

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. П. ДРЕВИНГ, А. В. КИСЕЛЕВ и О. А. ЛИХАЧЕВА

**АБСОЛЮТНЫЕ ИЗОТЕРМЫ АДСОРБЦИИ ПАРОВ АЗОТА
НА СИЛИКАГЕЛЕ, АЛЮМОСИЛИКАГЕЛЕ И СЕРНОКИСЛОМ БАРИИ**

(Представлено академиком М. М. Дубининым 2 XI 1951)

Для кварца и серии силикагелей разных структурных типов нами было показано, что абсолютные изотермы адсорбции (на единицу поверхности) паров азота и метилового спирта практически совпадают во всей охваченной измерениями области первичной адсорбции вплоть до начала капиллярной конденсации (1). Далее было найдено, что абсолютные изотермы первичной адсорбции паров метилового спирта на кварце и силикагелях разной структуры практически совпадают с таковыми для ряда алюмосиликагелей разной структуры (2).

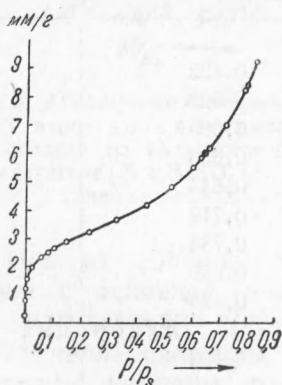


Рис. 1. Изотерма адсорбции паров азота на образце алюмосиликагеля; черная точка — десорбция

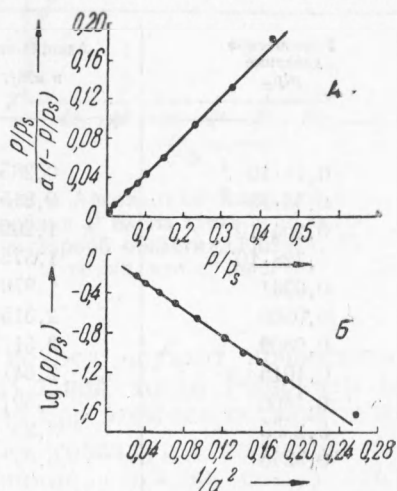


Рис. 2. Изотерма адсорбции паров азота на образце алюмосиликагеля. А — в координатах уравнения Брунауэра, Эммета и Теллера, Б — в координатах уравнения Гаркинса и Юра

В настоящей работе сделано сопоставление абсолютных изотерм адсорбции паров азота при $-195,7^\circ$ на силикагеле и алюмосиликагеле, а также на адсорбенте с ионной решеткой — сернокислом барии.

Изотерма адсорбции паров азота на образце силикагеля второго структурного типа, полученном гидролизом SiCl_4 , была приведена нами в работе (3), а для сернокислого бария (образец BaSO_4 V) — в работе (4). Таким же методом была измерена адсорбция паров азота на одном из образцов однородно-крупнопористого алюмосиликагеля. Результаты приведены в табл. 1 и на рис. 1.

На рис. 2 эта изотерма представлена в координатах уравнения Брунауэра, Эммета и Теллера и в координатах уравнения Гаркинса и

Юра. Вычисление отсюда величины удельной поверхности твердого скелета s дало $240 \text{ м}^2/\text{г}$ в обоих случаях*. Удельная поверхность силикагеля $s = 435 \text{ м}^2/\text{г}$ (3), а препарата BaSO_4 $9,7 \text{ м}^2/\text{г}$ (4). Для получения абсолютных величин адсорбции паров азота Γ (отнесенных к единице поверхности) экспериментальные величины адсорбции a (отнесенные к 1 г) были разделены на эти величины удельной поверхности s .

На рис. 3 приведены абсолютные изотермы адсорбции Γ ($\mu \text{ М}/\text{м}^2$) паров азота на этих трех адсорбентах. Из рисунка видно, что в охваченной измерениями области мономолекулярной адсорбции паров азота абсолютные изотермы для образцов силикагеля и алюмосиликагеля, так же как и в случае адсорбции метилового спирта, практически совпадают. Изотерма адсорбции на серноокислом барии начинается значительно более круто.

В области же полимолекулярной адсорбции (правее точки B) абсолютные изотермы адсорбции паров азота практически совпадают для всех трех адсорбентов (см. рис. 3 и 4). Таким образом, адсорбция паров азота при низкой температуре на силикагеле и алюмосиликагеле, как и в случае первичной адсорбции паров метилового спирта, происходит практически одинаково.

Таблица 1

Изотерма адсорбции паров азота при температуре его кипения на алюмосиликагеле

Равновесное давление p/p_s	Адсорбция a в $\text{мм}^3/\text{г}$	Равновесное давление p/p_s	Адсорбция a в $\text{мм}^3/\text{г}$
$0,14 \cdot 10^{-4}$	0,285	0,432	4,18
$0,54 \cdot 10^{-3}$	0,815	0,523	4,85
$0,204 \cdot 10^{-2}$	1,209	0,600	5,54
$0,728 \cdot 10^{-2}$	1,575	0,630	5,92
0,0241	1,970	0,644	6,12
0,0560	2,345	0,719	7,00
0,0809	2,51	0,783	8,27
0,1015	2,64	0,789	8,48
0,1460	2,89	0,823	9,28
0,2305	3,23	Десорбция	
0,3245	3,66	0,638	5,93

Адсорбционный потенциал поверхности серноокислого бария значительно выше. Однако уже первый слой адсорбированных молекул азота столь сильно экранирует адсорбционное поле, что дальнейшая (полимолекулярная) адсорбция паров азота может зависеть от природы твердой поверхности лишь весьма мало**.

* Величина площади, занятой молекулой азота в плотном мономолекулярном слое ω_0 , принята равной $16,2 \text{ \AA}^2$, коэффициент k в формуле Гаркина и Юра — равным 4,06 (если адсорбция выражена в см^3 газа на 1 г).

** Близкое совпадение абсолютных изотерм адсорбции паров азота в области полимолекулярного заполнения на непористых гидрофильных адсорбентах разной природы было отмечено в работе (5). Полученные нами абсолютные изотермы адсорбции паров азота совпадают с этими изотермами в полимолекулярной области не только для непористых кристаллических порошков BaSO_4 и кварца, но и для изученных образцов силикагелей и алюмосиликагелей. В случае адсорбции паров метилового спирта этот вывод подтверждается измерениями теплот адсорбции (6).

Полученные в первых работах этой серии (¹, ², ⁶) и в настоящей работе результаты показывают плодотворность определения и сопоставления абсолютных изотерм и теплот адсорбции. Такое сопоставление сделано нами в тех случаях, когда были известны величины удельных поверхностей для сравниваемых адсорбентов. Однако сопоставление изотерм возможно сделать и тогда, когда величины s неизвестны. В этих случаях приходится сравнивать не «абсолютные», а «приведенные» изотермы.

Для получения последних одна из экспериментальных изотерм адсорбции a (на 1 г) берется за основу, а сравниваемые изотермы

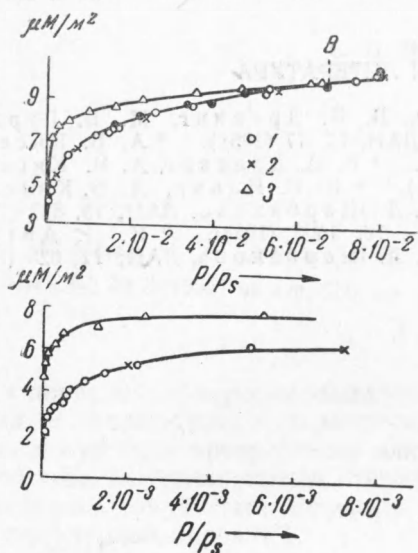


Рис. 3. Абсолютные изотермы адсорбции Γ паров азота в мономолекулярной области на силикагеле (1), алюмосиликагеле (2) и BaSO_4 (3). Черные точки — десорбция

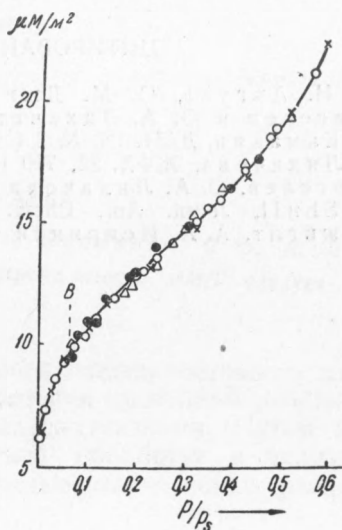


Рис. 4. Абсолютные изотермы адсорбции Γ паров азота в полимолекулярной области. Обозначения те же, что на рис. 3

соответствующим подбором масштаба по оси ординат приводятся к совпадению с основной, в какой-либо одной точке (например при относительном давлении $p/p_s = 0,2$). Если при этом все остальные точки «приведенной» изотермы практически совпадут с основной, т. е. если изотермы аффинны, то адсорбционные свойства сравниваемых поверхностей одинаковы, а коэффициент аффинности равен отношению удельных поверхностей адсорбентов*.

Если же они не совпадут, т. е. изотермы пересекутся, то это будет указывать на различие адсорбционных свойств, которое может быть вызвано либо различием химической природы и состояния поверхности, либо различием структуры адсорбента, либо, наконец, обоими этими факторами вместе.

Полученные абсолютные изотермы позволяют производить простые определения удельной поверхности. В случае адсорбции паров азота, как и в случае адсорбции паров метилового спирта (¹), для определения удельной поверхности силикагелей и алюмосиликагелей достаточ-

* Если при этом основная изотерма уже является абсолютной, то таким путем непосредственно определяется удельная поверхность адсорбента, для которого строится приведенная изотерма, так как в этом случае коэффициент аффинности приведенной изотермы и абсолютной просто равен удельной поверхности этого адсорбента.

но одного измерения адсорбции паров азота a . Например при $p/p_s = 0,1$ $s = 91,3 a$, если a выражена в $мМ/Г$.

Совпадение абсолютных изотерм адсорбции для других непористых гидрофильных адсорбентов в области образования полимолекулярного слоя с той же абсолютной изотермой адсорбции паров азота позволяет таким же образом определить величину s и этих адсорбентов.

Авторы выражают благодарность профессору Б. В. Ильину за содействие этой работе.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
26 X 1951

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. Н. Авгуль, О. М. Джигит, В. П. Древинг, М. В. Гурьев, А. В. Киселев и О. А. Лихачева, ДАН, **77**, 77 (1951). ² А. В. Киселев и Н. М. Камакин, ДАН, **80**, № 3 (1951). ³ В. П. Древинг, А. В. Киселев и О. А. Лихачева, ЖФХ, **22**, 710 (1951). ⁴ Б. В. Ильин, А. В. Киселев, В. Ф. Киселев, О. А. Лихачева и К. Д. Щербакова, ДАН, **75**, 827 (1950). ⁵ С. G. Shull, Journ. Am. Chem. Soc., **70**, 1405 (1948). ⁶ Н. Н. Авгуль, О. М. Джигит, А. А. Исириян и К. Д. Щербакова, ДАН, **77**, 625 (1951).

ПОПРАВКА

В статье В. П. Древинга, А. В. Киселева и О. А. Лихачевой (ДАН, 82, № 2, 1952) на стр. 280, во 2-й строке вместо *мм/Г* следует читать *мм/г*.