

Р. Е. МАРДАЛЕЯШВИЛИ, А. П. ДАНЕЛИЯ, М. Я. КОНЬ

**ИЗМЕНЕНИЕ АДсорбЦИОННОЙ ЕМКОСТИ
ПОВЕРХНОСТИ ОКИСЛОВ МЕТАЛЛОВ
ПРИ ИХ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ
ПРЕВРАЩЕНИЯХ**

(Представлено академиком Н. М. Эмануэлем 4 XI 1970)

В предыдущем сообщении (¹) на примере Al_2O_3 , MgO и SiO_2 было показано, что на поверхности этих окислов имеются два типа центров адсорбции, значительно различающихся между собой по величине связи их с молекулами адсорбата. Разработанный нами способ (¹) дифференциального определения каждого из этих типов центров позволил установить, что соотношение их количеств на поверхности исследованных окислов совпадает с соотношением количеств атомов (ионов) металла и кислорода в данном окисле. Совпадение этого соотношения со стехиометрическим составом окисла, наряду с другими доводами, дало основание признать эти два типа центров как Me- и O-центры адсорбции. Представлялось интересным исследовать вопрос, как изменяются абсолютные количества Me- и O-центров адсорбции и соотношение их количеств при взаимных окислительно-восстановительных превращениях высших и низших окислов данного образца исследуемого металла.

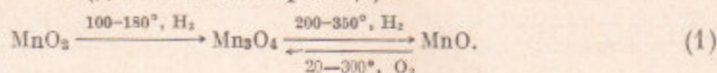
Были исследованы образцы трех металлов: ванадия (V_2O_5 , V_2O_4 и V_2O_3) урана (UO_3 , U_3O_8 и UO_2) и марганца (MnO_2 , Mn_2O_3 и MnO). Методика адсорбционных измерений описана ранее (²). Экспериментально определяется величина P_m , связанная с абсолютным количеством адсорбата в монослое соотношением

$$a_0 = \frac{V_1}{RT_1} P_m, \text{ где } V_1 = 24,6 \text{ см}^3 \text{ и } T_1 = 24 \pm 2^\circ.$$

Образец исходного окисла каждого металла получали разложением навески соответствующей соли непосредственно в адсорбционной ячейке при непрерывной откачке выделяющихся газов (NH_3 , H_2 , N_2 , H_2O) ртутными диффузионными насосами. Различные окислы данного металла получались при дальнейших превращениях одного и того же исходного образца окисла. Было установлено, что чем выше температура разложения солей, тем меньше адсорбционная емкость получающихся из них окислов. Поэтому разложение солей проводилось при минимальной температуре, обеспечивающей превращение соли в окисел за 20—30 час.

Взаимные превращения исследуемого образца в высший или низший окисел осуществлялись путем его окисления кислородом или восстановления водородом (200—300 мм рт. ст.), циркулирующим в замкнутом объеме через реактор (и ловушку, охлаждаемую жидким азотом). Было обнаружено, что чем выше температура восстановления и особенно окисления данного образца исходного окисла, тем меньше адсорбционная емкость получающегося окисла. Между тем, если проводить превращение одного окисла в другой при температурах, при которых скорость превращения (измеряемая по скорости убыли давления водорода или кислорода в газовой фазе) составляет 2—5% в час, то при возвращении к исходной окиси воспроизводится его первоначальная адсорбционная емкость. Значения температур, при которых в результате цикла окислительно-восстановительных превращений можно вернуться к исходной окиси с

той же адсорбционной емкостью, не должны к концу восстановления или окисления превышать верхнюю границу интервалов температур, указанных на следующей схеме (для окислов марганца):



Полнота превращения одного окисла в другой устанавливалась по прекращению падения давления водорода или кислорода в замкнутой

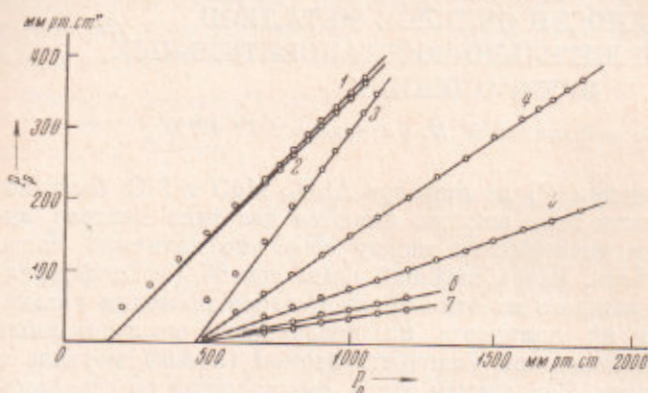


Рис. 1. Изотермы адсорбции на MnO_2 в координатах $P_p - P_0$ различных веществ: 1 — H_2 (-196°); 2 — $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ (25°); 3 — NH_3 (25°); 4 — N_2 (-196°); 5 — Ar (196°); 6 — O_2 (-196°); 7 — N_2 (-214°)

исследованных окислов. Согласно данным, приведенным в табл. 1, используемые адсорбаты делятся на две группы, поскольку адсорбция их приводит к двум различным значениям количества адсорбата в заполненном моно-слое. Можно заметить, что отношение этих количеств совпадает с соотношением количества атомов (ионов) марганца и общего количества мар-

системе, а также по количеству газа, израсходованного к этому моменту на превращение образца адсорбента известного состава и веса. Рентгенофазовый анализ подтвердил состав окислов, указанных на схеме (1).

На рис. 1 представлены типичные изотермы адсорбции для одного из образцов MnO_2 , характерные для всех исследованных окислов.

Таблица 1

Адсорбция различных газов и паров на окислах марганца

Серия	№ опыта	Адсорбат	Т-ра адс., °C	P_m , мм рт. ст.	$a_s \cdot 10^{-4}$, моль	A_s , моль адсорбата / моль адсорбента	A_s/n
MnO_2 — I из 21,1800г; $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, т. разл. $20-160^\circ$, $Q = 6,414$ г; 0,07378 мол.							
I	1, 2	N_2	-196	660	8,737	0,01184	0,00381
	3	H_2	-196	220	2,912	0,003947	0,00394
	5	O_2	-196	660	8,737	0,01184	0,00381
	6, 8	Ar	-196	660	8,737	0,01184	0,00381
	14, 17	NH_3	$+25$	660	8,737	0,01184	0,00381
Mn_2O_4 — II из MnO_2 — I; т. восп. $100-180^\circ$, $Q = 5,627$ г; 0,02459 мол.							
II	20, 21	N_2	-196	505	6,685	0,02718	0,00388
	22, 23	H_2	-196	220	2,912	0,01184	0,00394
	31, 32	Ar	-196	505	6,685	0,02718	0,00388
	36	NH_3	$+25$	505	6,685	0,02718	0,00388
	40	O_2	-196	505	6,685	0,02718	0,00388
MnO — III из Mn_2O_4 — II; т. восп. $200-350^\circ$, $Q = 5,233$ г; 0,07378 мол.							
III	41, 42, 55	N_2	-196	440	5,825	0,07895	0,00395
	43, 44	H_2	-196	220	2,912	0,03947	0,00394
	47	Ar	-196	440	5,825	0,07895	0,00395
	53	NH_3	$+25$	440	5,825	0,07895	0,00395
	58	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	$+25$	220	2,912	0,03947	0,00395
Mn_2O_4 — IV из MnO — III; т. окисл. $20-300^\circ$, $Q = 5,627$ г; 0,02459 мол.							
IV	59	H_2	-196	220	2,912	0,01184	0,00394
	60	N_2	-196	505	6,685	0,02718	0,00388

ганца и кислорода в MnO_2 . Аналогичное совпадение указанных соотношений имеет место и для всех исследованных окислов U и V, независимо от того, получены ли они при высоких или низких температурах.

Адсорбционные емкости исходного окисла и высшего или низшего окисла, полученного из исходного при температурах, превосходящих предельные, указанные на схеме (1), значительно различаются между собой, причем эти различия обнаруживаются при измерении емкости монослоя адсорбатами как первой, так и второй групп. Между тем при окислении или восстановлении данного образца со скоростью 2—5% превращения в час (табл. 1) получается высший, или соответственно, низший окисел, на котором водород и эфир адсорбируются монослойно в том же количестве, что и на исходном окисле. Однако количество второй группы газов (N_2 , CO, O_2 , Ag, NH_3), адсорбирующихся в заполненном монослое на таком окисле, увеличивается или уменьшается в зависимости от того, получен ли он окислением или восстановлением исходного.

На рис. 2 в координатах $P_p - P_0$ представлены изотермы адсорбции водорода (адсорбат из первой группы газов, характеризующих количество Ме-центров на поверхности) и азота (адсорбат из второй группы газов, характеризующих общее количество Ме- и О-центров адсорбции) на окислах марганца, полученных превращением исходного образца MnO_2 . При переходе от MnO_2 к Mn_2O_4 и MnO число Ме-центров адсорбции (см. табл. 1) остается постоянным, тогда как общее число Ме- и О-центров уменьшается. Это уменьшение количества азота, адсорбирующегося в заполненном монослое, при переходе от MnO_2 к Mn_2O_4 и MnO происходит соответственно на $2/3$ и $1/3$, что совпадает с уменьшением общего количества атомов (кислорода) в $(1/3)$ Mn_2O_4 и MnO , по сравнению с MnO_2 . При обратном переходе от MnO к $(1/3)$ Mn_2O_4 количество водорода и эфира, адсорбирующихся в заполненном монослое, а следовательно, и число Ме-центров адсорбции также не изменяется, тогда как адсорбция N_2 , Ag, O_2 и NH_3 , а следовательно, и число О-центров адсорбции увеличивается, причем настолько, насколько увеличилось количество атомов (О) в полученном окисле по сравнению с исходным.

Аналогичные закономерности получены и в случае окислов урана и ванадия. Так для окислов урана при переходе от UO_3 к U_2O_5 и UO_2 адсорбированные в монослое количества азота изменяются соответственно на $1/12$ и $1/4$. Для окислов ванадия переход от V_2O_5 к V_2O_4 и V_2O_3 сопровождается уменьшением количества азота, адсорбирующегося в монослое соответственно на $1/7$ и $2/7$. При этом в ряду окислов каждого металла количества водорода и эфира, адсорбирующихся в монослое, остается постоянным, а отношение количеств адсорбатов первой и второй групп в монослое согласуется со стехиометрией каждого данного окисла.

В литературе имеется указание ⁽³⁾, что окисление или восстановление окислов сопровождается изменением величины их поверхности, обуслов-

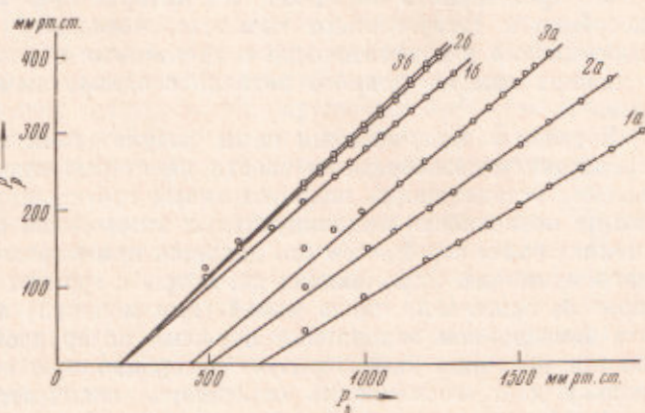


Рис. 2. Изотермы при -196° адсорбции N_2 (а) и H_2 (б) на MnO_2 (1), Mn_2O_4 (2) и MnO (3), полученных окислением или восстановлением одного и того же образца

ленным изменением размера кристаллов ⁽⁴⁾ или различием кристаллических структур исходного и получающегося окисла. Однако, согласно полученным нами данным, изменение адсорбционной емкости поверхности данного образца окисла в результате его окислительного или восстановительного превращения может происходить по двум причинам. Одна из них указана выше, другая — изменение числа поверхностных атомов кислорода в результате окисления или восстановления исходного окисла.

Результаты, полученные в нашей работе на примере окисных адсорбентов, доказывают, что при медленном (низкотемпературном) окислении или восстановлении можно исключить первую из причин изменения их адсорбционной емкости. Режим окислительно-восстановительного цикла превращений, в результате которого можно получить исходную окись с первоначальной адсорбционной емкостью, мы называем режимом адсорбционно-обратимого превращения. Этот режим превращения окислов может представлять определенный интерес при исследовании вопросов адсорбции и гетерогенного катализа, поскольку при этом получают адсорбционно и каталитически сопоставимые образцы различных высших и низших окислов данного металла с одинаковым количеством Ме-центров.

В связи с полученными нами результатами и их трактовкой представляется целесообразным ввести некоторые определения, которые позволяют устанавливать количественные соотношения в процессах адсорбции на поверхности индивидуальных химических соединений, по нашему мнению, более строго, чем это делается при выражении величины адсорбции в единицах, включающих кв. метры и граммы адсорбента. Обозначим через A_0 отношение числа молей (или молекул) адсорбата и адсорбента при монослойном заполнении первыми поверхности второго. Очевидно, что эта величина характеризует адсорбционную емкость адсорбента, поскольку дает возможность определить количество его поверхностных атомов (которые являются центрами адсорбции), приходящихся на моль адсорбента (табл. 1). Однако, поскольку различные газы и пары в данных условиях эксперимента могут монослойно адсорбироваться либо только на Ме-центрах, либо и на Ме- и на О-центрах, то целесообразно адсорбционную емкость рассматривать по отношению к атомам того элемента (или элементов), на части которых, находящихся на поверхности, адсорбируется данный адсорбат. Тогда для окислов состава Me_xO_y будем иметь значения A_0/n (где $n = x$ или $x + y$), которые для различных адсорбатов, заполняющих Ме- или Ме- и О-центры адсорбции данного адсорбента должны совпадать (табл. 1).

Удобство пользования величиной A_0/n заключается также и в том, что дает возможность сравнивать адсорбционные емкости ряда высших и низших окислов, исключая различия, обусловленные различием их стехиометрического состава. При рассмотрении табл. 1 видно, что для различных адсорбатов, заполняющих поверхность данного адсорбента, значения A_0/n действительно совпадают. С другой стороны, это совпадение значений A_0/n имеет место и для всех, приведенных в табл. 1, окислов марганца (то же обнаружено для окислов урана и ванадия), что свидетельствует об одинаковой развитости поверхности этих окислов.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
3 XI 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ R. E. Mardaleishvili, S. N. Khadzhiev, J. Res. Inst. for Catalysis, 16, 593 (1968). ² R. E. Mardaleishvili, K. A. Kriger, J. Res. Inst. for Catalysis, 16, 573 (1968). ³ Р. Е. Мардалейшвили, С. Н. Хаджиев, Вестн. Моск. ун-в., 3, 92 (1967). ⁴ P. Chenebault, R. Caillat, R. Delmas, Commis. Energ. Atom., 1, 308, 621 (1962). ⁵ B. Francois, R. Delmas, C. R. 256, 925 (1963).