

Ю. П. БЛАГОЙ, Б. Н. ЗИМОГЛЯД, Г. Г. ЖУНЬ

О НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ИЗБИРАТЕЛЬНОЙ АДсорБЦИИ ОРТО-ПАРА-МОДИФИКАЦИЙ H_2 И D_2

(Представлено академиком М. М. Дубининым 14 II 1968)

В настоящей работе сообщается о наблюдении эффекта избирательной адсорбции парадейтерия ($n-D_2$) из нормального дейтерия ($n-D_2$) на окиси алюминия (для хроматографии), и приводятся результаты его экспериментального исследования при $20,4^\circ K$, которые сопоставляются с опытными данными для H_2 и D_2 (1, 2-6) и предсказаниями теории (7, 8).

Исследование адсорбции проводилось в динамическом режиме на установке, описанной ранее (6). Исходная газовая смесь $o-n$ -модификаций дейтерия нормального состава непрерывно проходила через адсорбент до достижения адсорбционного равновесия, после чего путем нагрева осуществлялась форсированная десорбция газа. Обработка адсорбента описана в (6). Объемная доля D_2 в исходном газе составляла 99,6%.

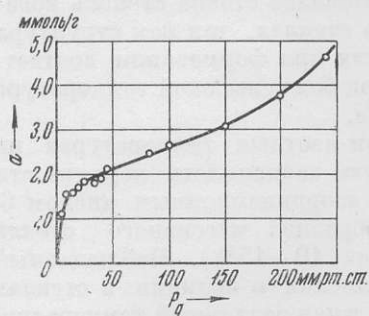


Рис. 1. Изотерма адсорбции D_2 на окиси алюминия при $20,4^\circ K$

Относительное содержание $o-n$ -модификаций в адсорбате определялось после полной десорбции по разности давлений насыщенных паров $n-D_2$ и дейтерия искомого состава с точностью $\pm 1\%$. Зависимость давлений насыщенных паров (P_s) от доли $n-D_2$ в жидком дейтерии при разных температурах определялись по значениям P_s (9) для $n-D_2$ и для смеси с $o-n$ -составом, равновесным при $20,4^\circ K$.

Были проведены параллельные измерения изотермы адсорбции $n-D_2$ и зависимости процентного содержания $n-D_2$ в адсорбате (x) от среднего давления в процессе динамической адсорбции (P_d). Результаты приведены на рис. 1, 2. Как видно из рис. 1, полученная зависимость представляет собой типичную изотерму типа II по классификации (10). Из его графической обработки (10), а также из оценок по методу БЭТ следует, что заполнение монослоя ($\theta = 1$) достигается при $P_d \sim 25$ мм рт. ст. Из рис. 2 видно, что адсорбция характеризуется обогащением адсорбата $n-D_2$. В области давлений, соответствующих мономолекулярной адсорбции, $x \approx 49\%$ (в исходной газовой смеси содержится 33,33% $n-D_2$). С переходом к полимолекулярной адсорбции доля $n-D_2$ в адсорбате монотонно падает, причем экспериментальная зависимость x от P_d в пределах точности опыта совпадает с расчетной кривой (штриховая линия), которая получена из изотермы рис. 1 и значения обогащения при $\theta = 1$ в предположении, что в области полимолекулярного заполнения вероятности адсорбции модификаций равны. Тем самым получено экспериментальное подтверждение ранее лишь постулируемого для однородных плоских поверхностей положения, что избирательная адсорбция $o-n$ -модификаций имеет место в основном при заполнении монослоя.

Для вычисления коэффициента разделения при адсорбции, который определяется соотношением

$$s_{no}^{D_2} = R_{ад} / R_{газ}, \quad (1)$$

где $R_{ад} = \frac{x}{1-x}$, $R_{газ} = \frac{y}{1-y}$, x, y — доли n - D_2 в адсорбате и в равновесной с ним газовой фазе, нужно знать y . В состоянии динамического равновесия уменьшение содержания n - D_2 в газовой фазе может быть обусловлено лишь o - n -конверсией дейтерия на поверхности твердого тела. В соответствии с (11-13)

$$K_{no}^{D_2} \approx K_{on}^{H_2} \left(\frac{\mu_D}{\mu_H} \right)^2, \quad (2)$$

где $K_{no}^{D_2}$ и $K_{on}^{H_2}$ — скорости o - n -переходов в дейтерии и водороде, μ_H и μ_D — магнитные моменты протона и дейтрона. Поскольку $K_{on}^{H_2}$ составляет $0,5\%$ мин^{-1} (5), в соответствии с (2) $K_{no}^{D_2} \approx 0,05\%$ мин^{-1} . Оценки показывают, что при такой скорости o - n -конверсии, в пределах точности эксперимента, изменением o - n -состава дейтерия в газовой фазе можно пренебречь и считать, что в равновесии $y = 0,333$. С учетом этого вычислен интегральный коэффициент разделения дейтерия на o - n -модификации (1) для температуры $20,4^\circ \text{K}$. Оказалось, что в области мономолекулярной адсорбции $s_{no}^{D_2} = 1,9 \pm 0,1$.

Перед сопоставлением экспериментальных результатов с предсказаниями теории избирательной низкотемпературной адсорбции o - n - и изотопических модификаций водорода (7, 8) следует отметить некоторые особенности теории. Предполагается (7, 8), что поверхность твердого тела плоская и энергетически однородная. Молекула водорода (или D_2) аппроксимируется моделью жесткого ротатора, который в адсорбированном состоянии заторможен полем поверхности твердого тела, а в газовой или жидкой фазе, сосуществующей с адсорбатом, свободен.

Для потенциала $H_2(D_2)$ — адсорбент используется приближение

$$V(z, \theta) = V_0(z) + C\eta^2, \quad (3)$$

где $\eta = \cos^2 \theta$; θ — телесный угол между осью $H_2(D_2)$, проходящей через оба ядра, и нормалью к поверхности адсорбента; $V_0(z)$ — часть потенциала, зависящего лишь от расстояния центра масс $H_2(D_2)$ до адсорбента; C — константа, интерпретированная как вращательный барьер молекулы в поле адсорбента.

При выборе потенциала в форме (3) переменные в уравнении Шредингера разделяются, что позволяет выразить энергию вращательных уровней ротатора на поверхности (E_m^l) через C . При низких температурах, когда заполняются только самые нижние вращательные уровни спектра o - n -модификаций, для температурной зависимости коэффициентов разделения получается выражение:

$$s = \frac{2}{3} \exp \left(\frac{\hbar^2}{kIT} - \frac{E_1^1 - E_0^0}{kT} \right) + \frac{1}{3} \left(\frac{\hbar^2}{kIT} - \frac{E_0^1 E_0^0}{kT} \right), \quad (4)$$

где E_1^1, E_0^1, E_0^0 — вращательные уровни $H_2(D_2)$ в адсорбате, определяемые параметром C и квантовыми числами l и m ; I — момент инерции $H_2(D_2)$.

Для температуры $20,4^\circ \text{K}$ зависимости s от C для $H_2(D_2)$ уже рассчитаны (7, 14). Воспользовавшись ими, по экспериментальному значению коэффициента разделения для одного изотопы, можно найти вращательный

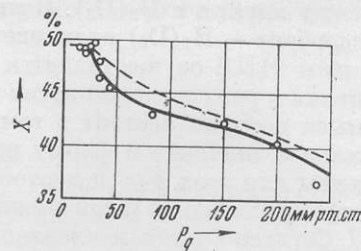


Рис. 2. Зависимость относительного содержания n - D_2 в адсорбированном при $20,4^\circ \text{K}$ дейтерии от давления газовой фазы

барьер C , а затем в предположении равенства барьеров для обоих изотопов рассчитать теоретически ожидаемую величину для коэффициента разделения другой изотопной молекулы. Оказалось, что экспериментальному результату $s_{no}^{D_2} = 1,9$ соответствует $C \approx 0,7$ ккал/моль, что в рамках этого варианта теории обуславливает для коэффициента разделения водорода на o - n -модификации ($s_{on}^{H_2}$) на окиси алюминия (для хроматографии) величину $2,7$ (7), которая совпадает с экспериментальным значением $2,7 \pm 0,1$ (6).

В работах (7, 8) развита теория с учетом конечного значения расстояния между ядрами в $H_2(D_2)$. Основные допущения следующие: 1) потенциал адсорбент — $H_2(D_2)$ аддитивен по атомам $H(D)$; 2) взаимодействие адсорбент — $H(D)$ осуществляется по потенциалу типа Морзе, в котором attractive и repulsive ветви экспоненты с параметрами D и γ , физический смысл которых состоит в том, что они определяют соответственно минимальное значение и форму потенциала; 3) значения γ и D тождественно равны для всех o - n - и изотопических модификаций водорода, взаимодействующих с одной и той же однородной поверхностью.

Согласно данным численного интегрирования (7), экспериментальному результату $s_{no}^{D_2} = 1,9 \pm 0,1$ соответствуют значения параметров: $D = 2,5$ ккал, $\gamma = 0,25$. При таких параметрах взаимодействия теория (7) предсказывает $s_{on}^{H_2} = 2,6$, что также хорошо согласуется с экспериментально наблюдаемой величиной $2,7 \pm 0,1$.

По этим параметрам взаимодействия поверхности с адсорбатом определены нижние вращательно-колебательные уровни адсорбированных H_2 и D_2 $E_T \binom{l}{m}$:

$$\begin{aligned} \text{для } H_2 \quad E_T \binom{l=0}{m=0} &= 0, & E_T \binom{l=1}{m=1} &= 143^\circ \text{ К}, & E_T \binom{l=1}{m=0} &= 226^\circ \text{ К}; \\ \text{для } D_2 \quad E_T \binom{l=0}{m=0} &= 0, & E_T \binom{l=1}{m=1} &= 64,4^\circ \text{ К}, & E_T \binom{l=1}{m=0} &= 144^\circ \text{ К}. \end{aligned}$$

Такой спектр приводит к следующим зависимостям коэффициентов разделения от температуры при адсорбции на окиси алюминия:

$$s_{on}^{H_2} = \frac{2}{3} \exp \frac{27,8}{T} + \frac{1}{3} \exp \left(-\frac{55,2}{T} \right), \quad (5)$$

$$s_{no}^{D_2} = \frac{2}{3} \exp \frac{21,6}{T} + \frac{1}{3} \exp \left(-\frac{58}{T} \right), \quad (6)$$

причем для водородных температур достаточно использовать только первые члены в выражениях (5) и (6).

В табл. 1, приведенной ниже, сравниваются наши результаты с данными других авторов (1, 2-4), полученными при 55 и 77° К хроматографическим методом, и с теоретическими значениями, вычисленными по (5) и (6). Как

Таблица 1

T, °К	$s_{on}^{H_2}$		$s_{no}^{D_2}$		$s_{on}^{H_2}/s_{no}^{D_2}$	
	эксп.	теор.	эксп.	теор.	эксп.	теор.
20,4	$2,7 \pm 0,1$	2,6	$1,9 \pm 0,1$	1,9	$1,4 \pm 0,1$	1,4
55 (2)	1,6	1,23	1,29	1,11	1,24	1,11
77	$1,2 \pm 0,1$ (1, 3, 4)	1,12	$1,1$ (3, 4)	1,04	1,09	1,08

видно из данных табл. 1, отношение между коэффициентами разделения, определенными экспериментально при 20,4° К, совпадает с теоретической величиной. Удовлетворительно согласуются экспериментальные и теоретические данные по коэффициентам разделения, относящиеся к 77° К. Однако

для 55° К расхождение между теоретическими и опытными результатами значительно.

По-видимому, некоторая несогласованность относящихся к 55 и 77° К данных обусловлена тем, что они получены разными методами на неидентичных адсорбентах. Важным обстоятельством является то, что для экспериментальных результатов, полученных при 20,4° К, на которые отмеченные факторы не влияли, совпадение с теорией хорошее. Это согласие экспериментальных и теоретических результатов свидетельствует о корректности интерпретации избирательной низкотемпературной адсорбции *o-n*-модификаций изотопов водорода на основе рассмотрения методами квантовой механики вращения адсорбированных молекул в поле поверхности адсорбента.

Физико-технический институт
низких температур
Академии наук УССР

Поступило
13 II 1968

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Y. L. Sandler, J. Phys. Chem., 58, 58 (1954). ² W. J. Haubach, D. White, J. Phys. et phys.-chem. biol., 60, 97 (1963). ³ W. R. Moore, H. R. Ward, J. Am. Chem. Soc., 80, 2909 (1956). ⁴ M. Mohnke, W. Soffert, Gas. Chromatogr. Proc. Symp., 4 (1962). ⁵ Б. Н. Зимогляд, Ю. П. Благой, Г. Г. Жунь, ЖФХ, 40, 2871 (1966). ⁶ Ю. П. Благой, Б. Н. Зимогляд, Г. Г. Жунь, ЖФХ, 41, 205 (1967). ⁷ D. White, E. N. Lassetre, J. Chem. Phys., 32, 72 (1960). ⁸ A. Katorski, D. White, J. Chem. Phys., 40, 3183 (1964). ⁹ H. W. Wooly, R. B. Scott, F. G. Brickwedde, J. Res. Nat. Bur. Stand., 41 (1948). ¹⁰ С. Брунауэр, Адсорбция газов и паров, 1, 1948, стр. 208, 389. ¹¹ E. Wigner, Zs. phys. Chem., B23, 28 (1933). ¹² А. Фаркас, Ортоводород, параводород и тяжелый водород, М., 1936, стр. 190. ¹³ J. T. Kummer, J. Phys. Chem., 66, 1715 (1962). ¹⁴ J. A. Stratton et al., Spheroidal Wave Functions, N. Y., 1956.