

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. И. САРАХОВ

АДСОРБЦИОННЫЕ ВЕСЫ ВЫСОКОЙ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ

(Представлено академиком М. М. Дубининым 22 VII 1952)

Современная техника исследования адсорбции газов и паров на твердых адсорбентах сводится, в основном, к трем методам: объемному, весовому и созданному недавно методу независимого взвешивания (1). В общем случае трудно отдать предпочтение какому-либо из этих методов, так как погрешности, вносимые каждым из них в измерение адсорбции, в значительной мере зависят от исследуемых систем.

Весовой метод получил широкое применение после работы (2), в которой было описано применение кварцевых пружинных весов для адсорбционных измерений. Главным недостатком этого метода являлась его низкая относительная чувствительность, так как применявшиеся весы имели чувствительность около 0,01% от веса навески. За время, прошедшее с момента появления этой статьи, не было достигнуто сколь-нибудь существенного прогресса в технике весового метода, несмотря на то, что в литературе появилось большое число статей, посвященных высокочувствительным микровесам (см., например, (3-6)). Описанные конструкции по тем или иным причинам оказались непригодными для адсорбционных измерений, за исключением весов Гульбрансена и Родина, и, как правило, даже сами авторы отказывались от работы на своих весах, ограничиваясь лишь их созданием. Недостаточная точность существующих методов, ограничивающая изучение адсорбции, потребовала создания новой прецизионной методики. С этой целью мы построили совершенно новые микровесы, в основном свободные от недостатков описанных в литературе конструкций и пригодные для адсорбционных измерений.

В результате критического рассмотрения наиболее удачных конструкций весов и построения пробных моделей, мы разработали новую конструкцию коромысловых крутильных весов с коротким коромыслом и остановились на фотоэлектрическом методе определения нулевого положения коромысла (рис. 1). Коромысло 1, сделанное из палочек плавленого кварца диаметром 1 мм и с длиной плеча около 1 см, подвешено на двух кварцевых нитях 4. Эти нити диаметром 25 μ и длиной около 10 см, расположенные под углом 170°, служат подвесками коромысла и обеспечивают его качение вокруг горизонтальной оси. Одновременно с одной из нитей подвеса 4 к коромыслу припаяна еще одна нить 5 (крутильная), которая другим своим концом припаяна к оси отсчетного лимба 6. Крутильная нить имеет диаметр 15 μ и длину 15 см. С отсчетным лимбом жестко связана железная пластинка, при помощи которой можно вращать лимб магнитом 7, расположенным снаружи стеклянной оболочки весов, не показанной на рисунке. Магнит соединен с механическим счетчиком оборотов (не показанным на рисунке),

который регистрирует целые обороты лимба, так как крутильная нить допускает закручивание на 15—18 оборотов. При помощи соответствующего поворота магнита крутильную нить можно закрутить на такой угол, что момент, возникший в ней вследствие деформации кручения, скомпенсирует момент, возникший на коромысле вследствие изменения веса навески, и, следовательно, возвратит коромысло в нулевое положение. Таким образом, изменение веса навески измеряется углом закручивания крутильной нити при нулевом положении коромысла. Этот угол отсчитывается на лимбе 6, имеющем деления через 1° , с точностью

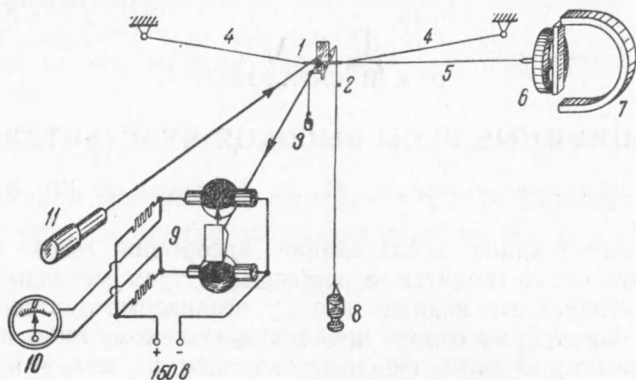


Рис. 1. Принципиальная схема весов

до $1/4^\circ$, а целые обороты — по счетчику оборотов. Навеска адсорбента помещается на стеклянной чашке 8, весящей 0,08 г, необычная форма которой вызвана стремлением уменьшить толщину слоя адсорбента и,

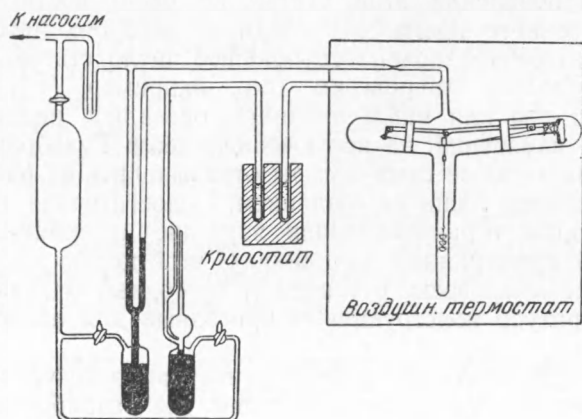


Рис. 2. Схема адсорбционной установки

следовательно, уменьшить время, необходимое для достижения адсорбционного равновесия. Чашка подвешивается на один из крючков коромысла 2. Вес навески с чашкой подгоняется с точностью до 0,1 мг к весу платинового противовеса 3, подвешенного на другом крючке коромысла. Крючки, на которые подвешиваются навеска и противовес, соединяются с коромыслом кварцевыми нитями диаметром 8—10 μ . Такая конструкция подвесов грузов, несмотря на свою простоту, в меньшей степени уменьшает чувствительность весов, чем другие конструкции, имеющие такую же прочность. Это уменьшение чувствительности вызывается моментами, возникающими в подвесах при отклонении коромысла от нулевого положения. При этом направление моментов всегда

таково, что их действие уменьшает отклонение коромысла и тем самым снижает чувствительность весов.

Собственно весы смонтированы на металлическом каркасе и запаяны в Т-образной стеклянной оболочке, соединенной с ампулкой, содержащей адсорбируемое вещество и находящейся в криостате. Вся система на период эвакуирования соединяется с вакуумной установкой. Перед началом опыта производится длительное эвакуирование всей системы, причем весы нагреваются до температуры 65° , а адсорбент до температуры $180\text{--}400^\circ$ в зависимости от его природы. После получения вакуума порядка $1 \cdot 10^{-6}$ мм рт. ст. установка отпаивается ручной горелкой от насосов и манометрической части.

Давление пара адсорбируемого вещества в оболочке весов задается при помощи криостата. Изменяя температуру криостата, мы изменяем давление насыщенного пара адсорбируемого вещества, находящегося в ампулке, и, следовательно, изменяем давление пара в оболочке весов. Если для данного вещества известна зависимость давления насыщенного пара от температуры, то, зная температуру криостата, мы можем вычислить давление пара. Отметим, что этот метод, например, в случае метилового спирта позволяет измерять давление с точностью $0,04\%$ в интервале от $0,01$ до 200 мм рт. ст. Помимо этого косвенного метода измерения давления, в установке предусмотрена возможность непосредственного измерения давления насыщенного пара изучаемого вещества. С этой целью в криостат введена вторая ампулка, содержащая изучаемое вещество, соединенная с манометром Мак-Леода и U-образным ртутным манометром. Обе ампулки, приготовленные предварительно в совершенно одинаковых условиях, изолированы от установки и манометров тонкими стеклянными перепонками, которые в нужный момент могут быть пробиты бойками. Такая конструкция установки дала возможность исключить вакуумную смазку и пары ртути из пространства, в котором находится адсорбент.

Оболочка весов укреплена на металлической раме вместе с фотоэлектрическим устройством для определения нулевого положения коромысла. Весы помещены в воздушный термостат и их температура поддерживается постоянной с точностью $\pm 0,05^\circ$.

Для получения заданной чувствительности весов описанной конструкции оказалось необходимым устанавливать положение равновесия коромысла с точностью $1 \cdot 10^{-5}$ радиана. Известно, насколько трудно получить такую чувствительность при измерении малых углов обычными оптическими методами. Кроме того, эта задача осложняется тем, что зеркало весов находится внутри стеклянной оболочки, не имеющей оптического плоско-параллельного стекла. Эти затруднения удалось преодолеть применением дифференциальной схемы с фотоэлементами, принцип действия которой понятен из рис. 1. Луч света от осветителя *11* падает на зеркало, укрепленное на коромысле весов, и, отразившись от него, падает на ребро посеребренной призмы. Призма делит луч света на две части, попадающие на фотозлементы типа СЦВ-3, которые включены в мостовую схему *9*. Равновесие моста, характеризующее нулевое положение коромысла, определяется гальванометром *10* с чувствительностью 10^{-8} а/мм·м, включенным в диагональ моста.

Построенные на этом принципе весы обладают чувствительностью $8 \cdot 10^{-8}$ г при навеске в 1 г. Максимальное изменение веса навески во время опыта, определяющееся прочностью крутильной нити, составляет $2,3\text{--}2,5$ мг, что вполне достаточно для изучения адсорбции газов и паров на адсорбентах с малой удельной поверхностью или для изучения начальных участков изотерм адсорбции на пористых адсорбентах типа угля или силикагеля.

Определение чувствительности и калибровка весов производились по изменению пловучести двух грузов известных объемов, подвешенных на

весах. Для этого в оболочке весов создавалось определенное давление осушенного воздуха, которое измерялось при помощи катетометра по U-образному ртутному манометру. Такие измерения были произведены в интервале давлений от 0 до 300 мм рт. ст. Грузы отличались по объему приблизительно на 5 см³ и весили по 1 г. Таким образом, изменение давления в оболочке весов на 0,01 мм рт. ст. соответствовало приблизительно $8 \cdot 10^{-8}$ г, а диапазон давлений от 0 до 300 мм рт. ст. перекрывал всю рабочую область весов, т. е. 2,4 мг. Проведенная калибровка показала прекрасную линейную зависимость между углом закручивания нити и изменением веса навески во всем рабочем интервале весов.

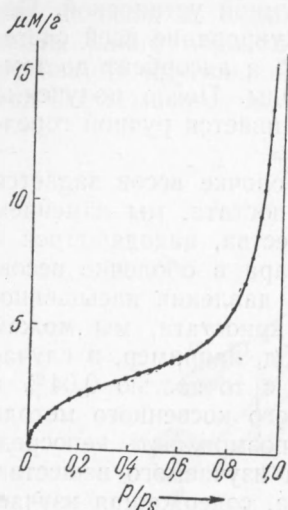


Рис. 3. Изотерма адсорбции паров бензола на высокодисперсном кварце при 20°

В настоящее время нами закончены исследования адсорбции паров метилового спирта на сернокислом стронции с удельной поверхностью 4,1 м²/г, паров метилового спирта и гептана на сернокислом барии с удельной поверхностью 7 м²/г и паров метилового спирта, дихлорэтана, воды, бензола и гептана на высокодисперсном кварце с удельной поверхностью 0,6 м²/г. Недостаток места не позволяет в настоящем сообщении привести экспериментальные данные, полученные при этих исследованиях. В качестве иллюстрации мы приводим на рис. 3 лишь одну изотерму адсорбции бензола на кварце. Приведенная изотерма дает достаточное представление о возможностях этого метода исследования адсорбции паров на адсорбентах с малой удельной поверхностью.

В заключение автор выражает глубокую благодарность акад. М. М. Дубинину, проф. Б. В. Ильину, Б. П. Берингу и В. В. Серпинскому за ценные советы и за постоянный интерес к этой работе.

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

Поступило
6 VII 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Б. П. Беринг, В. В. Серпинский, ДАН, 55, № 8, 741 (1947).
- ² I. W. McBain, A. M. Bakr, J. Am. Chem. Soc., 48, 1, 690 (1926).
- ³ E. A. Gulbransen, Rec. Sci. Inst., 15, 201 (1944).
- ⁴ T. N. Rodin, J. Am. Chem. Soc., 72, 4343 (1950).
- ⁵ С. Брунауер, Адсорбция газов и паров, М., 1, 1948, стр. 64.
- ⁶ I. W. McBain, H. G. Tanner, Proc. Roy. Soc., A 125, 579 (1929).