

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Н. П. КЕЙЕР и член-корреспондент АН СССР С. З. РОГИНСКИЙ
**ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫЙ ИЗОТОПНЫЙ МЕТОД ИЗУЧЕНИЯ
АКТИВНОЙ ПОВЕРХНОСТИ**

В связи с циклом работ отдела катализа и топочимии Института физической химии АН СССР по теории процессов на неоднородных поверхностях возникла необходимость в разработке прямых методов, позволяющих разграничить явления, обусловленные энергетической

Таблица 1

Зависимость изотопного состава газа, десорбируемого с угля, предварительно адсорбировавшего сначала легкий водород, затем дейтерий (опыт 15)*

№ десорбируемой порции	% D ₂	% H ₂
1	95	5
2	75	25
3	60	40
4	25	75
5—7	0	100

* Точность измерения процентного состава газа $\pm 2\%$.

неоднородностью поверхностей, от явлений, вызываемых наличием сил отталкивания между адсорбированными молекулами.

В этом сообщении излагаются первые результаты, полученные на основе дифференциального изотопного метода, идея которого была изложена в более ранних работах (1). В качестве объекта исследования был выбран активный уголь, на котором, по нашим данным, весьма ярко выражены характерные для неоднородных поверхностей аномалии (2), которые одновременно могут быть истолкованы как результат отталкивания. Работа велась с активным сахарным углем. В качестве адсорбтивов применялись молекулярный водород и почти чистый дейтерий ($\sim 99\%$ D₂).

Уголь предварительно длительно обезгаживался при температуре 1100°С и защищался от изотопного обмена адсорбцией водорода при высокой температуре (3). При температуре жидкого кислорода адсорбировались порциями друг за другом обычный и тяжелый водород в различной последовательности. Затем проводилась десорбция газа, используя понижение давления при постепенном повышении темпера-

туры. По ходу десорбции изотопный состав выделяющегося газа анализировался методом Фаркаса (4) по теплопроводности.

Характер полученных результатов виден из рис. 1 и 2 и табл. 1 и 2. В опыте 15, изображенном на рис. 1, на уголь первым сажался

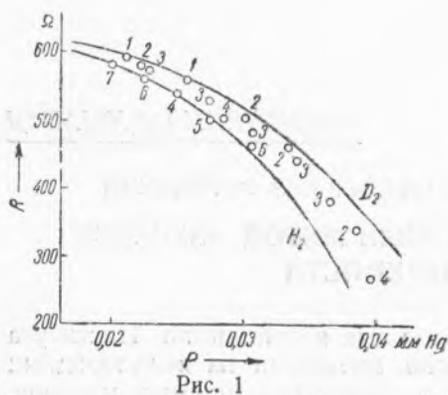


Рис. 1

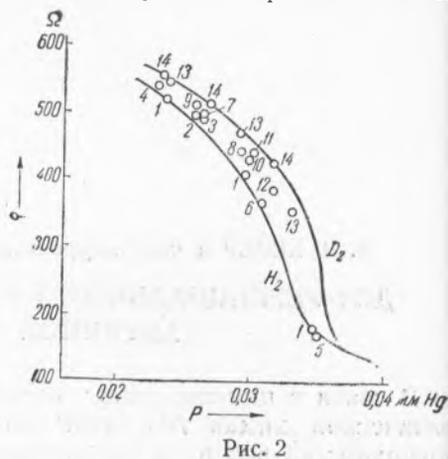


Рис. 2

легкий водород, а вторым тяжелый; в опыте 19, изображенном на рис. 2,— сначала тяжелый, а потом легкий. На обоих рисунках приведены градуировочные кривые, снимавшиеся до и после опыта, которые передают зависимость сопротивления волластоновой нити от давления газа при постоянной силе тока, равной 3 мА. Верхняя кривая относится к дейтерию, нижняя — к чистому водороду.

Кружочки на рисунке показывают сопротивления нити в последовательно десорбирующихся порциях газа и характеризуют процентный состав газа (номер порции указан цифрой при кружочке).

Из графиков ясно, что в обоих случаях в первых порциях десорбирующегося газа содержится в почти чистом виде газ, адсорбированный

Таблица 2
Зависимость изотопного состава газа, десорбированного с угля, предварительно адсорбированного сначала дейтерием, затем легким водородом (опыт 19)

№ десорбируемой порции	% D ₂	% H ₂
1	5	95
2	38	60
3—6	45—40	55—60
7—10	67—60	35—40
11—12	85—80	15—20
13	95	5
14	100	0

вторым, в последующих порциях делается заметным наличие второго изотопа, и последние порции состоят из почти чистого газа, адсорбированного первым. Таким образом, на поверхности адсорбента молекулы сохранили индивидуальность, и смешения молекул, введенных в разное время, не произошло. При десорбции система прошла в обратном порядке примерно те же состояния, которые были ею ранее пройдены в прямом направлении.

Эти опыты могут быть истолкованы либо как результат резкой неоднородности поверхности по теплотам адсорбции (рис. 3), либо как результат существования участков разной доступности. Второе толкование связано с допущением медленного проникновения последующих порций внутрь глубоких пор. Специальные опыты показали его не-

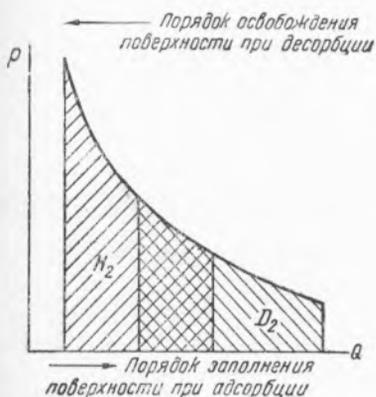


Рис. 3

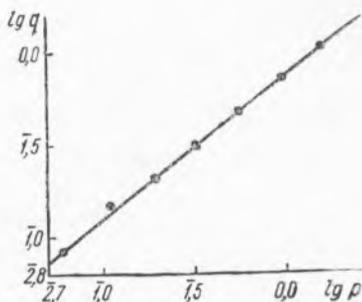


Рис. 4

состоятельность. Тип функции ρ распределения ясен из изотермы адсорбции (рис. 4), снятой в этих же условиях и примерно следующей изотерме Фрейндлиха. Это распределение близко к экспоненциальному

$$\rho = Ne^{-\alpha Q},$$

где Q — теплота адсорбции, α — коэффициент неоднородности.

После изложенных опытов с изотопами возможность объяснения этой изотермы отталкиванием отпадает. Следовательно, в одном частном случае спор между отталкиванием и неоднородностью решен в пользу последней. Можно надеяться, что дифференциальный изотопный метод окажется полезным и в других случаях, причем на равных началах можно применять весовые и радиоактивные изотопы

Поступило
6 V 1947

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ S. Roginsky and O. Todes, Acta Physicochim. URSS, **21**, 519 (1946).
² N. Kejer and S. Roginsky, Acta Physicochim. URSS, **22**, (1947). ³ Р. Бурштейн, ЖФХ, **12**, 185 (1938). ⁴ А. Фаркас, Ортоводород, пароводород и тяжелый водород, 1936.