

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Н. Н. АВГУЛЬ, О. М. ДЖИГИТ, В. П. ДРЕВИНГ, М. В. ГУРЬЕВ,
А. В. КИСЕЛЕВ и О. А. ЛИХАЧЕВА

**АБСОЛЮТНЫЕ ИЗОТЕРМЫ АДСОРБЦИИ ПАРОВ НА КВАРЦЕ
И СИЛИКАГЕЛЯХ РАЗНОЙ СТРУКТУРЫ**

(Представлено академиком М. М. Дубининым 29 XII 1950)

Сопоставлению результатов исследования адсорбции на разных твердых адсорбентах и их теоретической интерпретации мешает относительный характер получаемых из опыта величин адсорбции. Количество адсорбированного вещества определяется обычно на единицу массы или объема адсорбента, в то время как абсолютной величиной является адсорбция на единицу поверхности. Для определения последней нужно знать величину удельной поверхности. Разделив определяемые из опытов величины адсорбции на величину удельной поверхности адсорбента, можно получить эти абсолютные величины и построить абсолютные изотермы адсорбции. Систематических работ в этом направлении еще нет.

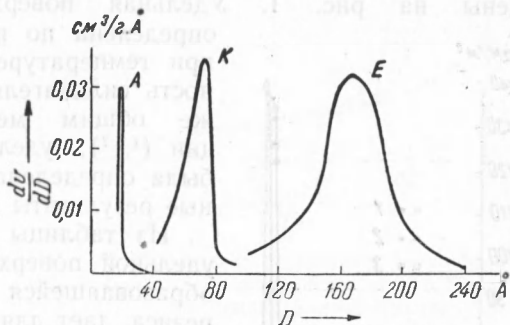


Рис. 1. Кривые распределения объема пор по величинам их эффективных диаметров для силикагелей А, К и Е

Большой интерес в этом отношении представляет сопоставление результатов для адсорбентов одной и той же химической природы, но резко различных по структуре. Сюда относятся, например, адсорбенты, скелет которых состоит из $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, т. е. кварц и силикагели разных структурных типов. В настоящей работе проведено исследование абсолютных изотерм адсорбции для этих адсорбентов.

Как было указано ранее (¹⁻³), надежные определения удельной поверхности разными методами можно провести для адсорбентов первого и второго структурного типа по нашей классификации (^{2,3}), т. е. для непористых и однородно-крупнопористых. В соответствии с этим мы прежде всего выбрали кварц и два образца однородно-крупнопористых силикагелей. Препарат кварца был получен отмучиванием молотого кристаллического кварца. Его исследование под электронным микроскопом показало, что крупинки порошка представляют собой обломки кристаллов неправильной формы. Наиболее крупнопористый силикагель (образец Е) был получен И. Е. Неймарком и описан ранее (⁴); оптимальный диаметр его пор составлял около 200 Å. Другой образец был получен гидролизом SiCl_4 (^{5,6}); оптимальный диаметр его пор составлял около 90 Å. Кривые распределения объема пор по их эффектив-

Таблица 1

Результаты определения удельной поверхности адсорбентов ($\text{м}^2/\text{г}$)

Адсорбирующийся пар	Вычисленная поверхность	Метод расчета	Адсорбенты		
			кварц	силикагель <i>E</i>	силикагель <i>K</i>
Азот при —195,7°	Скелета, <i>s</i>	Брунауэра, Эмметта и Теллера ⁽⁸⁾ , Гаркинса и Юра ⁽⁹⁾	5,7	—	440°
Гептан при 20°	Адсорбционной пленки, образовавшейся к началу гистерезиса, <i>s'</i>	Термодинамический ^(1, 7)	6,6	—	430°
Бензол при 20°			—	330	390°
Бензол при 20°			—	330	—
Метиловый спирт при 19,7°			—	300	—
Вода при 18,2°			—	—	410°
Среднее . .			6,2	320	420

ным диаметрам, вычисленные из десорбционных ветвей изотерм, приведены на рис. 1. Удельная поверхность образца кварца была определена по изотерме адсорбции паров азота при температуре его кипения; удельная поверхность силикагеля K — этим же способом, а также общим методом капиллярной конденсации^(1, 7); удельная поверхность силикагеля E была определена последним методом. Полученные результаты приведены в табл. 1.

Из таблицы видно, что метод определения удельной поверхности адсорбционной пленки s' , образовавшейся на стенках пор к началу гистерезиса, дает для силикагеля K величины, близкие к удельной поверхности скелета s , вычисленной из низкотемпературной адсорбции паров азота; совпадение величин s и s' характерно для адсорбентов второго структурного типа (однородно-крупнопористых).

Приняв указанные в таблице средние величины удельной поверхности, мы построили абсолютные изотермы адсорбции паров метилового спирта, адсорбция которых была исследована для всех этих трех адсорбентов (см. рис. 2). Из рисунка видно, что, несмотря на различие удельных поверхностей, а следовательно, и опытных относительных (на 1 г) величин адсорбции, для кварца и силикагелей почти на два порядка, абсолютные изотермы практически совпадают вплоть до начала гистерезиса. Из рисунка видно также, что не только мономолекулярная, но и полимолекулярная адсорбция во всех трех случаях протекает одинаково, в случае силикагелей сменяясь капиллярной конденсацией; последняя начинается для более тонкопористого силикагеля K на пленке меньшей толщины, чем в случае более крупнопористого силикагеля E .

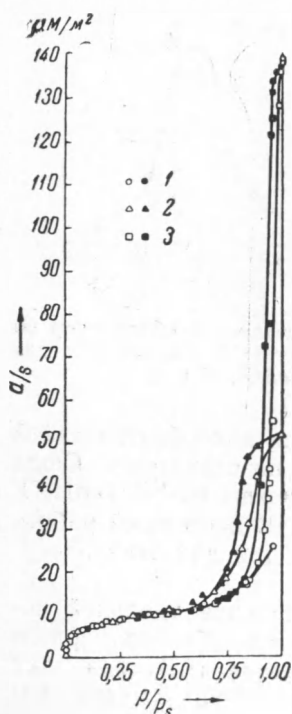


Рис. 2. Абсолютные изотермы адсорбции паров метилового спирта: — на кварце (1) и на крупнопористых силикагелях: K (2) и E (3). Черные точки — десорбция

ля K на пленке меньшей толщины, чем в случае более крупнопористого силикагеля E .

Пальмером ⁽¹⁰⁾ приводилась изотерма адсорбции паров бензола на порошке кварцевого стекла, удельная поверхность которого была определена методом сравнения скоростей растворения. Этот метод дает заниженные результаты. Если совместить изотермы адсорбции паров бензола на этом препарате и на силикагеле *E* (измеренную нами) при каком-либо одном относительном давлении (до 0,7) и оценить отсюда величину удельной поверхности кварцевого стекла, то она получается в 1,75 раза больше, чем рассчитанная Пальмером. Приняв эту величину, мы получили совпадение абсолютных изотерм адсорбции бензола на кварцевом стекле Пальмера и на силикагеле *E* во всей адсорбционной области вплоть до начала гистерезиса (см. рис. 3).

Из рис. 2 и 3 видно, что полимолекулярная адсорбция паров приводит к пленкам, толщина которых не превышает 2—3-молекулярной даже при давлении, равном 0,9 от давления насыщенного пара. Представление о толстых полимолекулярных слоях, образующихся при адсорбции паров ⁽¹¹⁾, нашими результатами не подтверждается.

Интересно было выяснить далее, до какой степени эти выводы распространяются на силикагели третьего структурного типа — однородно-тонкопористые; будет ли в этом случае сказываться влияние стенок пор? Нами был исследован в этом отношении описанный ранее тонкопористый образец *A*, прокаленный при 450° ⁽¹²⁾ *. Изотерма адсорбции паров азота для этого силикагеля хорошо подчиняется уравнениям Брунауэра, Эмметта и Теллера и Гаркинса и Юра, откуда получаются величины *s*, равные 380 и 450 м²/г, соответственно, т. е. в среднем 420 м²/г. Однако неясно, можно ли считать эти методы приложимыми для столь тонкопористого образца ⁽¹⁻³⁾. С целью проверки мы рассчитали абсолютные изотермы адсорбции паров азота, метилового спирта и гептана для этого силикагеля, приняв именно эту величину его удельной поверхности (420 м²/г), и сопоставили их с абсолютными изотермами адсорбции тех же паров кварцем и силикагелями *K* и *E*.

Результаты такого сопоставления приведены на рис. 4 а, б и в. Из рисунка видно, что для азота и метилового спирта изотермы в адсорбционной области практически совпадают, в то время как для гептана они резко расходятся. Это указывает на отсутствие заметного влияния сужения пор на адсорбцию маленьких молекул азота и метилового спирта и на резкое проявление этого влияния на адсорбцию больших молекул углеводородов. Качественно на этот эффект было указано ранее ^(2, 3).

В заключение отметим, что установленные нами абсолютные изотермы адсорбции паров позволяют чрезвычайно просто определять величины удельных поверхностей силикагелей. Для этого достаточно опреде-

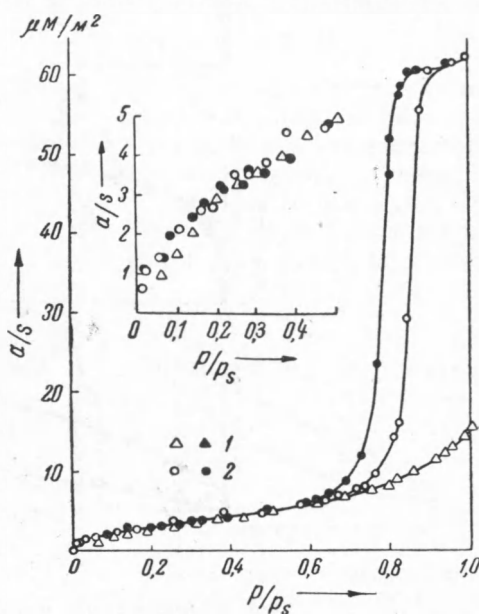


Рис. 3. Абсолютные изотермы адсорбции паров бензола на кварцевом стекле Пальмера (1) и на силикагеле *E* (наши данные, 2). Черные точки — десорбция

* Кривая распределения объема пор по величинам эффективных диаметров для этого образца приведена на рис. 1.

лить адсорбцию паров метилового спирта a хотя бы при одном относительном давлении и умножить ее на соответствующий коэффициент. Например, для $p/p_s = 0,1$ удельная поверхность $s = 145 \cdot a$ м²/г, если a выражена в мм/г.

Авторы выражают благодарность акад. М. М. Дубинину за интерес к работе и ее обсуждение, В. М. Лукьяновичу за исследования адсор-

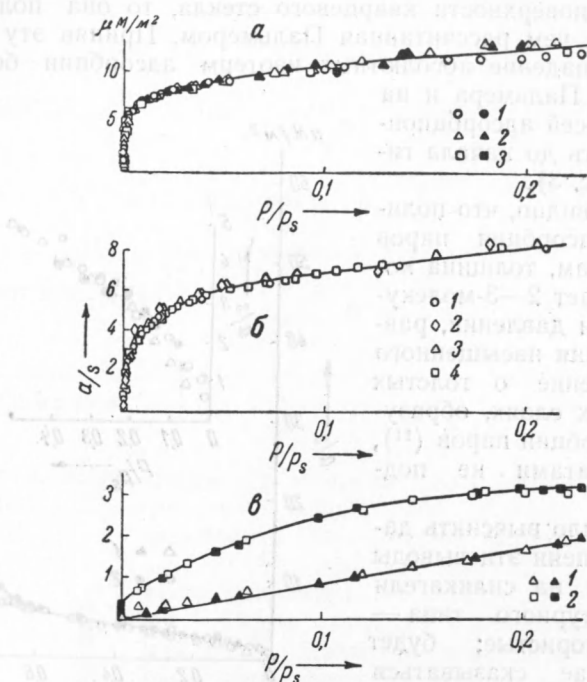


Рис. 4. Абсолютные изотермы адсорбции: a — паров азота на кварце (1), крупнопористом силикагеле K (2) и тонкопористом силикагеле A (3); b — паров метилового спирта на кварце (1), на крупнопористых силикагелях E (2) и K (3) и на тонкопористом силикагеле A (4); v — паров гептана на силикагеле K (1) и на силикагеле A (2). Черные точки — десорбция

бентов под электронным микроскопом и Е. В. Храповой за участие в адсорбционных измерениях.

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

Поступило
22 XII 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. В. Киселев, Усп. хим., 14, 367 (1945). ² А. В. Киселев, ЖФХ, 23, 452 (1949). ³ А. В. Киселев, Вестник Моск. ун-та, № 11, 111 (1949).
- ⁴ Н. Н. Авгуль, О. М. Джигит, Н. М. Камакин, А. В. Киселев, В. М. Лукьянович, И. Е. Неймарк и Р. Ю. Шейнфайн, ДАН, 76, № 6 (1951).
- ⁵ А. В. Киселев, Колл. журн., 2, 17 (1936). ⁶ А. В. Киселев, И. А. Вормс, В. В. Киселева, В. Н. Корноухова и Н. А. Штоквиш, ЖФХ, 19, 83 (1945).
- ⁷ А. В. Киселев, Сборн. работ по физ. химии, изд. АН СССР, 1948, стр. 205.
- ⁸ S. Brunauer, P. Emmett and E. Teller, Journ. Am. Chem. Soc., 60, 306 (1938).
- ⁹ W. D. Harkins and G. Jura, ibid., 66, 1366 (1944). ¹⁰ W. G. Palmer, Proc. Roy. Soc., A, 160, 254 (1937).
- ¹¹ Б. В. Дерягин, В. О. Гольдманский и В. В. Карасев, ДАН, 57, 697 (1947).
- ¹² Г. К. Боресков, М. С. Борисова, В. А. Дзисько, А. В. Киселев, О. А. Лихачева и Т. Н. Мороховец, ДАН, 62, 649 (1948).