

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. П. КАРНАУХОВ, А. В. КИСЕЛЕВ и Е. В. ХРАПОВА

ПРИРОДА АДсорбЦИИ ПАРОВ АЗОТА НА КВАРЦЕ
И СИЛИКАГЕЛЯХ

(Представлено академиком М. М. Дубининым 19 XII 1953)

Сделанный в работах (1-6) переход к абсолютным величинам адсорбции позволил нам приступить к систематическому исследованию зависимости абсолютных величин адсорбции и теплоты адсорбции от природы поверхности адсорбента и от его структуры и, в частности, впервые перебро- сить мост между исследова- ниями адсорбции на не- пористых кристалличес- ких телах и на пористых адсорбентах той же хими- ческой природы, но раз- личных структурных ти- пов (5, 6). Для ряда адсорбентов состава $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ было показано, что переход от кварца к крупнопористым силика- гелям практически не вы- зывает изменений абсо- лютных изотерм адсорб- ции паров метилового спирта и азота. Это объ- яняется тем, что скелет этих адсорбентов постро- ен из кремнекислородных тетраэдров, часть кото- рых, выходящая на по- верхность частиц, несет гидроксильные группы (7-11).

При переходе от круп- нопористых силикагелей к тонкопористым было установлено, что абсолют- ные изотермы адсорбции насыщенных углеводородов, содержащих 7 и 5 атомов углерода в моле- куле, изменяют свою форму, становясь по мере сужения пор более вы- пуклыми, в то время как абсолютные изотермы адсорбции паров мети- лового спирта и азота для изученных тогда силикагелей в охваченном измерениями интервале заполнения поверхности оставались неизменны- ми. Мы ожидали (6), что возмущающее влияние сужения пор на адсорб- ционный потенциал для этих веществ должно стать заметным при еще

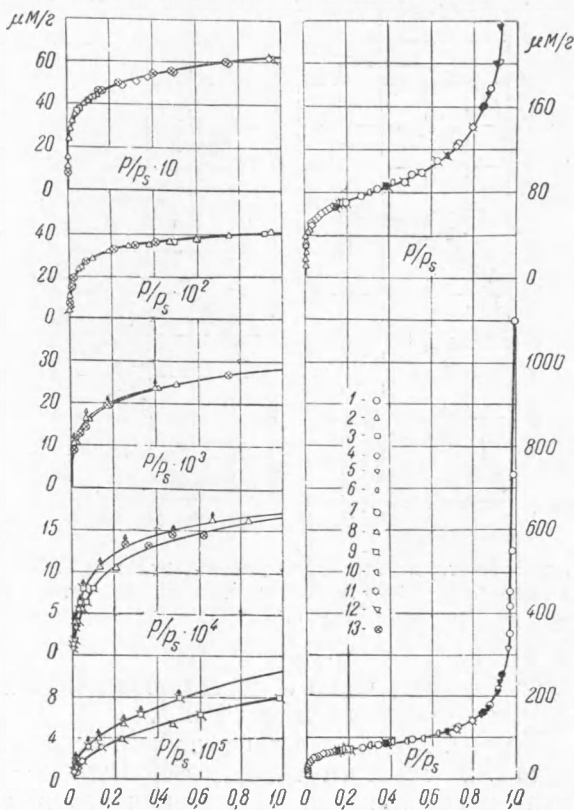


Рис. 1. Изотерма адсорбции паров азота при 77,3° К на кварце. Разными значками обозначены разные серии измерений. Стрелками отмечены точки с поправкой на термомолекулярный эффект (15), крестами — точки, полученные в работе (1). Черные точки — десорбция

меньших размерах пор. Поэтому в настоящей работе были исследованы изотермы адсорбции паров азота на кварце и на двух тонкопористых силикагелях, размер пор одного из которых был еще настолько велик, что возмущающий эффект сужения пор оставался незначительным, а размер пор другого был уже достаточно мал для того, чтобы сделать этот эффект вполне заметным.

Так как ожидаемый возмущающий эффект мог быть весьма небольшим, было необходимо подробно исследовать изотермы адсорбции паров азота, начиная с возможно

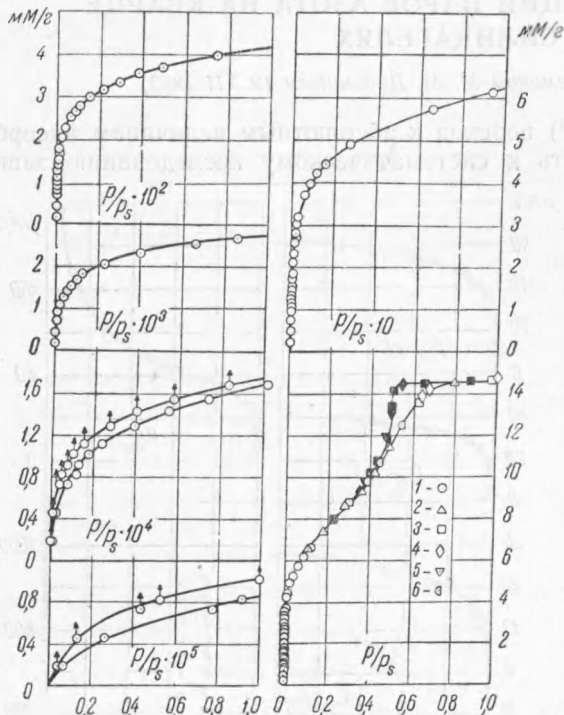


Рис. 2. Изотерма адсорбции паров азота при $77,3^{\circ}\text{K}$ на силикагеле С-340. Обозначения те же, что на рис. 1

малого диаметра пор d составляют для них 38 и 22 Å. Перед опытами образцы откачивались при 280°K .

На рис. 2 и 3 представлены изотермы для силикагелей С-340 и С-337. Из рис. 2 видно, что в порах образца С-340 наряду с адсорбцией происходит и капиллярная конденсация паров азота. Поры образца С-337 заполняются уже в первичном адсорбционном процессе. Все полученные изотермы подчиняются уравнению Брунауэра, Эммета и Теллера (Б. Э. Т.), а две из них и уравнению Гаркинса и Юра (Г. Ю.), что позволило определить удельные поверхности скелета s этих образцов. Структурные характеристики адсорбентов приведены в табл. 1.

На рис. 4 сопоставлены абсолютные изотермы адсорбции σ ($\mu\text{M}/\text{m}^2$) паров азота на этих трех адсорбентах. Сопоставление проведено в областях относительных давлений, изменяющихся на 5 порядков, начиная с величин α , соответствующих покрытию молекулами азота всего 1—3%.

* При этой температуре на силикагеле не остается адсорбированной воды, а гидроксилы его поверхности сохраняются (7, 9, 10). В дальнейшем величина покрытия поверхности этих адсорбентов гидроксильными группами (14) должна быть установлена непосредственно.

Структурные характеристики примененных адсорбентов

Образец	v_{g^*} см ³ /г	s , м ² /г			d , Å*	
		по Б. Э. Т.	по Г. Ю.	средн.	по воде	по азоту
Кварц	—	5,8	6,2	6,0	—	—
Силикагель С-340	0,495	600	555	580	38	38
Силикагель С-337	0,262	527	—	—	22	—

* С поправкой на толщину адсорбированного слоя у максимума кривой распределения.

поверхности. Из рис. 4 видно, что абсолютные изотермы адсорбции паров азота для кварца и силикагеля С-340 совпадают во всех 5 масштабах, соответствующих мономолекулярной области. Изотерма же для еще более тонкопористого образца С-337 заметно более выпукла*. Это свидетельствует о возмущающем влиянии сужения пор, приводящем к усилению адсорбционного потенциала в тонких порах кремнезема не только для углеводородов, но и для азота.

В заключение разберем другие представления. Рассматривая нашу работу (1), М. М. Дубинин (16-18) пришел к выводу, что в случае адсорбции молекул азота индукционная составляющая взаимодействия может существенно превышать дисперсионную составляющую, в результате чего адсорбция азота на силикагеле будет мало отличаться от чисто электростатической адсорбции, для которой, по М. М. Дубинину, характерно отсутствие эффекта повышения адсорбционных потенциалов в тонких порах адсорбента. Автор считает, что, в отличие от азота, для более крупных неполярных молекул гептана определяющую роль играют уже дисперсионные силы.

Однако и электрический (в классическом смысле) потенциал может испытывать возмущающее действие сужения пор (19). В случае силикагеля, внутренняя поверхность пор которого покрыта гидроксилами, такое сужение

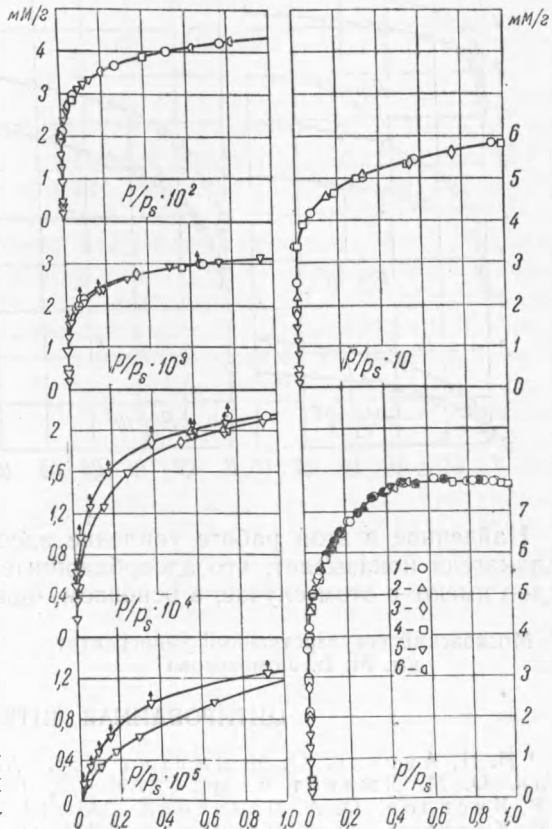


Рис. 3. Изотерма адсорбции паров азота при 77,3° К на силикагеле С-337. Обозначения те же, что на рис. 1

* Возможная неточность определения величины s не влияет на этот вывод, так как из рис. 4 видно, что изотермы для кварца и силикагеля С-337 можно рассматривать приведенными (2) при $p/p_s = 0,3$.

может вызвать ослабление поляризации адсорбирующихся в тонких порах молекул, т. е. уменьшение индукционного потенциала.

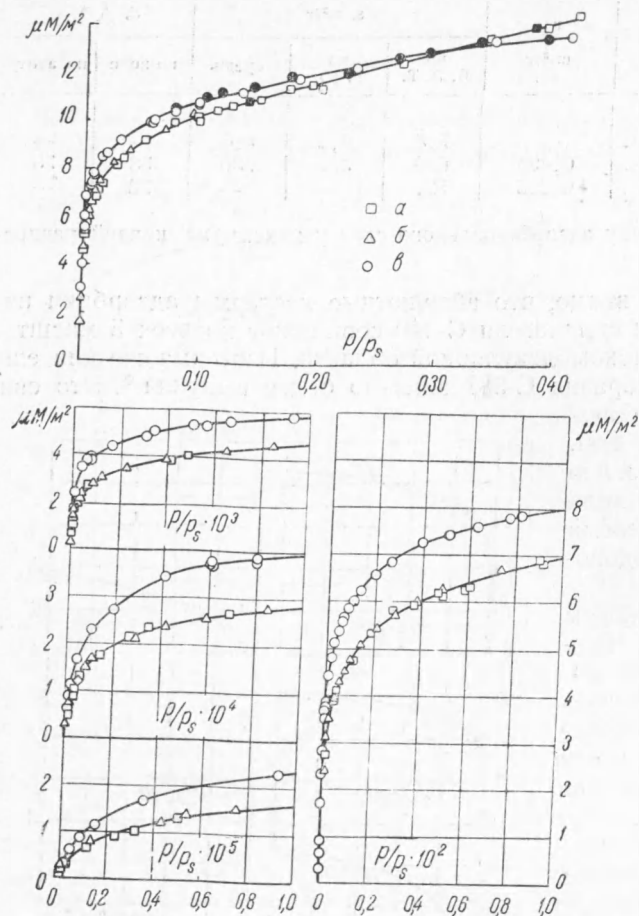


Рис. 4. Абсолютные изотермы адсорбции паров азота при 77,3°K на кварце (а), силикагеле С-340 (б) и силикагеле С-337 (в). Точки нанесены с поправкой на термомолекулярный эффект

Найденное в этой работе усиление адсорбции азота в тонких порах силикагеля показывает, что адсорбционные силы для азота и углеводов имеют в этом случае, в основном, одну и ту же природу.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
22 XI 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. Н. Авгуль, О. М. Джигит и др., ДАН, 77, 77 (1951).
- ² Н. Н. Авгуль, О. М. Джигит и др., ДАН, 77, 625 (1951).
- ³ В. П. Древинг, А. В. Киселев, О. А. Лихачева, ДАН, 82, 277 (1952).
- ⁴ В. П. Древинг, А. В. Киселев, Ю. А. Эльтеков, ДАН, 86, 95 (1952).
- ⁵ А. В. Киселев, Сборн. Исследования в области хроматографии, изд. АН СССР, 1952, стр. 71.
- ⁶ А. В. Киселев, Сборн. Методы исследования высокодисперсных и пористых тел, изд. АН СССР, 1953, стр. 86.
- ⁷ А. В. Киселев, Колл. журн., 2, 17 (1936).
- ⁸ R. C. Saeman, Trans. Farad. Soc., 36, 964 (1940).
- ⁹ Н. Г. Ярославский, А. Н. Теренин, ДАН, 66, 885 (1949).
- ¹⁰ Н. Г. Ярославский, ЖФХ, 24, 68 (1950).
- ¹¹ Л. Н. Курбатов, Г. Г. Неуймин, ДАН, 68, 341 (1949).
- ¹² А. П. Карнаухов, А. В. Киселев и др., ДАН, 92, 361 (1953).
- ¹³ Н. Н. Авгуль, О. М. Джигит и др., ДАН, 76, 855 (1951).
- ¹⁴ А. В. Киселев, К. Г. Красильников, Л. Н. Соболева, ДАН, 94, № 1, 85 (1954).
- ¹⁵ S. Chu Liang, J. Appl. Phys., 22, 148 (1951).
- ¹⁶ М. М. Дубинин, ДАН, 84, 539 (1952).
- ¹⁷ М. М. Дубинин, Усп. хим., 21, 513 (1952).
- ¹⁸ М. М. Дубинин, Докл. на XIII Междунар. конгр. теоретич. и прикл. химии, изд. АН СССР, 1953, стр. 21 и 22.
- ¹⁹ J. H. de Boer, J. F. H. Custers, Zs. phys. Chem., (B), 25, 225 (1934).