

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Н. В. ФОК, В. И. ГОЛЬДАНСКИЙ и Н. М. ЧИРКОВ

ОБ АДСОРБЦИИ ПАРОВ ВОДЫ И ВОДНЫХ РАСТВОРОВ HCl
НА СЛЮДЕ

(Представлено академиком Н. Н. Семеновым 5 VI 1948)

В связи с открытием нового типа катализа — катализа в полимолекулярных адсорбционных слоях — в последние годы был проведен ряд исследований полимолекулярной адсорбции (^{1,2}) и электропроводности адсорбционных пленок (⁴).

Помимо общих вопросов о связи гетерогенного и гомогенного катализа, о роли ионов в катализе, эти исследования затронули вопрос о существовании полимолекулярных адсорбционных пленок значительных толщин (порядка десятков молекулярных слоев), по которому в литературе имеется ряд противоречивых сведений. Поскольку этот вопрос представляет немалый принципиальный интерес и существенен для количественной трактовки явлений катализа в области физической адсорбции, представлялось весьма желательным дальнейшее развитие работ в этом направлении с применением новых или улучшенных экспериментальных методов. Эти задачи определили постановку настоящей работы. Экспериментальная методика аналогична примененной в работах по катализу (³) — давление паров адсорбата над адсорбентом задавалось таким же образом, как давление паров реагентов и катализатора при изучении кинетики реакций в полимолекулярных адсорбционных слоях. Исследовалась адсорбция паров воды и водных растворов HCl на слюде при 20° С.

Адсорбция исследовалась методом измерения остаточного давления при перепуске паров из сосуда, содержащего адсорбент, в вакуум (²) или при перепуске паров из буферного сосуда в эвакуированный сосуд, содержащий адсорбент.

Использовался также метод определения абсолютных количеств адсорбированного вещества, основанный на полном снятии адсорбата с поверхности адсорбента (с помощью вымораживания в жидкий воздух и продолжительного эвакуирования до 10^{-5} мм Hg) и последующем перепуске паров адсорбата в сосуд заданного объема. Применялось, наконец, прямое ацидиметрическое титрование для определения количеств HCl*. Сочетание всех этих методов позволяло весьма точно определять количество адсорбированного вещества (постоянство температуры в ходе данного опыта до 0,1°; точность измерения давления до 0,03 мм Hg; величины объемов для перепуска от 232 до 3155 см³; величина геометрической поверхности адсорбента 21 000 см²). Можно было, кроме того, исследовать гистерезис при адсорбции вышеука-

* Причем можно было порознь определять содержание HCl в паровой фазе и в адсорбционной пленке (делая поправку на состав паровой фазы по данным первого анализа).

занных веществ на слюде, зависимость состава адсорбционных пленок от толщины и, что особенно важно, распространить адсорбционные измерения на область лэнгмюровской адсорбции. Все расчеты толщин проводились на основании газовых законов, по молекулярному и удельному весам жидкого адсорбата.

Адсорбентом служила, как и прежде (2), конденсаторная слюда — мусковит, обработанная горячей хромовой смесью; специальная про-

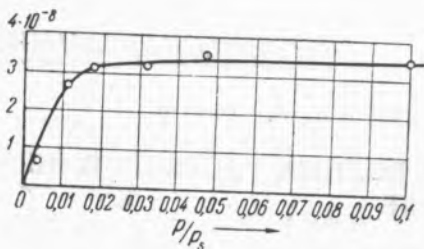


Рис. 1. Адсорбция воды на слюде с монослоем HCl при малых p/p_s

верка показала, что при такой обработке слюда не теряет ни блеска, ни прозрачности; наблюдается лишь ничтожная убыль в весе (около 0,5%). Кипячение в дистиллированной воде как до, так и после обработки хромовой смесью не меняло ни блеска, ни прозрачности, ни веса слюды. Было обнаружено, что адсорбционные свойства слюды

меняются после адсорбции на ее поверхности паров соляной кислоты. При этом поверхность слюды не увеличивается, как показали измерения мономолекулярной адсорбции, но адсорбционные свойства сильно улучшаются. Прямым опытом (промывание поверхности и анализ) было подтверждено предположение, сделанное на основании работ по электропроводности (4), об образовании на слюде при адсорбции паров соляной кислоты прочно прикрепленного слоя молекул HCl. На 1 см² геометрической поверхности слюды было обнаружено, по данным анализа, $2,5 \cdot 10^{15}$ молекул HCl. Прочность этого слоя подчеркивается хорошей воспроизводимостью данных по адсорбции на слюде, раз обработанной парами концентрированной HCl.

Исследования адсорбции паров воды (рис. 1) и водных растворов HCl в области малых давлений дали типичную лэнгмюровскую изотерму с областью насыщения — площадкой — при $p/p_s = 0,03 - 0,1$ и линейной частью (с наклоном, более крутым для паров чистой воды) до $p/p_s = 0,02 - 0,03$. Расчет толщины монослоя (на геометрическую поверхность слюды) дал величину $h = 3,5 \text{ \AA}$. Это значение свидетельствует о близости истинной и геометрической поверхностей слюды. Все дальнейшие цифры приводятся из расчета на геометрическую поверхность. Было найдено, что пары воды и водных растворов HCl,

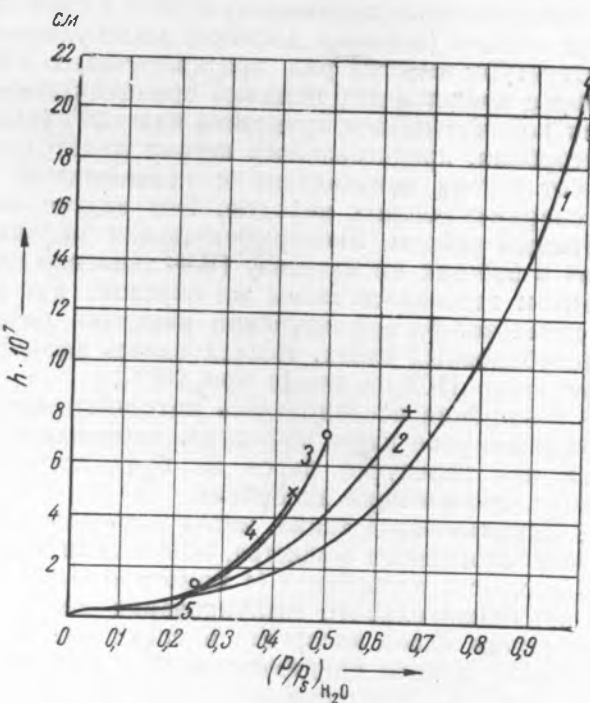


Рис. 2. Адсорбция воды из растворов HCl. 1 — вода, 2 — 17% HCl, 3 — 23% HCl, 4 — 25% HCl, 5 — 32,5% HCl

Было обнаружено, что пары воды и водных растворов HCl,

адсорбируясь на слюде при $p/p_s > 0,1$, образуют полимолекулярные адсорбционные пленки. Вид изотерм адсорбции (после лэнгмюровской области) близок к экспоненциальному. Чем более насыщен раствор HCl, тем меньше толщина адсорбционных пленок при данном p/p_s (где $p_s = p_{s, \text{HCl}}^{\text{парц}} + p_{s, \text{H}_2\text{O}}^{\text{парц}}$; $p = p_{\text{HCl}}^{\text{парц}} + p_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{парц}}$). Опыты проводились для 17% HCl ($h_{\text{max}} = 83 \text{ \AA}$), 23, 25 и 32,5% HCl ($h_{\text{max}} = 13 \text{ \AA}$). Если рассматривать результаты опытов, как адсорбцию воды из смеси с HCl ($p_s = p_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{парц}}$; $p = p_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{парц}}$), то можно заключить, что вода адсорбируется лучше из

растворов соляной кислоты, чем в чистом виде (рис. 2). При адсорбции водных растворов HCl наблюдается довольно значительная область гистерезиса, равно как и при адсорбции паров воды на слюде с прикрепленным слоем HCl. При адсорбции паров воды на слюде без HCl гистерезис отсутствует. Изотермы адсорбции воды, полученные разными методами, представлены на рис. 3. Из этого рисунка очевидно то сильное активирование адсорбционных свойств слюды при нанесении слоя HCl, о котором говорилось выше.

Исследование зависимости состава адсорбционных пленок от их толщины, особенно наглядное потому, что в качестве исходного состава был выбран 23% раствор HCl, близкий к экстремальному ($p_{\text{сумм}} = \text{min}$, состав жидкой и паровой фаз идентичен), показало, что в тонких пленках (при малых p/p_s) аномально мала растворимость HCl и что состав пленки приближается к составу исходной жидкости лишь по мере увеличения толщины пленки, при приближении к $p/p_s = 1$. Отклонение состава пленки от состава жидкости, как видно из рис. 4, довольно велико.

В заключение были проведены ориентировочные опыты по адсорбции паров CCl_4 в области больших относительных давлений. В этом случае измерения проводились по ртутному манометру. Было найдено, что пары CCl_4 адсорбируются значительно хуже паров воды.

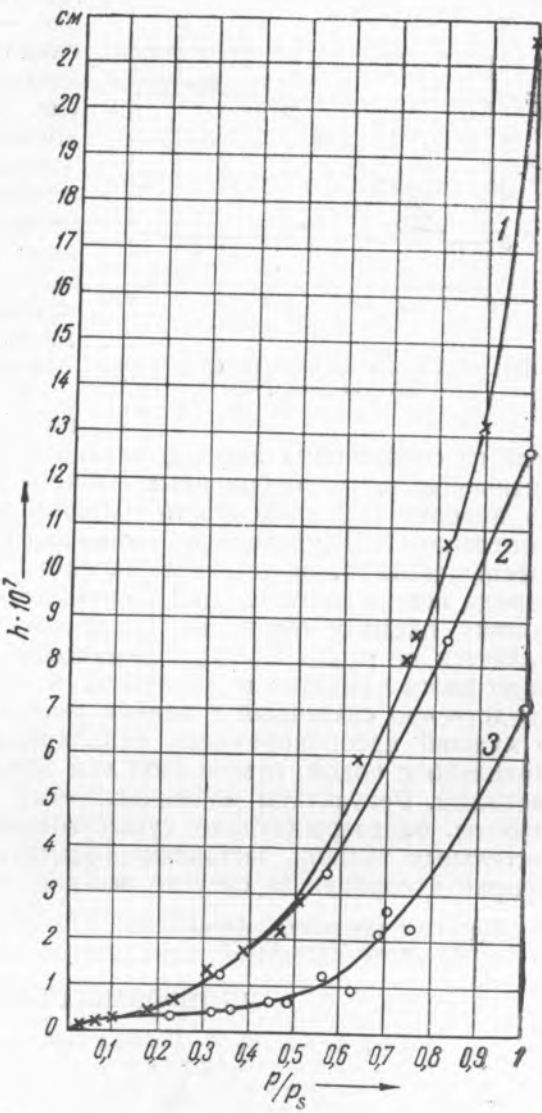


Рис. 3. Адсорбция воды. 1 — слюда с монослоем HCl (абсолютный метод), 2 — слюда с монослоем HCl (перепуск), 3 — слюда без HCl

Изложенные здесь результаты позволяют с полной определенностью констатировать образование полимолекулярных адсорбционных пленок воды и водных растворов HCl на поверхности слюды. Мы говорили выше о противоречивых литературных сведениях. Вкратце это противоречие сводится к отрицанию⁽⁵⁻¹¹⁾ или подтверждению^(1,2,12-16) существования адсорбционных пленок вышеупомянутых толщин в достаточно широком интервале относительных давлений. Вряд ли можно свести какую-либо из этих двух точек зрения к ошибочному экспериментальному обоснованию. Скорее всего, следует говорить о двух видах полимолекулярной адсорбции: за счет сил

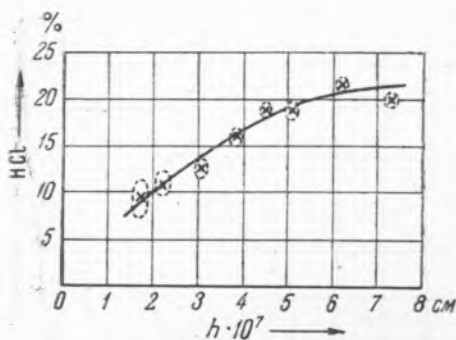


Рис. 4. Состав пленки (исходный раствор — 23% HCl)

действующих на близкие расстояния, — обычных ван-дер-ваальсовых сил, и за счет дальнедействующих сил, природа которых не может еще считаться окончательно установленной. Силы эти связаны, по видимому, с образованием в пленках двойного электрического слоя, о возможности чего мы уже упоминали⁽¹⁷⁾, и близки к так называемому „расклинивающему“ действию, изученному теоретически и экспериментально Б. В. Дерягиным и его школой (см., например⁽¹⁸⁾).

О существовании таких сил говорят, как нам кажется, и некоторые из сообщенных здесь фактов. К числу таких фактов надо отнести активирование адсорбционных свойств слюды слоем HCl, нанесенным на поверхность, зависимость толщины адсорбционных пленок от концентрации HCl (увеличение концентрации HCl может привести как к уменьшению дальнедействия двойного слоя, так и к деполяризации заряда поверхности слюды), аномально малая растворимость HCl в тонких пленках (очевидно, условием равновесия состава здесь уже является не $\mu_0 \min$, где μ_0 — химический потенциал, а $\Sigma \mu_i = \min$, где надо рассматривать, в частности, и потенциал двойного слоя, непосредственно связанный с концентрацией). Можно, наконец, упомянуть о худшей адсорбируемости неполярных веществ (октан, CCl_4) сравнительно с водой, отмеченной как здесь, так и ранее⁽¹⁷⁾ оптическим методом. Результаты многочисленных работ, в том числе и этой работы, подтверждающие существование адсорбционных пленок значительных толщин, заставляют обратить особое внимание на создание теории адсорбции за счет не ван-дер-ваальсовых сил.

Институт химической физики
Академии Наук СССР

Поступило
2 VI 1948

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Б. В. Дерягин, В. И. Гольданский и В. В. Карасев, ДАН, 57, 69 (1947).
- ² В. И. Гольданский и Н. М. Чирков, ДАН, 58, 1065 (1947).
- ³ В. И. Гольданский и Н. М. Чирков, ЖФХ, 20, 1333 (1946).
- ⁴ Н. М. Чирков, ЖФХ, 21, 1303 (1947).
- ⁵ W. Palmer and R. E. D. Clark, Proc. Roy. Soc., A, 149, 360 (1935).
- ⁶ W. Palmer, *ibid.*, A, 160, 254 (1937).
- ⁷ A. von Itterbeek u. W. Vereysken, Z. phys. Chem., 48, 131 (1941).
- ⁸ W. Harkins and G. Jura, J. Am. Chem. Soc., 66, 919 (1944).
- ⁹ W. Harkins and G. Jura, *ibid.*, 68, 554 (1946).
- ¹⁰ Б. П. Беринг и В. В. Серпинский, ДАН, 58, 1061 (1947).
- ¹¹ Б. П. Беринг, Диссертация, МГУ, 1946.
- ¹² L. I. Briggs, J. Phys. Chem., 9, 628 (1905).
- ¹³ McNaiff and S. Lehner, J. Chem. Soc., 127, 1559 (1925).
- ¹⁴ Б. М. Гохберг, ЖЭТФ, 1, 275 (1930).
- ¹⁵ Ubara and Nakamura, Bull. Chem. Soc. Japan, 12, 227 (1937).
- ¹⁶ J. H. Frazer, Phys. Rev., (2), 33, 97 (1929).
- ¹⁷ В. И. Гольданский, Диссертация, Ин-т хим. физ. АН СССР, 1946.
- ¹⁸ Б. В. Дерягин, Изв. АН СССР, сер. хим., № 5, 1119 и 1153 (1937).