, *ibid.*, 68, 1784 (1945). ⁵ W. Harkins and G. Jura, J. Chem. Phys., 12, 112 (1944). ⁶ D. H. Bangham and R. I. Razouk, Trans. Farad. Soc., 33, 1463 (1937). ⁷ G. Jura and W. Harkins, J. Am. Chem. Soc., 68, 1911 (1946). ⁸ I. Langmuir, *ibid.*, 54, 2798 (1932).