

Dai « Rendiconti dell'Accademia Nazionale dei Lincei »
(Classe di Scienze fisiche, matematiche e naturali)
serie VIII, vol. II, fasc. 5

Chimica. — *Adsorbimento attivato del deuterio sull'ossido di zinco*. Nota (*) di G. NATTA e N. AGLIARDI, presentata (**) dal Corrisp. G. NATTA.

In lavori precedenti (1) avevamo esaminato l'adsorbimento attivato dell'idrogeno su ossido di zinco in assenza ed in presenza di piccole quantità di promotori.

Nello studio cinetico dell'adsorbimento attivato si era trovato che il processo complessivo risulta la somma di due processi distinti, di cui il primo, più rapido, corrisponde, a basse temperature, ad un processo reversibile di 1° ordine, mentre il secondo, più lento e di natura non ancora ben chiarita, prevale a temperatura più alta e si protrae per tempi lunghissimi superiori alle 300 ore.

Potrebbe apparire logico l'attribuire la prima fase, più rapida, all'adsorbimento sulla superficie esterna dei granuli, quella seconda, più lenta, alla diffusione dell'idrogeno nell'interno dei granuli stessi, qualora si ammetta che il secondo adsorbimento abbia luogo prevalentemente a temperatura alta.

Allo scopo di esaminare se tale ipotesi corrisponde alla realtà, abbiamo effettuato delle misure comparative di adsorbimento con idrogeno e con deuterio, nelle stesse condizioni di temperatura e pressione con lo stesso campione di ossido di zinco.

Altri autori hanno confrontato l'adsorbimento del deuterio con quello dell'idrogeno su metalli (2) e su carbone (3), ma nessuno su ossido di zinco.

Per ridurre l'effetto di altri fattori si è usato ossido di zinco esente di promotori preparato con lo stesso metodo indicato in una Nota precedente (1) e già usato per circa due mesi in esperienze precedenti con idrogeno.

Per ridurre ulteriormente l'effetto dell'invecchiamento ed ottenere curve il più possibile riproducibili, si è calcinato l'ossido di zinco ad una temperatura (520°) superiore a quelle usate (400-420°) nelle prove precedenti. L'alta temperatura di calcinazione ha ridotto notevolmente le proprietà adsorbenti dell'ossido di zinco, ma ciò non ha importanza dato lo scopo del presente lavoro, che è quello di raffrontare le curve di adsorbimento del H₂ con quelle del D₂.

Il deuterio è stato preparato da noi per elettrolisi di acqua pesante al titolo di 99,87 % di D₂O, gentilmente offertaci dalla Soc. Norsk Hydro.

(*) Lavoro eseguito presso l'Istituto di Chimica Industriale del Politecnico di Milano e Centro studi di Chimica Industriale del C. N. R.

(**) Nella seduta dell'8 marzo 1947.

(1) G. NATTA e N. AGLIARDI, *Influenza dei promotori sull'adsorbimento attivato dell'ossido di zinco*. (Questi « Atti », Nota precedente).

(2) A. MAGNUS e G. SARTORI, « Z. Phys. Chem. », A 175, 329, (1936); S. IIZIMA, « Rev. Phys. Chem. Japan », 12, 83, (1938).

(3) W. VAN DINGENEN, A. VAN ITTERBECK, « Physica », 6, 49, (1939).

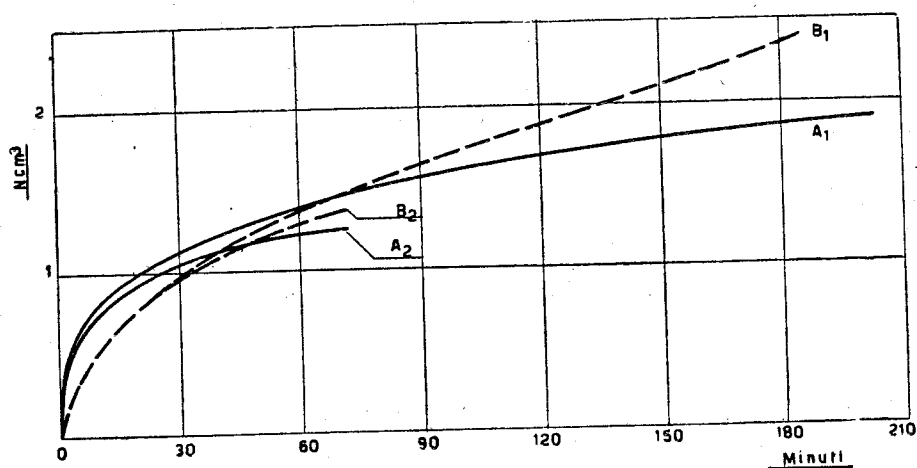
Il deuterio, così preparato, è stato purificato dalle tracce di ossigeno per passaggio su rame metallico a 350–400° essiccato su anidride fosforica e poteva essere inviato nell'apparecchio di adsorbimento senza pericoli di inquinamento.

Le esperienze sono state eseguite nell'ordine seguente A_1, A_2, B_1, B_2 , le prime due con idrogeno e le ultime con deuterio e ciascuna di esse è stata preceduta da un trattamento di evacuazione identico come temperatura (max. 430°) e durata (12 ore) con una pompa a vapori di mercurio a tre stadi.

Operando con tali accorgimenti si sono ottenute curve più riproducibili che nelle prove precedenti, ma non ancora esattamente coincidenti.

TABELLA.

Prova di adsorbimento con	$t^{\circ}C$	P mm Hg	ore	Ncm ³ adsorbiti
Idrogeno	238	261	1	1,40
			4	1,95
			6	2,14
			8	2,27
			10	2,46
Deuterio	238	261	1	1,30
			4	2,41
			6	2,84
			8	3,22
			10	3,58

Fig. 1. - Adsorbimento attivato di H_2 e D_2 su ZnO $t = 238^{\circ}C$ $P = 261$ mm Hg

Curve a' linea piena : idrogeno Curve a tratti : deuterio

Nella tabella sono indicati i risultati sperimentali delle esperienze A₁ e B₁, graficamente riportati in figura, ottenuti alla temperatura di 238° ed alla pressione costante di mm. 261.

Dal raffronto delle curve con idrogeno e con deuterio si nota che la prima fase di adsorbimento è molto più rapida con idrogeno, forse più di quanto sarebbe giustificato dalla maggiore velocità di diffusione del H₂ rispetto al D₂.

Appare invece sorprendente l'inclinazione della seconda parte delle curve per il deuterio, che è maggiore, per lunghi tempi di adsorbimento, di quella dell'idrogeno.

Bisogna ammettere, per spiegare questo andamento delle curve, che l'equilibrio finale di adsorbimento corrisponda a volumi adsorbiti molto più forti per il deuterio che per l'idrogeno. Dopo 10 ore vengono adsorbiti 2,46 Ncm³ di idrogeno e 3,60 Ncm³ di deuterio.

Questa constatazione è molto interessante perchè normalmente si considera l'adsorbimento attivato, a differenza di quello fisico, come dovuto ad una reazione chimica di superficie.

Mentre nei comuni equilibri chimici il comportamento degli isotopi è praticamente identico, appare invece dai nostri risultati che, nel caso delle reazioni di superficie, la massa abbia una influenza, analogamente a quanto avviene per l'adsorbimento fisico.