

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. И. ГОЛЬДАНСКИЙ и Н. М. ЧИРКОВ

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМОЛЕКУЛЯРНОЙ АДСОРБЦИИ НА СЛЮДЕ

(Представлено академиком Н. Н. Семеновым 26 VI 1947)

Для того чтобы сопоставить адсорбционные измерения с данными по поверхностной электропроводности адсорбционных слоев на слюде и чтобы подготовить материалы к предстоящим новым исследованиям в области катализа в полимолекулярных адсорбционных слоях, мы исследовали полимолекулярную адсорбцию паров некоторых веществ (вода, этиловый спирт, уксусная кислота, этилацетат, водный раствор HCl) на слюде.

Мы применили для этих исследований метод, широко распространенный при исследовании адсорбции на порошкообразных материалах, — метод измерения остаточных давлений или метод перепуска. Если перепустить какой-либо газ из сосуда с объемом V_1 при давлении p_1 в эвакуированный сосуд с объемом V_2 , то в системе, очевидно, устанавливается давление

$$p_2 = p_1 \frac{V_1}{V_1 + V_2}.$$

Если при перепуске газа в первом сосуде происходит, вследствие уменьшения давления, десорбция газа с поверхности адсорбента, то в итоге перепуска устанавливается, очевидно, давление $p_2' > p_2$. Наоборот, если адсорбент находится во втором сосуде и перепуск сопровождается адсорбцией, то конечное давление $p_2'' < p_2$. Определив величину p_2 в отсутствие адсорбции или десорбции и измерив затем p_2' (на кривой десорбции) или p_2'' (на кривой адсорбции), можно легко подсчитать количество адсорбированного газа на единицу веса или объема, а если известна удельная поверхность, то и на единицу поверхности адсорбента. Мы впервые использовали этот метод для измерения полимолекулярной адсорбции на гладкой поверхности на слюде. Истинная величина поверхности слюды нами не определялась и мы пользовались во всех подсчетах величиной геометрической поверхности.

Перепуск производился из малого сосуда ($V_1 = 440 \text{ см}^3$), заполненного пластинками слюды с геометрической поверхностью $S = 7500 \text{ см}^2$, в большой сосуд ($V_2 = 7500 \text{ см}^3$). Опыты проводились при температурах 14 и 20°С (с точностью до 0,5°С). Давление измерялось с помощью масляного манометра, с точностью до 0,5 мм масл., т. е. до 0,03 мм Hg. Измерения проводились на кривой десорбции; благодаря этому мы могли задавать исходные давления паров над адсорбентом вплоть до $p = p_{\text{нас}}$ и пренебрегать полимолекулярной адсорбцией на

поверхности второго сосуда после перепуска, ибо величина $p/p_{\text{нас}}$, определяющая полимолекулярную адсорбцию, падала после перепуска до 0,05—0,2.

Слюда была обработана горячей хромовой смесью и многократно промыта дистиллированной водой. До такой обработки наличие следов жира на поверхности слюды практически сводило полимолекулярную адсорбцию к нулю.

В качестве стандарта определялся коэффициент перепуска воздуха (в случае газов, в отличие от паров, полимолекулярная адсорбция практически отсутствует), который в соответствии с объемом сосудов

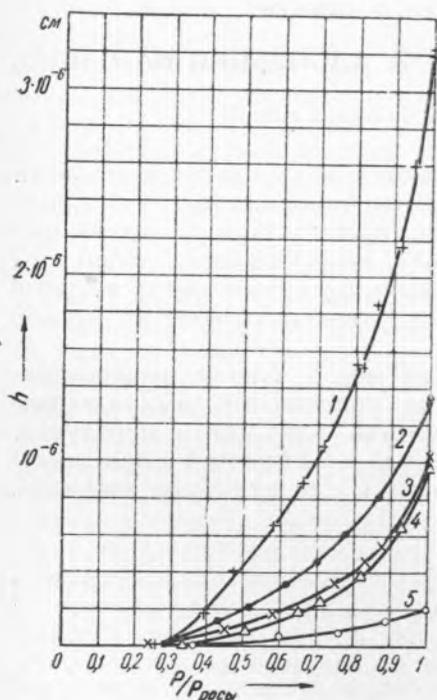


Рис. 1. 1—этилацетат, 2—спирт, 3—вода, 4—уксусная кислота, 5—20% раствор HCl

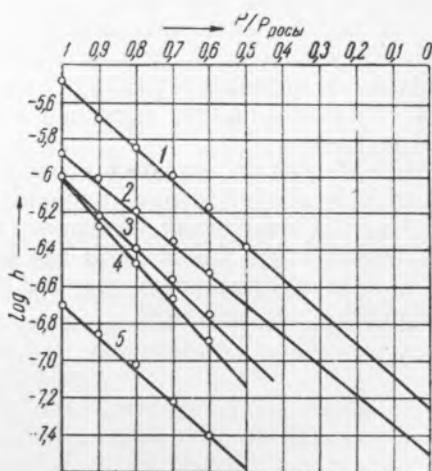


Рис. 2. 1—этилацетат, 2—спирт, 3—вода, 4—уксусная кислота, 5—20% раствор HCl

и перепускных трубок был найден равным 18,1. Известно, что $1 \text{ мм Hg} = 0,97 \cdot 10^{19}/T$ молекул/см³. Поэтому, зная объем сосуда и остаточное давление перепуска p_2 , мы могли установить, какому количеству молекул соответствует разность давлений $p_2 - p_2 = p'_2 - p_1/18,1$.

Далее, зная молекулярный вес исследуемых веществ и считая плотность адсорбционных слоев равной плотности соответствующих жидкостей, мы могли рассчитать объем адсорбционного слоя и его толщину, считая поверхность равной геометрической поверхности слюды.

Подсчеты несколько сложнее для случая уксусной кислоты, когда при перепуске, помимо десорбции, происходит дополнительная диссоциация димера $(\text{CH}_3\text{COOH})_2$, доля которого в парах при 14—20° С довольно значительна. Для этого случая мы приводим результаты, полученные без учета димеризации, ибо наши предварительные подсчеты, учитывающие этот факт, основаны на экстраполяции температурной зависимости константы равновесия $2\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons (\text{CH}_3\text{COOH})_2$, установленной в интервале 80—180° С, на температуры 14—20° С и нуждаются поэтому в особом исследовании. Укажем лишь, что при-

мененный нами для измерения полимолекулярной адсорбции метод перепуска может быть применен специально для исследования димеризации уксусной кислоты и других подобных равновесий.

На рис. 1 мы приводим полученную нами зависимость толщины адсорбционных слоев h от относительного давления паров $p/p_{\text{нас}}$. Зависимость эта близка к экспоненциальному виду $h = h_0 e^{\beta(p/p_{\text{нас}})}$. В соответствии с этим зависимость $\log h = f(p/p_{\text{нас}})$ во всем изученном нами интервале значений $p/p_{\text{нас}}$ может быть представлена в виде линейной (рис. 2).

Максимальная толщина адсорбционных слоев, при расчете на геометрическую поверхность, достигает величины $1 - 3 \times 10^{-6}$ см, за исключением адсорбции паров 20%, водного раствора HCl, когда

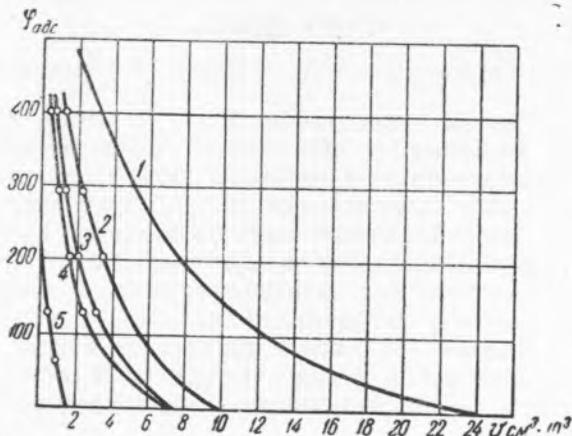


Рис. 3. 1 — этилацетат, 2 — спирт, 3 — вода, 4 — уксусная кислота, 5 — 20% раствор HCl

$h_{\text{max}} \cong 2 \cdot 10^{-7}$ см. Возможно, что это, отличное от прочих, значение толщины адсорбционного слоя паров HCl объясняется наличием значительного гистерезиса, который должен был сказаться на исследованной нами кривой десорбции.

На рис. 3 даны характеристические кривые адсорбции, на которых представлено распределение объема адсорбента V , заполненного адсорбатом по величине адсорбционного потенциала $\varphi = RT \ln(p_{\text{нас}}/p)$. В соответствии с уравнением изотерм адсорбции $h = h_0 e^{\beta(p/p_{\text{нас}})}$ уравнением характеристических кривых является, очевидно, $V = V_0 e^{\beta e^{-\varphi/RT}}$.

Характеристические кривые приблизительно подобны друг другу, как того и требует теория Поляни. Однако количественное условие теории Поляни, согласно которому коэффициент подобия характеристических кривых адсорбции разных веществ на данном адсорбенте должен равняться отношению квадратных корней из соответствующих аттракционных констант ван-дер-ваальсова уравнения, не выполняется. Нарушение этого условия особенно значительно в случае адсорбции паров полярных веществ — уксусной кислоты (здесь, правда, нужно еще учесть димеризацию) и раствора соляной кислоты.

Следует отметить в заключение крайнюю простоту и удобство метода перепуска для исследований полимолекулярной адсорбции.