

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

О. М. ДЖИГИТ, А. В. КИСЕЛЕВ, Н. Н. МИКОС-АВГУЛЬ и  
К. Д. ЩЕРБАКОВА

**ОТРАВЛЕНИЕ И ВОЗРОЖДЕНИЕ ПОВЕРХНОСТИ СИЛИКАГЕЛЯ  
ПРИ АДСОРБЦИИ ПАРОВ**

(Представлено академиком М. М. Дубининым 15 XI 1949)

Измеряя изотермы адсорбции паров метилового спирта и воды на силикагелях, мы замечали, что в начальной области адсорбции десорбционная ветвь расходится с адсорбционной, причем удалить все сорбированное количество спирта или воды без нагревания часто не удается. Нагревание силикагеля во время откачки после адсорбции паров метилового спирта часто приводит к снижению его адсорбционной способности при последующих адсорбционных опытах.

Эти явления были исследованы нами при измерении изотерм адсорбции и дифференциальных теплот адсорбции паров метилового спирта при 20° на однородно тонко-пористом силикагеле А, прокаленном при 450° в течение 12 час. Силикагель этого типа был описан ранее (1). Теплоты адсорбции измерялись в чувствительном калориметре с постоянным теплообменом (2), изотермы адсорбции — методом независимого взвешивания (3). О наступлении равновесия свидетельствовал ровный ход калориметра, который наблюдался в течение 1 часа, а также постоянство давления. В первом впуске  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  равновесие установилось через 1 ч. 20 мин., в последующих впусках это время сокращалось.

Первая серия опытов заключалась в измерении адсорбции и теплот адсорбции от равновесного относительного давления  $p/p_s = 1,2 \cdot 10^{-4}$  до  $p/p_s = 1$  и дальнейшей десорбции до  $p/p_s = 1,3 \cdot 10^{-7}$ . На рис. 1, а представлена полученная зависимость дифференциальных теплот адсорбции от адсорбированного количества, а на рис. 1, б — соответствующая изотерма адсорбции.

Теплоты десорбции совпадали с теплотами адсорбции только в области капиллярной конденсации. Дальнейшее удаление адсорбированного метилового спирта было связано с поглощением больших количеств тепла, по сравнению с теми, которые выделялись при адсорбции (рис. 1, а). В соответствии с этим изотерма десорбции, в особенности в области малых давлений, лежала выше изотермы адсорбции. Для удаления последних адсорбированных количеств метилового спирта мы в течение 48 час. высасывали его активным углем, охлаждаемым жидким азотом при нагревании силикагеля до 65°. Часть метилового спирта (0,5 мМ/г) при этом оставалась связанной.

После первой серии опытов была проведена откачка при медленном повышении температуры до 400° и затем проведена вторая серия опытов (рис. 1, в, г). При адсорбции выделялись значительно меньшие

количества тепла и полученная изотерма легла ниже. Третья серия опытов, проведенная таким же образом, как и вторая, дала еще более сильное снижение изотермы и теплот адсорбции.

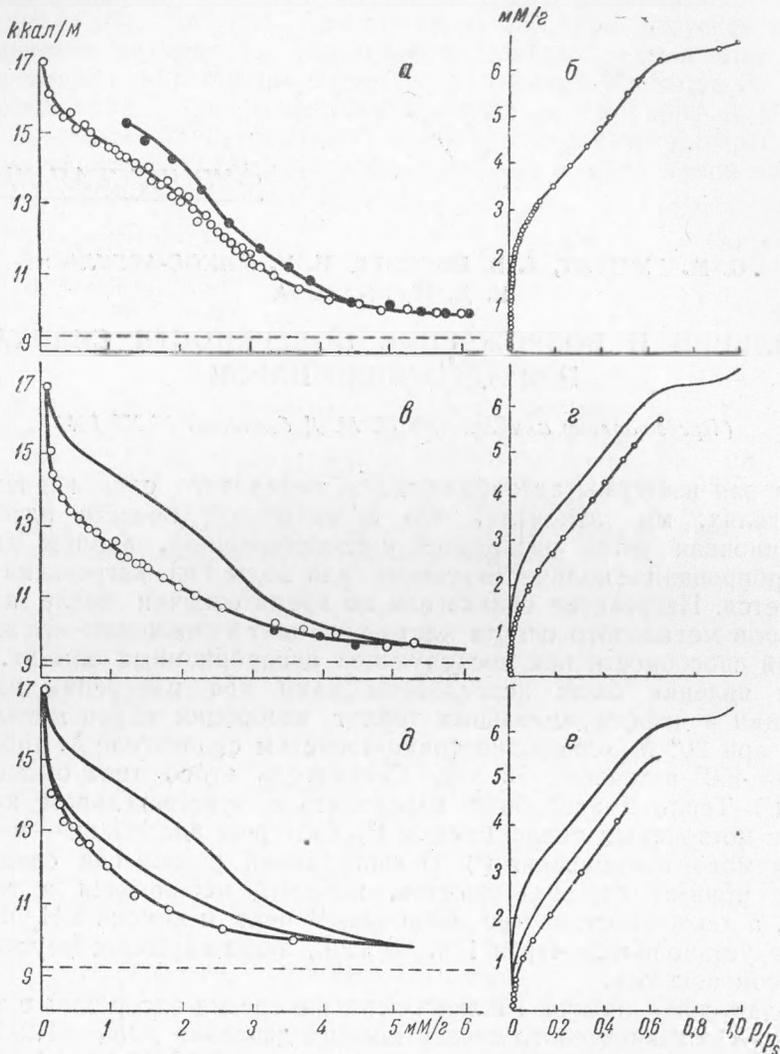


Рис. 1. Отравление поверхности силикагеля А парами метилового спирта. *а, в, д* — три последовательные серии величин дифференциальных теплот адсорбции паров метилового спирта в зависимости от адсорбированного количества; *б, г, е* — изотермы адсорбции паров метилового спирта, соответствующие измерениям дифференциальных теплот адсорбции, указанных на графиках *а, в, д*. В каждой новой серии результаты предыдущей серии обозначены сплошной кривой без экспериментальных точек. Черные точки — десорбция

Силикагель при таких последовательных откачках с прогреванием не спекался; до 400° скелет силикагелей даже третьего структурного типа еще вполне устойчив (1). Повидимому, после насыщения метиловым спиртом происходило отравление поверхности силикагеля. Это отравление могло быть вызвано химической реакцией метилового спирта с поверхностью силикагеля в отсутствие воды. Согласно предложенной одним из авторов в 1936 г. (4, 5) теории строения силикагеля, его поверхность полностью или частично покрыта гидроксильными группами, сохранившимися при конденсации ортокремневой

кислоты во время образования силикагеля, при гидролизе ее хлорангидрида или ортоэфиров в соответствии со схемой I:

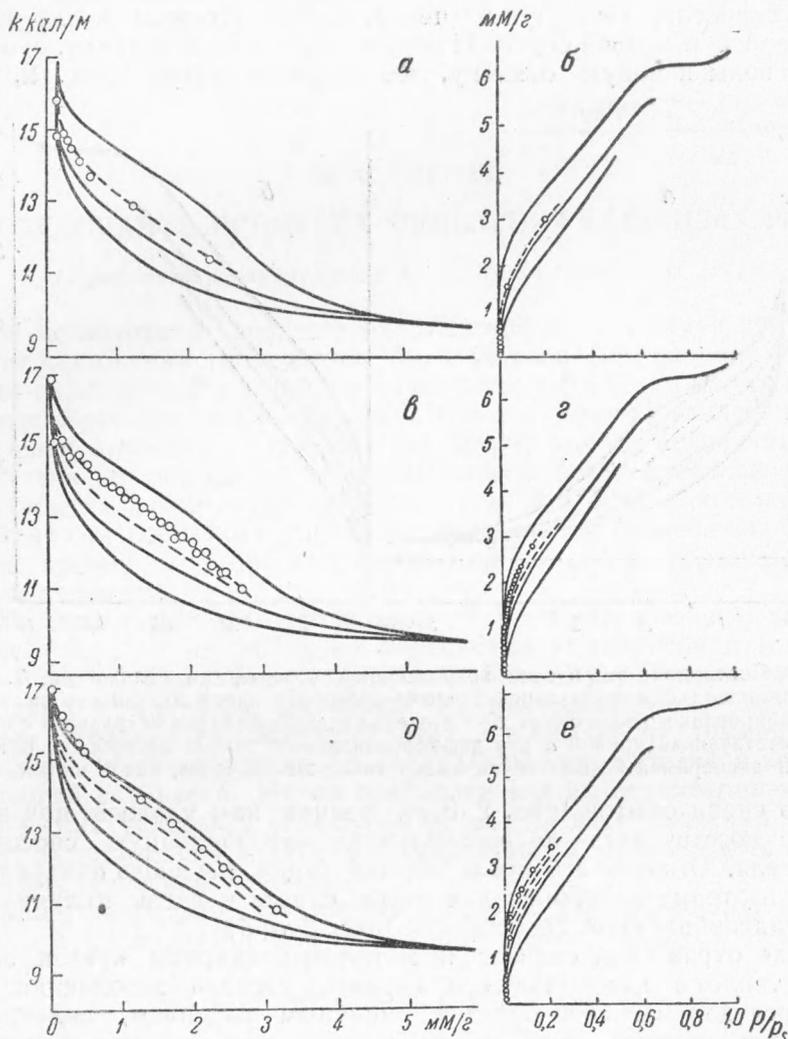
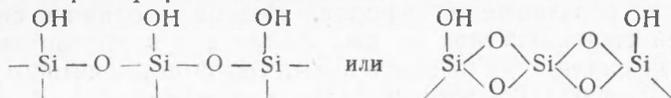
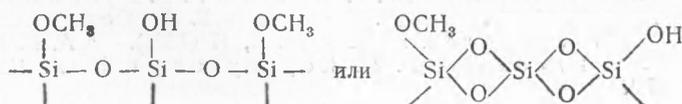


Рис. 2. Возрождение поверхности силикагеля А после отравления метиловым спиртом при последующей обработке парами воды. а, в, д — три последовательные серии. величины дифференциальных теплот адсорбции паров метилового спирта в зависимости от адсорбированного количества; б, г, е — изотермы адсорбции паров метилового спирта, соответствующие измерениям дифференциальных теплот адсорбции, указанных на графиках а, в, д. Сплошными кривыми обозначены три последовательные серии отравления поверхности. В каждой новой серии возрождения кривые предыдущих серий обозначены пунктиром без экспериментальных точек

При отсутствии воды и избытке паров метилового спирта может происходить обратная химическая реакция с постепенным образованием поверхностных эфиров по схеме II:



Если последнее имеет место, то должно быть возможно и постепенное возрождение адсорбционной способности силикагеля путем гидrolитическо о разложения эфиров. Поэтому, откачав силикагель после третьей серии опытов, мы выдержали его в насыщенных парах воды. Откачав силикагель от паров воды, мы провели четвертую серию опытов (рис. 2, а, б). При этом теплота и изотерма адсорбции значительно возросли, достигнув значений, промежуточных между величинами первой и второй серии. Повторяя каждый раз откачку, промывку парами воды и новую откачку, мы провели пятую (рис. 2, в, г) и

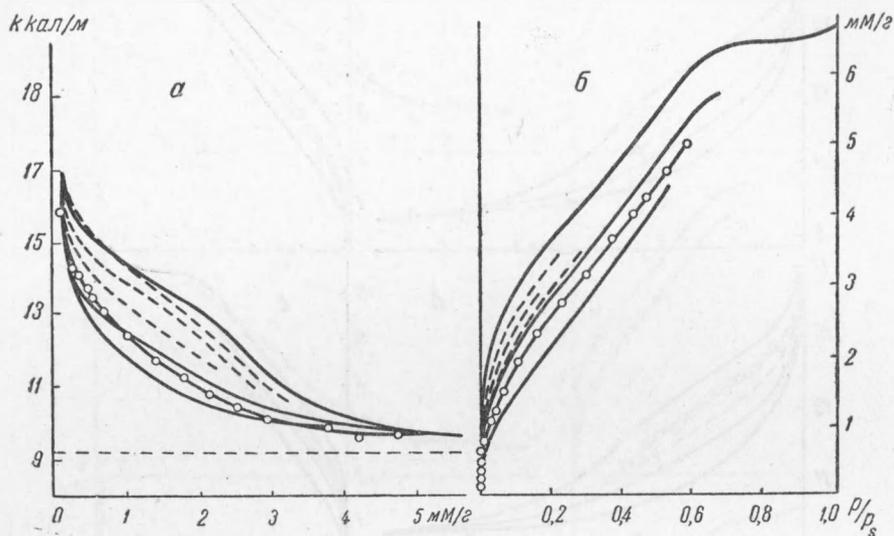


Рис 3. Повторное отравление возрожденной поверхности силикагеля. *а* — зависимость дифференциальной теплоты адсорбции паров метилового спирта от адсорбированного количества; *б* — изотерма адсорбции паров метилового спирта, соответствующая кривой *а* для дифференциальных теплот адсорбции. Кривые без экспериментальных точек имеют такое же значение, как и на рис. 2

шестую серию опытов (рис. 2, д, е), причем нам удалось почти полностью восстановить первоначальную адсорбционную способность силикагеля. Откачав его после шестой серии, мы вновь измерили теплоту и изотерму адсорбции для паров спирта и вновь получили снижение адсорбционной способности (рис. 3, а, б).

После отравления силикагеля метиловым спиртом кривая зависимости теплоты адсорбции его паров от степени заполнения, выражавшаяся для свежего образца линейным падением, падает более круто, что связано, повидимому, с превращением более однородной поверхности силикагеля (схема I) в менее однородную по отношению к парам метилового спирта (схема II).

Авторы выражают благодарность акад. М. М. Дубинину и проф. А. В. Фросту за поддержку этой работы, а также Г. Г. Муттик за помощь при измерениях.

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

Поступило  
28 X 1949

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Г. К. Боресков, М. С. Борисова, В. А. Дзисько, А. В. Киселев, О. А. Лихачева и Т. Н. Мороховец, ДАН, 62, 649 (1948). <sup>2</sup> А. В. Киселев, В. Ф. Киселев, Н. Н. Микос, Г. Г. Муттик, А. Д. Рунов и К. Д. Шербакова, ЖФХ, 23, 577 (1949). <sup>3</sup> Б. П. Беринг и В. В. Серпинский, ДАН, 55, 741, (1947). <sup>4</sup> А. В. Киселев, Колл. журн., 2, 17 (1936). <sup>5</sup> А. В. Киселев, И. А. Вормс, В. В. Киселева, В. Н. Корноухова и Н. А. Штоквнш, ЖФХ, 19, 83 (1945).