

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Б. П. БЕРИНГ и К. А. ИОЙЛЕВА

АДСОРБЦИЯ ПАРОВ НА ПОВЕРХНОСТИ РТУТИ

(Представлено академиком М. М. Дубининым 4 IX 1953)

Изучение физической адсорбции паров на поверхностях жидкостей, не растворяющих эти пары, и, в частности, на поверхности ртути представляет значительный интерес для развития теории адсорбции на гладких однородных поверхностях. В этом случае явление адсорбции может быть исследовано в наиболее чистом виде без осложняющего влияния эффектов, обусловленных неоднородностью поверхности или пористой структурой твердого тела. К сожалению, прямые методы измерения адсорбции на поверхности жидкой ртути мало точны и, повидимому, косвенный метод, основанный на измерении поверхностного натяжения ртути в парах изучаемого вещества и последующем вычислении адсорбции по уравнению Гиббса, дает более надежные результаты. Этот метод применялся неоднократно. В последнее время очень подробное исследование адсорбции паров на ртути этим методом провел Кембалл (1).

Предполагая, что изучение адсорбции на поверхности ртути позволит несколько расширить наши представления о механизме адсорбции, мы решили провести измерения поверхностного натяжения ртути в парах некоторых веществ. Для измерений был применен метод максимального давления в каплях. Построенный прибор, схема которого показана на рис. 1, напоминает прибор Касселя и Зальдита (2), но отличается от последнего применением стеклянного капилляра (вместо металлического) и изменением способа выдавливания капель ртути.

Для измерения максимального давления служит трубка *A* (рис. 1), оканчивающаяся капилляром *B* и соединенная через теплообменник *C* и холодильник *D* при помощи шлифа *E* с кварцевой ампулой *F*. Сосуд *G* соединен с *U*-образным ртутным манометром *M* и с ампулкой *K*, содержащей изучаемое вещество и находящейся в криостате *L*. Прибор помещен в металлический сосуд *N*, который обычно служит водяным термостатом ($\pm 0,1^\circ$), но в случае необходимости может быть превращен в воздушный термостат для прогревания прибора во время откачки. Перед проведением опыта прибор длительное время откачивается при 200° до вакуума $\sim 10^{-6}$ мм рт. ст. После охлаждения в него при продолжающейся откачке перегоняется из реторты *R* предварительно тщательно очищенная химически и трижды перегнанная ртуть. По окончании перегонки реторта отпаивается, и закрывается ртутный затвор *P*, снабженный притертыми стеклянными клапанами. При нагревании печи *S* до $300\text{--}400^\circ$ пары ртути в ампуле вытесняют ртуть и заставляют ее медленно подниматься в трубке *A*. Наблюдение за подъемом ртути производится через трубу микро-

катетометра (точность отсчета 0,01 мм). Момент падения капли наблюдается визуально при помощи двух зеркал. При повторных измерениях максимальной высоты столба отсчеты по катетометру обычно совпадают с точностью $\pm 0,05$ мм.

Большая часть измерений проведена с одним капилляром, радиус которого был измерен по величине поверхностного натяжения чистой воды и чистого бензола. Среднее значение из этих измерений: $r =$

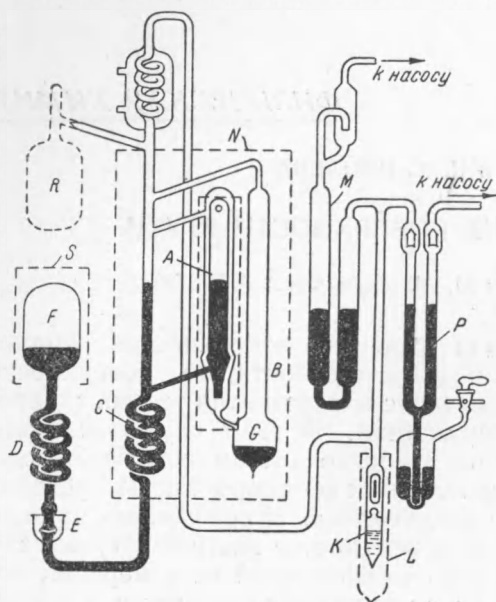


Рис. 1

$= (46,45 \pm 0,05) \cdot 10^{-4}$ см. При 25° поверхностное натяжение чистой ртути в вакууме оказалось равным $\sigma_{25^\circ} = 484,4 \pm \pm 0,8$ дин/см, что исключительно хорошо согласуется с величиной $\sigma_{25^\circ} = 484,2$ дин/см, полученной Кембаллом⁽¹⁾ для ртути по методу измерения размеров капли*. В изученном интервале $15-96^\circ$ линейно зависит от температуры. Температурный коэффициент $d\sigma/dt = -0,21$ дин/см·град., что также находится в хорошем согласии с результатами наиболее надежных измерений.

После получения устойчиво воспроизводимых значений σ для чистой ртути были проведены измерения в парах воды, метанола, *n*-гептана и диэтилового эфира при 15 и 25° . Давление пара изучаемого

вещества задавалось криостатом (температура которого в интервале от -70 до 40° поддерживалась с точностью $\pm 0,1^\circ$) и измерялось катетометром (с точностью $\pm 0,02$ мм), а в области малых давлений вычислялось на основании зависимости упругости пара от температуры.

На рис. 2 приведены полученные изотермы поверхностного давления $\pi = f(p/p_s)$, а на рис. 3 — вычисленные по кривым рис. 2 при помощи уравнения Гиббса $\Gamma = (1/kT)(d\pi/d \ln p)$ изотермы адсорбции $\Gamma = \varphi(p/p_s)$. Полученная нами кривая $\pi = f(p/p_s)$ для *n*-гептана (кривая 3) при 25° очень точно воспроизводит соответствующую кривую, полученную Кембаллом при 25° для того же вещества, как это видно на рис. 2, где крестиками отмечены значения π , измеренные Кембаллом. В случае воды и метанола наши данные (кривые 1 и 2) резко отличаются от данных Кембалла, который для обоих этих веществ получил кривые такого же типа, как для гептана. Кривые 1 и 2 по форме очень близки к соответствующим кривым Касселя и Зальдита. По всей вероятности данные Кембалла для H_2O и CH_3OH содержат экспериментальную ошибку. В методе измерения размеров капли поверхность ртути длительное время не обновляется, и если вода или метанол могут вытеснять из стекла прибора вещества, сильно адсорбирующиеся на ртути, то адсорбция этих веществ могла привести к ошибочным значениям π для H_2O и CH_3OH в опытах Кембалла. Метод максимального давления свободен от этого возражения, так как время соприкосновения капли ртути с парами не превышает несколь-

* Небольшое число измерений для чистой ртути было проведено с другим капилляром радиуса $r = (49,30 \pm 0,05) \cdot 10^{-4}$ см. Для этого капилляра поверхностное натяжение $\sigma_{25^\circ} = 485,8 \pm 0,8$ дин/см.

ких минут. Отметим, что при недостаточно тщательной очистке прибора, мы наблюдали эффект вытеснения каких-то примесей водой из стекла, приводивших в этом случае к постепенному увеличению π .

Изотермы адсорбции H_2O и CH_3OH (кривые 1 и 2 на рис. 3), во всяком случае в области малых давлений, вогнуты, что на гладкой

поверхности однозначно указывает на преобладание сил притяжения между адсорбированными молекулами. С нашей точки зрения, такая форма изотерм качественно может быть объяснена на основании представления об ассоциации молекул H_2O и CH_3OH в поверхностном слое, обусловленной образованием водородных связей. В области разреженного двумерного слоя молекулы H_2O и CH_3OH адсорбируются под влиянием дисперсионных сил или сил зеркального изображения. С ростом поверхностной концентрации растет вероятность образования молекулярных комплексов, связанных водородными связями и стабилизированных действием силового поля поверхности ртути.

Возможно, что при этом образуются островки двумерной конденсированной фазы, которые постепенно покрывают всю поверхность сеткой молекул, связанных водородными связями. Таким образом, можно думать, что во всем интервале степеней заполнения от 0 до 1 мономолекулярный слой представляет собой двухфазную систему, состоящую из конденсированной и находящейся в равновесии с ней парообразной двумерных фаз. Во всяком случае при адсорбции воды и спиртов на ртути при 15 и 25° не наблюдается двумерного фазового перехода I рода (двумерной конденсации), характеризующегося скачкообразным изменением адсорбции при постоянном давлении.

Если процесс адсорбции воды и спиртов на ртути идет в соответствии с рассматриваемым механизмом, то каждая адсорбирующаяся молекула является новым адсорбционным центром для следующих молекул. Вследствие этого число адсорбционных центров в начальной стадии процесса адсорбции не уменьшается как обычно (например, при адсорбции на ионном кристалле), а растет, и поэтому наклон изотермы постепенно увеличивается с ростом давления.

Мы склонны думать, что форма изотерм 1 и 2 на рис. 3 обуслов-

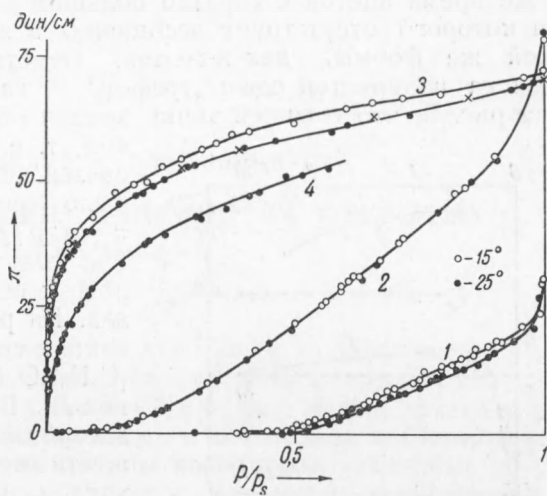


Рис. 2

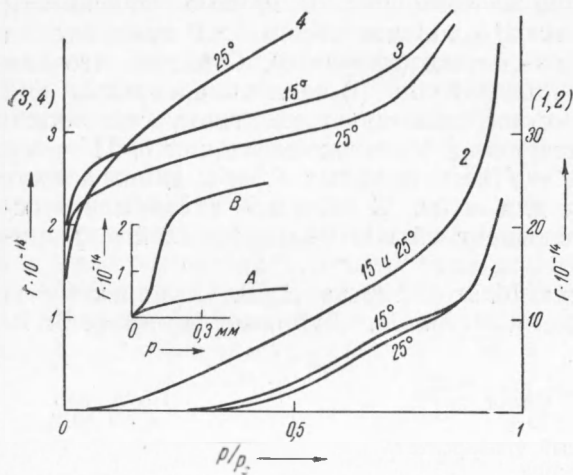


Рис. 3

лена образованием водородных связей, а не притяжением дипольных молекул, моменты которых ориентированы в плоскости поверхности адсорбента. По нашим измерениям вещества H_2O , CH_3OH , C_2H_5OH и $n-C_4H_9OH$ * (с дипольными моментами 1,85 D для воды и 1,66 D для спиртов) дают изотермы адсорбции, вогнутые в начальной области. В то же время ацетон с гораздо большим дипольным моментом (2,73 D), для которого отсутствует ассоциация в жидкой фазе, дает изотерму такой же формы, как n -гептан. Отметим, что изотерма адсорбции воды на непористой саже „графон“⁽³⁾ напоминает по форме кривую 1 на рис. 3, что с нашей точки зрения объясняется тем же механизмом, т. е. образованием водородных связей.

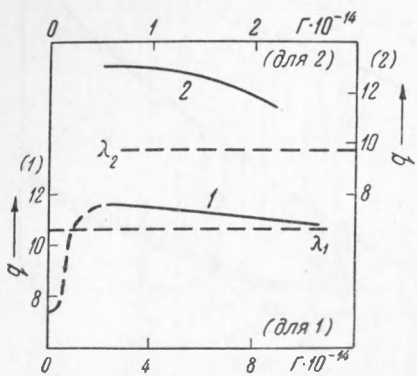


Рис. 4

А вследствие роста энергии адсорбции молекул $n-C_4H_9OH$ под влиянием водородных связей.

Вычисленные на основании изотерм рис. 3 кривые зависимости изостерических теплот q (в ккал/моль) адсорбции от Γ показаны на рис. 4 для воды (кривая 1) и n -гептана (кривая 2). Отметим, что для CH_3OH и H_2O вычисленные по Кембаллу⁽¹⁾ теплоты адсорбции при заполнениях, соответствующих выбранному стандартному состоянию, оказываются меньше соответствующих теплот конденсации λ . Поэтому для этих веществ кривые $q = f(\Gamma)$ при малых Γ , повидимому, идут так, как показано пунктиром для воды. С ростом Γ адсорбция в основном начинает определяться энергией водородных связей и q приближается к λ .

Авторы выражают глубокую благодарность В. В. Серпинскому за ценные советы, а также академику М. М. Дубинину и проф. Б. В. Ильину за интерес к работе.

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

Поступило
19 VI 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ С. Кембалл, E. K. Rideal, Proc. Roy. Soc., 187 A, 53 (1946); С. Кембалл, Proc. Roy. Soc., 187 A, 73 (1946); 190 A, 117 (1947). ² H. Kassel, F. Salditt, Z. Phys. Chem., 155 A, 321 (1931). ³ C. Pierce, R. N. Smith, J. W. Wiley, H. Cordes, J. Am. Chem. Soc., 73, 4551 (1951).

* Измерения с этанолом и n -бутанолом были проведены одним из авторов значительно раньше.