

УДК 541.183

ИЗБИРАТЕЛЬНАЯ АДсорбция *o*-, *n*- МОДИФИКАЦИЙ
И РАЗДЕЛЕНИЕ ИЗОТОПОВ ВОДОРОДА

Ю. П. Благой, Б. Н. Зимогляд, Г. Г. Жунь

Экспериментально изучена зависимость изотопного коэффициента разделения смеси n -D₂ с водородом от *o*-, *n*-состава последнего при адсорбции на окиси алюминия (для хроматографии) при 20,4° К. Экспериментальные результаты удовлетворительно согласуются с предсказаниями теории Уайта — Лессеттра, что свидетельствует о возможности использования этой микроскопической квантовой теории для приближенных оценок коэффициентов разделения в ряду *o*-, *n*-модификаций изотопов водорода.

При низкотемпературной адсорбции изотопов водорода в определенных условиях сдвиг энергетических уровней *o*-, *n*-модификаций полем поверхности твердых тел оказывается существенно различным для *o*-, *n*-ветвей энергетического спектра, следствием чего является преимущественная адсорбция отдельных модификаций. Последняя должна приводить к зависимости адсорбционных свойств смеси водорода с дейтерием от их *o*-, *n*-состава.

Экспериментальные исследования в этой области осложняются превращением модификаций, которое может стимулироваться парамагнитными компонентами адсорбционных систем (примесями, дефектами адсорбента) [1—3]. Необходимость учета *o*-, *n*-превращения модификаций приводит к специфичности методики эксперимента.

Ранее нами наблюдалась преимущественная адсорбция *o*-H₂ из водорода и *n*-D₂ из дейтерия на окиси алюминия (для хроматографии) и проведено исследование при 20,4° К эффекта разделения на модификации [4—6]. Настоящая работа предпринята с целью изучения зависимости изотопного адсорбционного коэффициента разделения смеси H₂ — D₂ от их *o*-, *n*-состава на окиси алюминия (для хроматографии) при 20,4° К.

Экспериментальная часть

Методика. Экспериментальная установка описана в [6], основные методические особенности работы приведены ниже.

Газовые смеси для изучения адсорбционного разделения приготавливались из равного числа молей нормального дейтерия, содержание D₂ в котором составляло 99,6 объемн.%, и H₂ с фиксированной концентрацией *n*-H₂. Доля D₂ в смеси определялась по уравнению состояния в вириальной форме с максимальной погрешностью ±0,5%. Растворы *o*-*n*-модификаций водорода готовились смешением *n*-H₂ и *o*-H₂; последний получался на вспомогательной установке конверсией *n*-H₂ при водородных температурах на гидрокиси железа. Относительное содержание *n*-модификации в водороде определялось по разности давлений насыщенных паров *n*-H₂ и водорода искомого *o*-, *n*-состава с точностью ±0,3%.

Адсорбент охлаждался до 20,4° К в атмосфере газовой смеси *n*-D₂ — H₂, предназначенной для разделения. Далее осуществлялся динамический режим адсорбции, для чего газ с исходными соотношениями изотопов и модификаций пропусклся через адсорбент, при этом давление на входе в адсорбер поддерживалось 50, а на выходе

~ 30 мм рт. ст.*; минутный расход составлял ~ 0,4 л. За 10–20 мин. процентное содержание D₂ в адсорбате x_a возрастало до значения, соответствующего адсорбционному равновесию, после чего проводилась форсированная десорбция, во время которой смесь дейтерия с водородом по капилляру диаметром 0,50 мм переконденсировалась в камеру анализатора. Последний представлял собой медный блок с двумя камерами; одна из них заполнялась анализируемой смесью, другая — нормальным водородом, по давлению насыщенных паров которого с точностью ± 0,01° К измерялась температура в криостате.

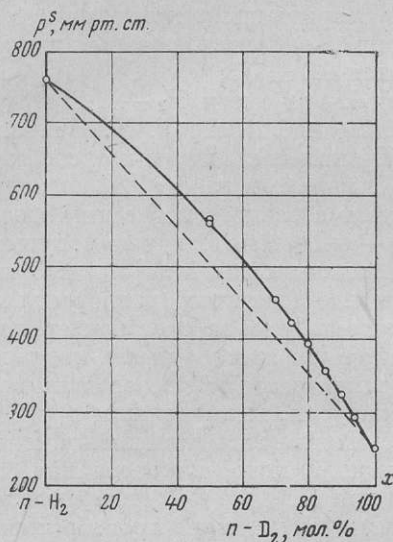


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость давления насыщенных паров в системе $n\text{-H}_2 - n\text{-D}_2$ от молярной концентрации D₂ в жидкой фазе при 20,3° К

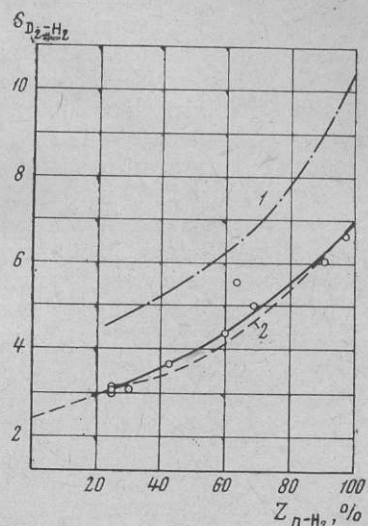


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость изотопного адсорбционного коэффициента разделения при 20,4° К в системе $n\text{-D}_2 - \text{H}_2$ от мольной доли $n\text{-H}_2$ (в %) в водородной газовой фазе: 1 — расчетная зависимость при $(ab)^2 = 0,25$, $D = 2,5$ ккал/моль; 2 — то же в предположении $S_{n\text{-D}_2 - n\text{-H}_2} = 3,1$

Концентрация D₂ в растворе (x, мол.%) после десорбции определялась по давлению насыщенных паров смеси $n\text{-H}_2 - n\text{-D}_2$ (p^s). Фазовое равновесие жидкость — пар в системе $n\text{-H}_2 - n\text{-D}_2$ изучалось в [7], однако результаты этого исследования относятся к температурам более высоким, чем в наших экспериментах. Поэтому нами были проведены дополнительные исследования зависимости p^s от x. Результаты, полученные при 20,30 ± 0,02° К, приведены на рис. 1. Эти данные были использованы при анализе, причем было учтено то обстоятельство, что соотношения o-n-модификаций в растворах, получавшихся после конденсации всего десорбированного с окиси алюминия газа, отличались от «нормальных». Точность анализа на содержание дейтерия составляет ± 0,5%. Коэффициент изотопного разделения при адсорбции определяется соотношением

$$S_{D_2-H_2} = R_{\text{адс.}} / R_{\text{газ.}}, \quad (1)$$

где $R_{\text{адс.}} = x_a / (1 - x_a)$, $R_{\text{газ.}} = y / (1 - y)$, x, y — мольные доли D₂, соответственно, в адсорбате и в равновесной с ним газовой фазе. Аналогичным образом определяются адсорбционные коэффициенты разделения на o-, n-модификации водорода $S_{o, n}^{H_2}$ и дейтерия $S_{o, n}^{D_2}$, которые использовались для установления o-n-состава адсорбата. Абсолютная погрешность при определении изотопного коэффициента разделения составляла ± 0,2 ÷ ± 0,3.

Данные измерений при 20,4° К представлены на рис. 2 (сплошная линия) в виде зависимости изотопного коэффициента разделения при адсорбции $S_{D_2-H_2}$ от процентного содержания $n\text{-H}_2$ в исходной газовой смеси (z) относительно общего числа молей водорода.

* Степень заполнения поверхности была несколько меньше 1.

Обсуждение результатов

Из рис. 2 видно, что имеет место избирательная адсорбция дейтерия с сильной зависимостью изотопного коэффициента разделения от соотношения *o-n*-модификаций водорода. Для адсорбции из смеси нормального водорода (25% *n*-H₂) и нормального дейтерия (33,33% *n*-D₂) $S_{D_2-H_2}$ составляет $3,1 \pm 0,2$, что близко к коэффициенту однократного изотопного разделения при ректификации водорода. Возрастание z приводит к быстрому увеличению изотопного коэффициента разделения, который для раствора, содержащего только *n*-водород, равен $7,0 \pm 0,3$.

Явление преимущественной адсорбции D₂ из смеси H₂ — D₂ на окиси алюминия (для хроматографии) ранее было наблюдеено Г. М. Панченковым, А. М. Толмачевым, Т. В. Зотовой [8] при исследовании адсорбционного равновесия в этой системе при 78° К. Однако в работе [8] считалось, что мольные доли *n*-H₂ и *o*-D₂ в адсорбате и в равновесной с ним газовой фазе те же, что и в исходной смеси *n*-D₂ — *n*-H₂. Аналогичные допущения делались и в работах [9, 10], причем здесь, как и ранее в [8], авторы не учитывали изменения при установлении адсорбционного равновесия *o-n*-состава в обеих фазах адсорбционной системы, как за счет конверсии на адсорбенте, так и вследствие преимущественной адсорбции *o-n*-модификаций [11]. Последнее относится к экспериментальным исследованиям адсорбции H₂ и D₂ при водородных температурах, выполненным в работах [12—14]. В [12] водород и дейтерий рассматриваются как однокомпонентные системы, а в работах [13, 14] хотя и наблюдается, что адсорбция больше, когда используются *n*-H₂ и *n*-D₂, чем для *e*-H₂ и *e*-D₂, экспериментальные неточности, связанные с последующим фактическим пренебрежением явления преимущественной адсорбции модификаций, существенно ограничивают ценность работ в отношении смесей *o-n*-модификаций.

То обстоятельство, что изотопные коэффициенты разделения при адсорбции зависят от *o-n*-состава, согласуется также с результатами работ [15, 16], выполненных двумя различными методами: адсорбционно-десорбционным [15] и хроматографическим [16].

Вопрос о разделении D₂ и H₂ ранее рассмотрен в рамках общей теории эффектов избирательной адсорбции *o-n*-модификаций и изотопов водорода [17—19]. В случае, когда имеет место избирательная адсорбция *o*-водорода и *n*-дейтерия, зависимость изотопных коэффициентов от относительных концентраций очевидна из качественных соображений, количественные же соотношения, учитывающие микроскопические механизмы, содержатся в работах [17, 18].

Для произвольного *o-n*-состава между коэффициентами разделения на модификации и изотопы должно выполняться соотношение [17]

$$S_{D_2-H_2} = S_{o-D_2-n-H_2} \frac{(R_{o,n}^{H_2} + 1)(S_{n,o}^{D_2} R_{n,o}^{D_2} + 1)}{(R_{n,o}^{D_2} + 1)(S_{o,n}^{H_2} R_{o,n}^{H_2} + 1)}, \quad (2)$$

где $R_{o,n}^{H_2}$ и $R_{n,o}^{D_2}$ — отношения мольных долей *o*-H₂ и *n*-D₂, соответственно, к *n*-H₂ и *o*-D₂ в газовой фазе, а $S_{o-D_2-n-H_2}$ может быть получено по выражению

$$S_{o-D_2-n-H_2} = \left(\frac{m_{H_2}}{m_{D_2}} \right)^{1/2} \left(\frac{Q_{o-D_2}}{Q_{n-H_2}} \right)_{\text{адс.}} \left(\frac{Q_{n-H_2}}{Q_{o-D_2}} \right)_{\text{газ.}}, \quad (3)$$

в котором m — масса, а Q — статистические суммы *o*-дейтерия и *n*-водорода соответственно на поверхности твердого тела и в газовой фазе.

Для случая разделения на окиси алюминия (для хроматографии) при 20,4° К, где $S_{o,n}^{H_2} = 2,7 \pm 0,1$, а $S_{n,o}^{D_2} = 1,9 \pm 0,1$ [6] из выражения (3) следует:

$$S_{n-D_2-H_2} = S_{n-D_2-n-H_2} \frac{9,1 \pm 0,3}{10,8 - 6,8z}, \quad (4)$$

где z — мольная доля n -модификации в водороде газовой фазы над равновесным адсорбентом, а $S_{n-D_2-n-H_2}$ — изотопный коэффициент разделения смеси нормального дейтерия с водородом состава z . По выражению (4), с использованием полученного значения $S_{n-D_2-n-H_2} = 3,1$ рассчитана зависимость $S_{n-D_2-n-H_2}$ от z , которая представлена на графике рис. 2 штриховой линией. Экспериментальная и расчетная кривые согласуются более, чем удовлетворительно, поскольку расхождение между ними лежит в пределах точности эксперимента, при этом хорошо выполняется следующее из (2) предсказание теории

$$\frac{S_{n-D_2-n-H_2}}{S_{n-D_2-n-H_2}} = \frac{3S_{o,n}^{H_2} + 1}{4}. \quad (5)$$

Некоторое отличие обсуждаемых зависимостей в области средних значений z , возможно, связано с погрешностями учета o - n -конверсии модификаций на поверхности окиси алюминия.

Проведем сопоставление полученных данных при исследовании избирательной адсорбции o - n -модификаций и стабильных изотопов водорода на окиси алюминия (для хроматографии) при 20,4° К с предсказаниями микроскопической квантовой теории этих явлений [17, 18]. Как было показано в [6], экспериментальное значение $S_{n,o}^{D_2} = 1,9$ достигается при $y = 0,25$, $D = 2,5$ ккал/моль, где $y = (ab)^2$, а a и D — параметры функции типа Морзе, которая использована в работах [17, 18] для аппроксимации потенциала взаимодействия адсорбированных молекул с полем поверхности твердого тела, b — половина межядерного расстояния в молекулах H_2 и D_2 . В теории предполагается, что параметры a , D и b тождественны для всех изотопных молекул водорода, взаимодействующих с одной и той же однородной поверхностью. В таком приближении в соответствии с [6] $S_{o,n}^{H_2}$ составляет 2,6, что хорошо согласуется с экспериментальной величиной $2,7 \pm 0,1$. Однако вычисления изотопных коэффициентов разделения по потенциалу типа Морзе с параметрами взаимодействия a и D , полученными из значений коэффициентов разделения на o - n -модификации, приводят к некоторому расхождению с результатами экспериментов. При ранее использованных значениях a и D в соответствии с [17] $S_{o-D_2-n-H_2}$ составляет ~ 8 . Легко показать, воспользовавшись выражением (2), что такое значение $S_{o-D_2-n-H_2}$ дает зависимость $S_{n-D_2-n-H_2}$ от z , приведенную на рис. 2 штрих-пунктирной линией, для которой $S_{n-D_2-n-H_2} = 4,6$, а $S_{n-D_2-n-H_2}$ составляет 10,4. Вычисленные так изотопные коэффициенты разделения превосходят соответствующие экспериментальные значения в среднем на 50%. Однако, если определить a и D не по коэффициентам разделения на модификации, а через экспериментальное значение изотопного коэффициента разделения $S_{n-D_2-n-H_2} = 7$, то оказывается: $y = 0,25$, $D = 1,94$, что в рамках теории [17] дает $S_{o,n}^{H_2} = 2,2$, $S_{n,o}^{D_2} = 1,7$. Последнее значение хорошо согласуется с экспериментальным результатом $1,9 \pm 0,1$. Возникшая ситуация, по-видимому, является следствием приближенного характера микроскопической теории, а также погрешностей экспериментальных данных, которые использованы при расчетах.

Ранее высказывалось предположение [14, 15], что разделение изотопов водорода при низкотемпературной адсорбции является следствием различия энергий их нулевых колебаний относительно поверхности твердого тела, на котором они адсорбированы. Экспериментальные данные настоящей работы, а также результаты сопоставлений их с теорией, свидетельствуют и о существенном вкладе в коэффициенты разделения эффектов, обусловленных взаимодействием поля адсорбента с вращательными степенями свободы двухатомных молекул, состоящих из изотопов водорода.

Рассчитанные величины изотопных коэффициентов разделения находятся в удовлетворительном согласии с опытными величинами, что свидетельствует о том, что эффекты избирательной адсорбции изотопов водорода

да, так же, как и их *o*-, *n*-модификаций [6], являются квантовыми явлениями в том смысле, что поведение систем, состоящих из *o*-, *n*-модифицированных изотопов водорода, при низких температурах не может быть понятно с точки зрения классической механики.

Физико-технический институт
низких температур
Академии наук УССР
Харьков

Поступила
19.V.1967

ЛИТЕРАТУРА

1. E. Wigner, Z. Phys. Chem., **B23**, 28, 1933.
2. I. T. Kummer, J. Phys. Chem., **66**, 1715, 1962.
3. A. J. Leffler, J. Chem. Phys., **43**, 4410, 1965.
4. Б. Н. Зимогляд, Ю. П. Благой, Г. Г. Жунь, Ж. физ. химии, **40**, 2871, 1966.
5. Ю. П. Благой, Б. Н. Зимогляд, Г. Г. Жунь, Ж. физ. химии, **41**, 205, 1967.
6. Ю. П. Благой, Б. Н. Зимогляд, Г. Г. Жунь, Докл. АН СССР, **181**, 630, 1968.
7. R. V. Newman, L. C. Jackson, Trans. Faraday Soc., **54**, 1451, 1958.
8. Г. М. Панченков, А. М. Толмачев, Т. В. Зотова, Ж. физ. химии, **38**, 1361, 1964.
9. В. С. Парбузин, Г. М. Панченков, Б. Х. Рахмуков, Г. В. Сандул, Ж. физ. химии, **41**, 193, 1967.
10. В. С. Парбузин, Г. М. Панченков, Докл. АН СССР, **164**, 856, 1965.
11. P. L. Gaut, K. Yang, Science, **129**, 1548, 1959.
12. W. van Dingenen, A. van Itterbeek, Physica, **6**, 49, 1939.
13. A. van Itterbeek, R. Helleman, W. van Dael, Physica, **30**, 324, 1964.
14. A. van Itterbeek, R. Helleman, W. van Dael, Physica, **31**, 709, 1965.
15. D. White, W. J. Haubach, J. Chem. Phys., **30**, 1368, 1959.
16. W. J. Haubach, D. White, J. Phys. et physico-chem. biol., **60**, 97, 1963.
17. D. White, E. N. Lassetre, J. Chem. Phys., **32**, 72, 1960.
18. A. Katorski, D. White, J. Chem. Phys., **40**, 3183, 1964.
19. J. King, Jr., S. W. Benson, J. Chem. Phys., **44**, 1007, 1966.