

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

С. П. ЖДАНОВ

**ОБ ЯВЛЕНИИ НЕОБРАТИМОГО ГИСТЕРЕЗИСА ИЗОТЕРМ
СОРБЦИИ ВОДЫ НА ПОРИСТОМ СТЕКЛЕ И СИЛИКАГЕЛЕ**

(Представлено академиком И. В. Гребенчиковым 4 VII 1949)

В литературе описано несколько случаев адсорбции воды на различных сорбентах, когда изотермы адсорбции и десорбции обнаруживали гистерезис, распространяющийся практически до нулевого значения p/p_s . Этот, так называемый необратимый, гистерезис не получил согласованного объяснения в работах различных исследователей.

Некоторые авторы (^{1,5}) допускают возможность частичной химической связи воды на поверхности сорбента с образованием прочно связанной мономолекулярной пленки (⁵) или с образованием поверхностных ОН-групп (¹). Другие (²) объясняют это явление неполной жесткостью структуры сорбента. Согласно точке зрения третьих (³),

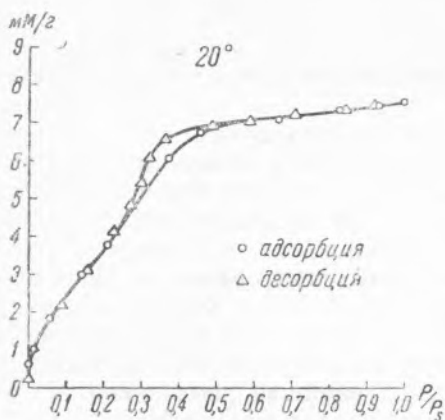


Рис. 1

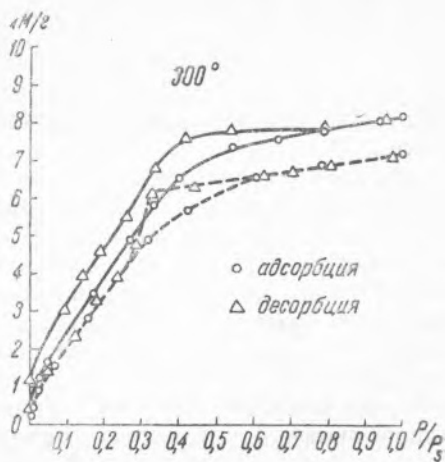


Рис. 2

необратимый гистерезис обусловлен абсорбцией паров воды поверхностным слоем сорбента. Наконец, некоторые авторы (⁴) склонны видеть причину наблюдаемого ими явления в систематических ошибках опыта. В одной из последних монографий по сорбции газов и паров (⁶) причиной необратимого гистерезиса считается наличие загрязнений и постоянных газов.

При исследовании влияния термической обработки пористого стекла на его сорбционные свойства по отношению к парам воды нами были обнаружены некоторые интересные случаи необратимого гистерезиса сорбционной изотермы.

На рис. 1—3 приведены изотермы сорбции паров воды на пористом стекле. Изотерма рис. 4 относится к силикагелю. Адсорбция производилась при 15°. В случаях, изображенных на рис. 2, 3 и 4, сор-

бенты перед адсорбционным опытом подвергались прокаливанию непосредственно в сорбционной установке при температурах 300, 500 и 650°, соответственно. После снятия первой изотермы сорбции и откачки при 15° до высокого вакуума (10^{-5} мм) опыт повторялся, но образец перед повторным опытом не подвергался нагреванию*. Изотермы, относящиеся к первому сорбционному опыту, нанесены на

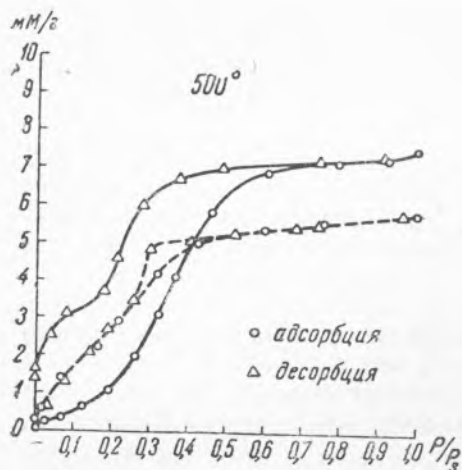


Рис. 3

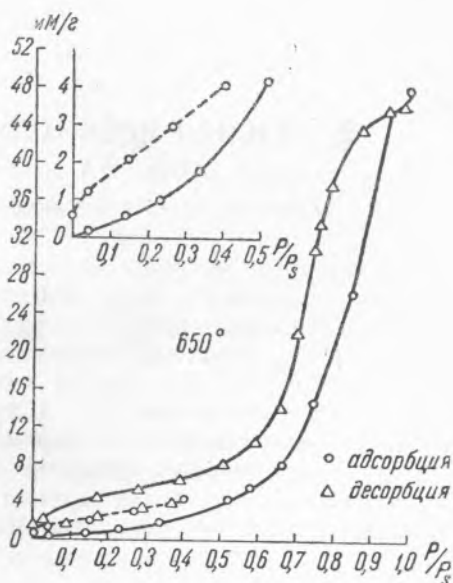


Рис. 4

рис. 2—4 сплошной линией, относящиеся к повторному опыту — пунктиром.

Во всех случаях, когда сорбционному опыту предшествовало прокаливание сорбента, на изотермах наблюдался ярко выраженный необратимый гистерезис (рис. 2, 3 и 4). Это явление было тем более отчетливо выражено, чем выше температура прокаливания. На пористом стекле, которое предварительно не прокаливалось (рис. 1), была получена изотерма с обычным ограниченным гистерезисом. Изотермы повторной сорбции также не давали необратимого гистерезиса.

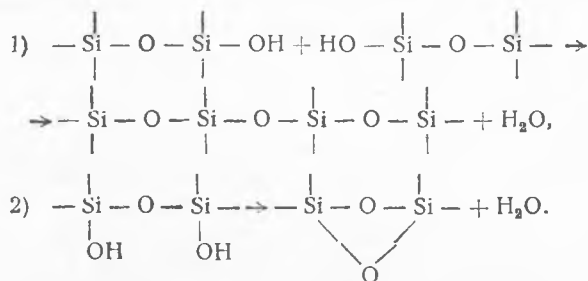
Сравнение изотерм первой адсорбции (рис. 1, 2 и 3) показывает, что прокаливание при 300° приводит к незначительному повышению адсорбционной активности, тогда как дальнейшее повышение температуры прокаливания до 500° вызывает резкое снижение адсорбции при малых p/p_s . При этом существенно изменяется характер самой адсорбционной ветви изотермы. Это явление особенно заметно на изотерме рис. 4. Изотерма первой адсорбции, снятая на силикагеле, прокаленном перед опытом до 650°, оказалась вогнутой при малых p/p_s , тогда как изотерма, снятая на исходном непрокалявшемся образце (не приведена в этой работе), имела обычную для силикагеля выпуклую при малых p/p_s форму. Следует обратить внимание еще на один существенный факт. Изотермы повторной адсорбции на пористом стекле и на силикагеле (рис. 3 и 4) становятся снова выпуклыми

* Последняя десорбционная точка изотерм первой сорбции на прокаленных образцах всегда ложилась выше начала координат, т. е. некоторое количество воды необратимо связывалось с сорбентом и не могло быть откачено при температуре опыта. При снятии повторной изотермы конечное состояние предыдущего опыта принималось за начало отсчета.

в области малых относительных давлений и располагаются значительно выше адсорбционных изотерм первого опыта.

Кажется весьма вероятным, что как явление необратимого гистерезиса, так и наблюдающиеся изменения адсорбционной активности и характера адсорбционной ветви изотермы находятся в связи с изменениями свойств сорбента, происходящими при прокаливании и в процессе самой первичной сорбции. Как известно, прокаливание силикагелей сопровождается выделением воды. Это же явление наблюдается и при прокаливании пористых стекол. Относительно природы этой воды не существует единого мнения.

А. В. Киселев (7) считает, что вода, выделяющаяся из силикагеля при прокаливании, образуется за счет структурных ОН-групп поверхности мицелл кремнекислоты. По Киселеву, это выделение может происходить по следующим двум схемам:



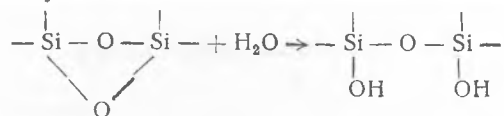
Выделение воды по первой схеме, по существу, представляет процесс спекания, связанный с укрупнением частиц и необратимым сокращением внутренней поверхности пор. Процесс, описываемый второй схемой, не приводит к сокращению поверхности, а лишь к изменению ее состояния и свойств. Эти изменения, очевидно, сводятся к уменьшению числа групп ОН на поверхности и замене их кислородными мостиками. Наличие ОН-групп в пористом стекле и уменьшение их числа при прокаливании убедительно показано Н. Г. Ярославским на основании исследования инфракрасных спектров поглощения.

Объяснение особенностей полученных изотерм представляется возможным, если сделать следующие допущения:

1. Не вся выделяющаяся при прокаливании вода образуется за счет структурных ОН-групп кремнекислоты. При низких температурах выделяется также вода адсорбированная, повидимому, в самых тонких микропорах. Эта вода не удаляется при простой откачке без нагревания.

2. ОН-группы являются особыми местами поверхности, на которых в первую очередь происходит адсорбция молекул воды.

3. Поверхность мицелл кремнекислоты, дегидратированная прокаливанием, частично может снова гидратироваться в процессе первой адсорбции по следующей схеме:



Первые два допущения объясняют изменения адсорбционных свойств пористого стекла и силикагеля при прокаливании. Особенности изотерм рис. 2 становятся понятными, если допустить, что при низких температурах прокалывания пористое стекло выделяет, главным образом, воду, адсорбированную в тончайших порах, и лишь незначительное количество воды за счет ОН-групп поверхности. Это должно привести к некоторому повышению адсорбции при малых p/p_s и

общей сорбционной емкости в первом опыте и, соответственно, к снижению их во втором, что в действительности и наблюдается. Резкое уменьшение адсорбции на образце, прокаленном при 500° (рис. 3), должно быть связано с значительным уменьшением числа ОН-групп на поверхности. Действительно, при повышении температуры прокаливания от 300 до 500° образец потерял 1,1 мМ/г воды, что эквивалентно уменьшению числа ОН-групп на 2,2 мМ/г. По изотермам рис. 2 и 3 адсорбция при $p/p_s = 0,1$ понизилась в этих условиях на 1,95 мМ/г, а при $p/p_s = 0,2$ — на 2,7 мМ/г. Учитывая известную условность оценки адсорбционной активности, нельзя рассчитывать на лучшие совпадения этих цифр.

Третье допущение объясняет наблюдающееся возрастание адсорбционной активности и изменение характера изотермы в случае повторной адсорбции (рис. 3 и 4). Если адсорбционная активность связана с количеством ОН-групп на поверхности, то возрастание адсорбционной активности при повторном опыте свидетельствует об увеличении числа ОН-групп. Последнее, очевидно, может произойти лишь в результате химического взаимодействия воды с дегидратированными поверхностными молекулами кремнезема. Этот процесс должен привести к резкому изменению свойств поверхности, что и находит отражение в изменении характера адсорбционной изотермы*.

Химическое взаимодействие воды с дегидратированными поверхностными молекулами кремнезема является, как нам кажется, основной причиной необратимого гистерезиса изотермы в рассматриваемых случаях, наряду с возможной необратимой адсорбцией молекул воды в тончайших микропорах. Усугубление этого гистерезиса с повышением температуры прокаливания находится в согласии с развитыми выше представлениями.

Следует отметить, что все описанные в литературе случаи необратимого гистерезиса изотерм сорбции воды на жестких адсорбентах (1-5) относятся к гидрофильным адсорбентам (силикагель, титаногель, феррогель, алюмосиликатный катализатор, стекло), предварительно прокалявшимся при 200—550°. Изотермы адсорбции воды на угле не дают необратимого гистерезиса (8).

Это явление не наблюдалось также в тех случаях, когда сорбент не прокаливался (5), при повторной сорбции (1,2) и при выдерживании прокаленных образцов длительное время на воздухе (9), а также в случае адсорбции других веществ (CCl_4 , C_6H_6 , $SiCl_4$, CH_3OH).

Эти данные находятся в хорошем соответствии с данными настоящей работы и указывают на определенную специфичность явления необратимого гистерезиса и на отсутствие связи между упомянутым явлением и наличием загрязнений на поверхности.

Считаю своим приятным долгом выразить глубокую благодарность акад. И. В. Гребенщикову за постоянный интерес к работе и ее поддержку.

Поступило
24 V 1949

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ K. S. Ras, Journ. Phys. Chem., 45, 500 (1941). ² L. H. Cohan, Journ. Am. Chem. Soc., 66, 98 (1944). ³ С. К. Макаров и М. А. Калико, Нефтяное хозяйство, 2, 42 (1947). ⁴ S. S. Kistler, E. A. Fischer and I. R. Freeman, Journ. Am. Chem. Soc., 65, 1909 (1943). ⁵ R. I. Razouk and A. S. Salem, Journ. Phys. and Coll. Chem., 52, 1208 (1948). ⁶ С. Брунауэр, Адсорбция газов и паров, 1948. ⁷ А. В. Киселев, Колл. журн., 2, 17 (1936). ⁸ М. М. Дубинин, Е. Д. Заверина и Л. В. Радужкевич, ЖФХ, 21, 1351 (1947). ⁹ W. O. Milligan and H. N. Rachford, Journ. Phys. and Coll. Chem., 51, 333 (1947).

* Очевидно, прокаливание ведет к понижению теплоты адсорбции воды на силикагле и пористом стекле при малых относительных давлениях.