

Zygmunt DZIEWIEŃKI

Katedra Chemii Fizycznej

DYSOCJATYWNA ADSORPCJA N_2O NA DWUTLENKU CYNY

SnO_2 otrzymano metodą prażenia $\beta-SnO_2 \cdot n H_2O$ wytworzonego przez działanie kwasu azotowego na Sn [1]. Przygotowano szereg próbek SnO_2 z różną zawartością wakansji anionowych uzyskanych metodą redukcji powierzchni wodorem. W temperaturach niższych, do 250° koncentracja defektów tego typu wytworzonych przy $t. 700^\circ$ i następnie zamrożonych, może przewyższać stężenie defektów typu kationu w międzywęźlu, gdyż obliczenia przeprowadzone na podstawie wzoru:

$$[Sn^{2+}]_{mw} = \sqrt{N_+ N'} \exp - \frac{E_a Sn^{2+}}{kT} \quad (1)$$

dają w 250° przy $\sqrt{N_+ N'} = 10^{21}$ [2] wartość $[Sn^{2+}]_{mw} = 10^{17}/g$.

Wakansje i defekty kationowe mogą stanowić centra adsorpcji tlenu, przy czym tlen zaadsorbowany na powierzchni, zgodnie z elektronową teorią adsorpcji [3], może znajdować się na różnym stopniu utlenienia.

Zamiast tlenu cząsteczkowego użyto do adsorpcji rozpadającego się na tlen atomowy i azot podtlenku azotu. Chemisorpcja tego związku zachodzi przy stosunkowo niskich temperaturach, a obecność lub nieobecność katalitycznego rozkładu N_2O może dać wskazówki na temat formy adsorpcji tlenu. Pomiar przeprowadzono przy pomocy metody manometrycznej [4] używając czujnika manometru Pirani w układzie mostkowym. Substancję badaną umieszczano w kuwetach spe-

cyjnej konstrukcji, pozwalających na równoczesny pomiar przewodnictwa elektrycznego.

Otrzymane wyniki pomiarów wskazują, że:

1. Mimo podobieństwa struktury krystalograficznej SnO_2 i TiO_2 (sieć tetragonalna przestrzennie centrowana) przebieg adsorpcji N_2O na tych próbkach jest różny i dla SnO_2 silniej zaznacza się wpływ kationów w międzywęźlu na szybkość adsorpcji powyżej 250° niż dla TiO_2 .
2. Wakansje anionowo powodują obniżenie energii aktywacji adsorpcji z 16 kcal/mol dla próbki o utlenieniu maksymalnym do 3,5 kcal/mol dla próbki najbardziej zredukowanej.
3. W czasie trwania adsorpcji następuje stosunkowo szybka zmiana charakteru powierzchni, związana ze zmianą pokrycia jej tlenem. Prowadzi to w efekcie do niestosowalności równania Arrheniusa, jeśli używać tej samej próbki w różnych temperaturach.
4. Chociaż powierzchnia SnO_2 może być uważana za niejednorodną w stosunku do adsorpcji tlenu, to charakter tej niejednorodności może być różny dla tlenu cząsteczkowego i atomowego pochodzącego z rozkładu N_2O .

LITERATURA

- [1] Brauer G.: Handbuch der präparativen anorganischen Chemie, Stuttgart 1954.
- [2] Болтакс Б.И.: Диффузия в полупроводниках, Физматгиз М. 1961.
- [3] Wolkenstejn F.F.: Elektronowa teoria katalizy, PWN W-wa 1962.
- [4] Солоницын Ю.П.: Кинетика и катализ., 6, 250, 433. (1965).

ДИССОЦИАТИВНАЯ АДСОРБЦИЯ N_2O НА
ВОССТАНОВЛЕННЫХ В РАЗНОЙ СТЕПЕНИ ОБРАЗЦАХ SnO_2
С ИСПОЛЗОВАНИЕМ МАНОМЕТРИЧЕСКОГО МЕТОДА

THE DISSOCIATIVE ADSORPTION OF N_2O ON VARIOUS SnO_2 REDUCED
SAMPLES HAS BEEN INVESTIGATED WITH USING OF MANOMETRIC METHOD