

КИНЕТИКА ИСПАРЕНИЯ РТУТИ В ПРИСУТСТВИИ ТОНКИХ СЛОЕВ КАПИЛЛЯРНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

С. Л. Пупко и М. А. Проскурнин

Вопрос о скорости испарения ртути изучался многими авторами ¹. Наиболее обстоятельные исследования принадлежат Кнудсену ², который пришел к выводу, что коэффициент α для чистой ртути близок к единице. α определялось как отношение наблюдаемой максимальной скорости испарения к скорости конденсации из насыщенного пара, вычисленной по формуле:

$$g = \sqrt{\frac{M}{2\pi RT}} \cdot P = 43,75 \cdot 10^{-6} \sqrt{\frac{M}{T}} \cdot P,$$

где R , M , T и P — соответственно газовая константа, молекулярный вес, абсолютная температура и давление.

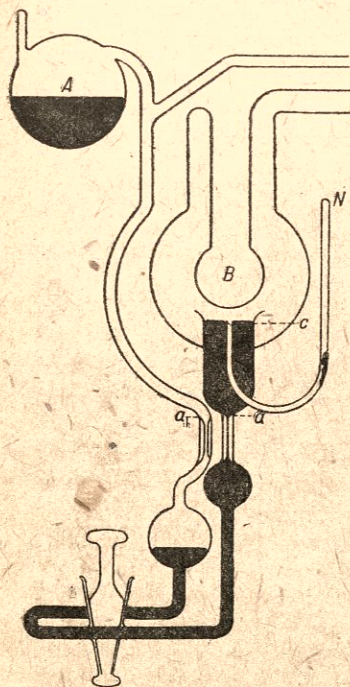


Рис. 1.

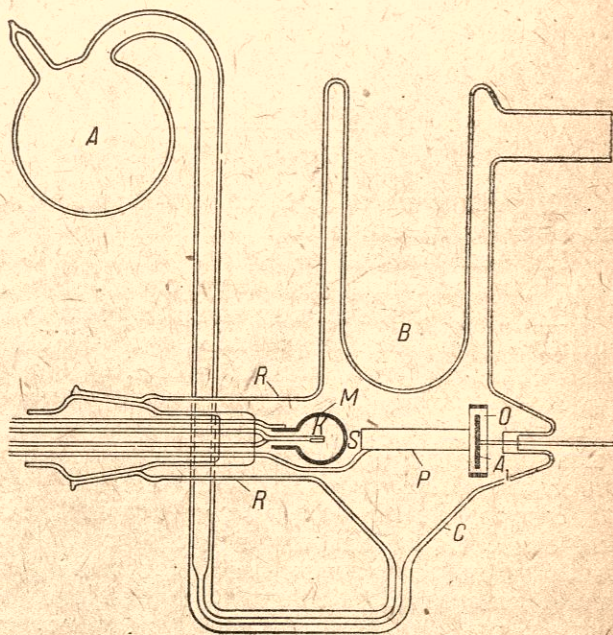


Рис. 2.

Значительные отступления от этой величины наблюдались в случае загрязнения поверхности испаряющейся ртути. Целью настоящей работы было изучение влияния тонких пленок поверхностно-активных веществ на скорость испарения ртути. Для определения величины скорости испарения был сначала сконструирован прибор по Фольмеру и Эстерману ³, но с некоторыми видоизменениями. Эта часть работы была выполнена С. С. Васильевым. Схема прибора дана на рис. 1.

Ртуть из реторты А в вакууме перегонялась в предварительно тщательно вымытый прибор до уровня a, a в капиллярах. Прибор помещался в термостат с температурой 30° и уровень ртути в капиллярах отсчитывался с помощью горизонтального микроскопа. Давлением газа (водорода, воздуха) на поверхность a_1 ртуть подымалась затем до уровня С — испаряющейся поверхности, величина которой равнялась $5,56 \text{ см}^2$. В колбу В наливался жидкий воздух и фиксировалось время начала конденсации. По истечении некоторого времени (60, 90 мин.) газ из внешней системы откачивался и ртуть опускалась обратно в капилляры. По изменении положения уровня в капиллярах определялось количество испарившейся ртути. Расчеты производились по вышеуказанной формуле Кнудсена.

Как видно из табл. 1, где представлены результаты опытов, они отличаются хорошей воспроизводимостью, хотя величина α получается все же несколько меньше единицы.

Этим же методом было исследовано влияние соприкосновения с воздухом на скорость испарения ртути. Поверхность ртути С соприкасалась в течение 1 часа с воздухом, освобожденным от загрязнений пропусканием через щелочь, раствор перманганата и ловушку с жидким воздухом. После этого воздух откачивался и скорость испарения определялась описанным выше способом.

ТАБЛИЦА 1

№ опыта	Продолжительность испарения при $T = 30^\circ$	α
1	90 мин.	0,84
2	60 "	0,80
3	60 "	0,81
4	60 "	0,80
5	60 "	0,81
Среднее . .		0,81

ТАБЛИЦА 2

№ опыта	Продолжительность испарения при $T = 30^\circ$	α
1	60 мин.	0,81
2	60 "	0,78
Среднее . .		0,795

Как видно из табл. 2, соприкосновение с воздухом не влияло заметным образом на скорость испарения.

Из поверхностно-активных веществ были исследованы олеиновая и стеариновая кислоты, сера и триолеин.

Перечисленные выше вещества растворялись в тщательно очищенном и перегнанном петролейном эфире и от 0,5 до $1,0 \text{ см}^3$ раствора наносилось на поверхность ртути через трубку N.

Затем растворитель удалялся эвакуированием прибора и определялась скорость испарения ртути, покрытой пленкой растворенного вещества. Эти опыты показали, что нанесение количеств вещества порядка одного или нескольких молекулярных слоев вызывает резкое понижение испарения.

Эти же опыты обнаружили непригодность метода для более точных измерений. Основным его недостатком являлось то обстоятельство, что таким путем измеряется непосредственно не скорость испарения, а количество, испарившееся за некоторый промежуток времени. Между тем опыт показал, что в случае ряда поверхностно-активных веществ скорость испарения ртути сильно меняется во времени.

Таким образом для изучения явления необходимо было разработать метод, который позволил бы непрерывно контролировать кинетику испарения. С этой целью был сконструирован прибор по принципу ионизационного манометра.

Схема прибора дана на рис. 2.

В стеклянную трубку R вводились на шлифе электроды, смонтированные, как показано на рис. 2. Катод К, представляющий оксидированную платиновую нить, с целью экранирования и нейтрализации пространственного

заряда помещался внутрь никелевого цилиндрика M , снабженного, кроме того, узкой щелью S . Пучок электронов, вылетающих из щели S , попадал на платиновый анод A_1 . Симметрично относительно электродов располагался никелевый коллектор для положительных ионов P , который состоял из кольца O , окружающего аноды и укреплявшегося на двух полосках, расположенных таким образом, что они не попадали в молекулярный пучок ртути.

Потенциалы электродов были следующие:

отрицательный конец катода K	0
положительный " " K	+ 2 V
экранирующий анод M	около + 30 V
анод A_1	+ 280 V
коллектор P	- 20 V

Электронный ток в цепи анода A_1 колебался в пределах от $0,17 \cdot 10^{-3}$ А до $0,78 \cdot 10^{-3}$ А, отчасти из-за изменения эмиссионной способности катода, а в некотором размере и за счет появления вторичных электронов. В цепи же экранирующего анода M ток поддерживался постоянно равным $8,5 \cdot 10^{-3}$.

Из реторты A ртуть в вакууме перегонялась до уровня C — испаряющейся поверхности, величина которой равнялась $5,5 \text{ см}^2$, и конденсировалась на поверхности B , охлаждаемой жидким воздухом. Молекулярный пучок ртути ионизировался пересекающим его перпендикулярно пучком электронов. Количество полученных ионов определялось по ионному току, измерявшемуся включенным в цепь коллектора стрелочным гальванометром „Гартмана и Брауна“ с чувствительностью $3,6 \cdot 10^{-8}$ А.

ТАБЛИЦА 3
Испарение чистой ртути

Темпер.	Электронный ток в 10^{-3} А	Ионный ток в 10^{-7} А	$K \cdot 10^{-3}$	Максимальные скорости испарения, вычисленные по Кнудсену $10^{-6} \text{ г} \cdot \text{см}^2/\text{сек}$
0	0,49	2,2	0,45	10,5
	0,53	2,6	0,50	
	0,75	3,9	0,52	
		Среднее	0,49	
20,6	0,33	9,6	2,99	60,6
	0,40	10,0	2,50	
	0,42	12,0	2,86	
		Среднее	2,78	
30	0,14	9,7	6,93	142,0
	0,27	21,0	7,77	
	0,78	50,4	6,48	
		Среднее	7,05	

Опыт показал, что отношение ионного тока к электронному можно было принять пропорциональным плотности молекулярного пучка. Для проверки этого были определены отношения силы токов K для молекулярных пучков с чистой поверхностью ртути, испарявшейся при различных температурах (0° , $20,6^\circ$ и 30°).

Результаты этих опытов приведены в табл. 3.

Как видно из табл. 3 значения K для указанных температур относятся в среднем, как 1:5,7:14,4; максимальные же скорости испарения, вычисленные по формуле Кнудсена для тех же температур, относятся, как 1:5,8:13,5.

На рис. 3 по оси абсцисс нанесены скорости испарения по Кнудсену, а по оси ординат — соответствующие им значения K . Как видно из этого рисунка, характеристика прибора почти прямолинейна.

Для исследования кинетики испарения под влиянием капиллярно-активного вещества раствор последнего наносился на свежеперегнанную поверхность ртути C через боковой отросток в количестве нескольких сотых $см^3$ из градуированной пипетки; затем эвакуированием прибора растворитель (петролейный эфир) удалялся, в колбу B наливался жидкий воздух и измерения велись уже указанным выше образом.

Результаты исследований с пленкой олеиновой кислоты приведены в табл. 4 и на рис. 4, где по оси абсцисс отложено время от начала испарения, а по оси ординат соответствующее отношение токов. При расчете

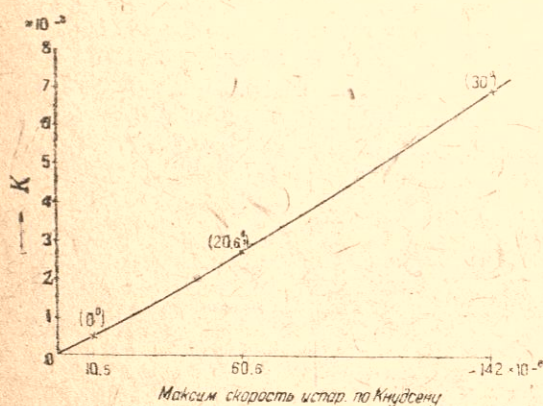


Рис. 3.

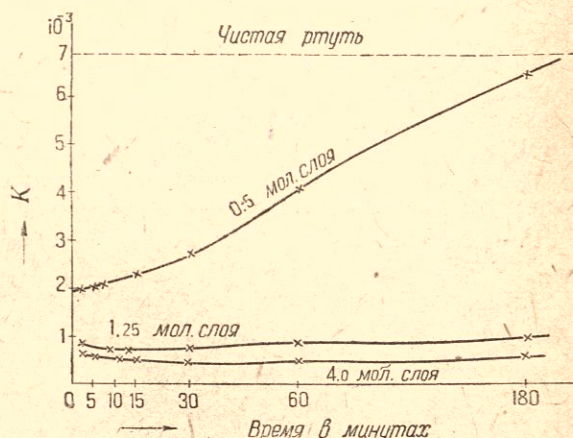


Рис. 4.

чисел последнего столбца таблицы принималось, что в насыщенном мономолекулярном слое на $1 см^2$ поверхности ртути приходится $7,4 \cdot 10^{-10}$ граммолей олеиновой кислоты.

Как показывают эти данные, для 0,5 и 1,25 молекулярных слоев олеиновой кислоты наблюдался непрерывный рост скорости испарения со временем, что, повидимому, можно приписать испарению самой пленки. Для четырехмолекулярного слоя скорость испарения, сильно пониженная в самом начале, оставалась постоянной в продолжение всего опыта (2 часа). Опыт, поставленный с четырехмолекулярным слоем в течение более продолжительного времени (8 час.), показал, что в этом случае к концу опыта скорость испарения почти достигает значений, соответствующих чистой поверхности ртути.

В случае триолеина картина несколько иная. Упругость пара триолеина, приближенно вычисленная по Дункелю ⁴, должна быть чрезвычайно низка (порядка 10^{-24} мм) и можно было ожидать, что пленки в этом случае окажутся вполне стойкими. И действительно, как видно из табл. 5, для 0,5; 0,75; 1,25 и 2 молекулярных слоев триолеина замедление испарения ртути было очень значительным и оставалось постоянным во времени.

При расчете чисел последнего столбца принималось, что в насыщенном мономолекулярном слое на $1 см^2$ поверхности ртути приходится $2,6 \cdot 10^{-10}$ граммолей триолеина.

Вычислить более точно относительную скорость испарения ртути в присутствии этих слоев не представлялось возможным, так как при столь

малых скоростях испарения ртути нельзя пренебречь влиянием остаточных газов. Отношения токов K , полученные при измерении вакуума при тех же условиях, но в отсутствии ртути, колебались от $0,3 \cdot 10^{-3}$ до $0,5 \cdot 10^{-3}$, что совпадает со значениями, полученными для поверхности, покрытой пленкой

ТАБЛИЦА 4
Олеиновая кислота.
Температура опытов 30°

Время от начала испарения в мин.	Электронный ток 10^{-8} А	Отношение ионного тока к электронн. $K \cdot 10^{-3}$	Отношение средней толщины нанесенного слоя к толщине мономолекулярного слоя
		7,05	0,5
2	0,32	2,0	
5	0,32	2,0	
7	0,33	2,1	
16	0,33	2,3	
30	0,37	2,8	
60	0,43	4,2	
120	0,63	6,6	
			1,25
3	0,42	0,76	
9	0,43	0,60	
13	0,43	0,60	
20	0,47	0,64	
30	0,47	0,68	
40	0,45	0,80	
60	0,43	0,82	
120	0,45	0,91	
			4,0
2,5	0,47	0,51	
5,5	0,48	0,54	
12,0	0,48	0,46	
16	0,48	0,46	
30	0,47	0,42	
60	0,47	0,42	
120	0,47	0,51	

ТАБЛИЦА 5
Триолеин
Температура опытов 30°

Время от начала испарения в мин.	Электронный ток в 10^{-8} А	$K \cdot 10^{-3}$	Отношение средней толщины нанесенного слоя к толщине мономолекулярного слоя
3	0,52	5,03	0,25
9	0,47	8,25	
16	0,47	8,23	
30	0,47	8,23	
60	0,47	8,23	
120	0,47	8,25	
			0,50
2	0,22	0,73	
6	0,22	0,73	
10	0,22	0,55	
20	0,22	0,46	
30	0,22	0,46	
60	0,22	0,46	
120	0,22	0,46	
180	0,22	0,46	0,75
240	0,22	0,46	
2	0,17	0,47	
5	0,17	0,24	
10	0,17	0,24	
20	0,17	0,24	
30	0,17	0,24	
60	0,17	0,24	
90	0,17	0,24	0,25
120	0,17	0,24	
180	0,17	0,24	
2	0,25	0,48	
5	0,25	0,48	
15	0,27	0,44	
30	0,25	0,30	
60	0,28	0,29	2,0
120	0,25	0,29	
3	0,24	0,50	
15	0,25	0,48	
30	0,27	0,37	
60	0,25	0,32	
120	0,25	0,40	

Опыты, поставленные с триолеином в количестве, соответствующем 0,25 молекулярного слоя, показали замедление испарения только в течение нескольких минут после начала испарения. Через некоторое же время скорость испарения приобретает те же значения, что и для чистой ртути. Это явление наблюдалось в нескольких опытах. Повидимому, здесь имеет место, однако, не испарение пленки, а образование пятен триолеина на поверхности ртути, вследствие того, что при малых плотностях слоя не получается равномерного покрытия всей поверхности слоем одинаковой толщины. Пятна эти могут перемещаться по поверхности так, что часть поверхности, которая лежит под электронным пучком, может совершенно очиститься от пленки триолеина. Подобные же явления, как известно, наблюдаются и при измерении контактных скачков потенциала в пленках высокомолекулярных соединений на границе вода/воздух ⁶.

В дальнейшем предполагается улучшить вакуумные условия так, чтобы можно было количественно измерить и скорости испарения, которые получаются при наличии мономолекулярного слоя органического соединения.

В заключение считаем долгом выразить благодарность академику А. Н. Фрумкину, по инициативе которого была проведена настоящая работа.

Выводы

1. Исследована кинетика испарения ртути под влиянием олеиновой кислоты и триолеина.
2. Показана пригодность ионизационного манометра для измерения кинетики испарения.
3. Скорость испарения ртути сильно понижается мономолекулярным, слоем олеиновой кислоты, а в случае триолеина и количеством менее мономолекулярного.
4. В случае покрытия поверхности ртути пленкой олеиновой кислоты наблюдался постепенный рост скорости испарения, обуславливающийся вероятно, испарением самой пленки.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова, Москва.

Поступило в редакцию
15 июня 1933 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Marcelin, „C. R.“, **158**, 1674 (1914). Bennewitz, „Ann. Phys.“, **59**, 193 (1919).
2. Knudsen, „Ann. Phys.“, **47**, 697 (1915); **50**, 472, 1916.
3. Volmer u. Estermann, „Z. phys.“, **7**, 1 (1921).
4. Dunkel, „Z. phys. Chem.“, **138**, 42, 1928.
5. Frumkin, „Z. phys. Chem.“, **116**, 489, 1925. Adam u. Harding, „Proc. Roy. Soc.“ (A), **136**, 422, 1932.