

Zeitschrift: Archives des sciences [1948-1980]
Herausgeber: Société de Physique et d'Histoire Naturelle de Genève
Band: 12 (1959)
Heft: 8: Colloque Ampère : Maxwell-Ampère conference

Artikel: Étude de l'adsorption sur le gel de silice par variation de permittivité à 10.000 MHz
Autor: Felden, Marceau
DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-739100>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. [Mehr erfahren](#)

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. [En savoir plus](#)

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. [Find out more](#)

Download PDF: 04.04.2026

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>

Etude de l'adsorption sur le gel de silice par variation de permittivité à 10.000 Mhz

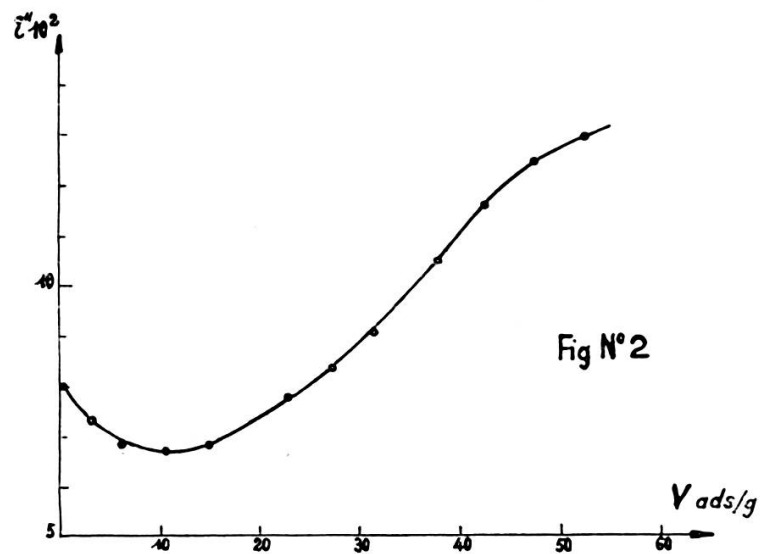
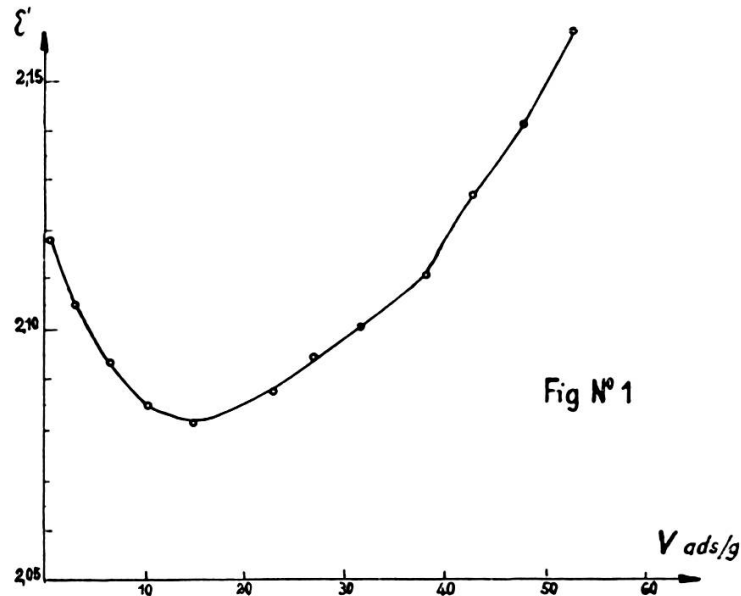
par Marceau FELDEN

Laboratoire de Chimie théorique de Nancy

Nous avons adsorbé divers gaz sur du gel de silice dégazé sous vide à 200° C, pendant six heures. Cette étude est réalisée à 10.000 Mhz en suivant la variation de permittivité en fonction du volume de gaz adsorbé (ramené à la température de 25° C et à la pression de 760 mm de mercure) par gramme de gel. Nous utilisons la méthode du court-circuit fixe. La cellule est un élément de guide d'onde de 3,5 cm de long, fermé sur sa face avant par une mince feuille de mica et dont la face arrière est constituée par un court-circuit circulaire rodé, muni d'un ajutage excentré qui permet un remplissage entièrement sous vide. Cette cellule permet d'obtenir un vide correspondant à une pression inférieure à 10^{-5} mm de mercure en pompage dynamique. Une fois le gel dégazé sous vide, il est indispensable qu'il n'ait plus aucun contact avec l'air lors de son transfert de l'ampoule à l'intérieur de la cellule, sinon les résultats sont notablement modifiés comme nous l'avons montré [1]. Un rodage est soudé au milieu d'une grande face du guide qui est percée d'un trou de 1 mm de diamètre, ce qui permet le passage du gaz à adsorber. Il faut que la quantité de gel soit suffisante pour que la variation de permittivité soit déterminée avec une précision satisfaisante, ce qui nous a conduit à prolonger les diagrammes de résolution de la fonction transcendante qui permet de déterminer l'impédance terminale.

Nous avons adsorbé de l'ammoniac et les résultats sont représentés par les figures nos 1 et 2. Nous constatons que la permittivité commence par décroître au début de l'adsorption, ce qui, à notre connaissance, n'a jamais été signalé dans la littérature. Nous remarquons que ϵ' décroît de 1,7% en valeur relative et que l'abscisse du minimum est située vers 15 cc/g d'ammoniac adsorbé alors que le retour à la valeur initiale n'a lieu que vers 40 cc/g. La perte ϵ'' décroît de 14% et l'abscisse de son minimum est située vers 10 cc/g, elle est donc inférieure à celle de ϵ' . Le retour à la valeur initiale

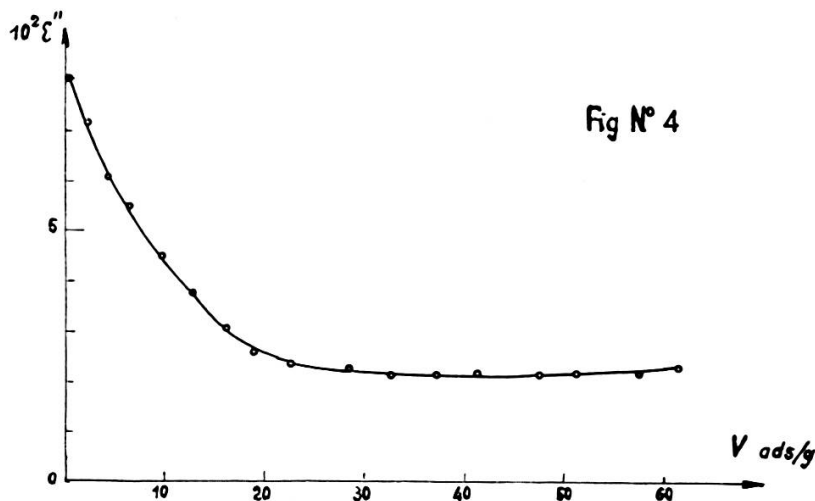
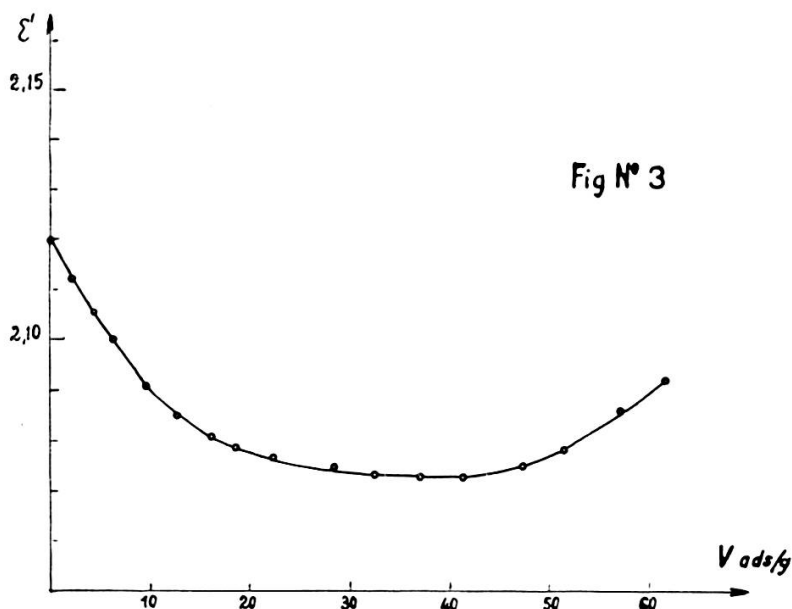
a lieu vers 24 cc/g, c'est-à-dire, là aussi, plus rapidement. Ce phénomène a retenu toute notre attention et nous l'avons étudié dans des conditions très diverses. Nous avons adsorbé d'autres gaz: chlorure de méthyle, butane, vapeur d'eau, et nous n'avons pas retrouvé cette décroissance initiale qui



semble spécifique à l'ammoniac et à certains de ses dérivés. Nous avons essayé la triméthylamine et nous avons retrouvé ce phénomène comme l'indiquent les figures nos 3 et 4. La décroissance de ϵ' atteint 2,2%, elle est donc plus élevée que pour l'ammoniac. De même, l'abscisse du minimum est plus grande ici puisqu'elle est située vers 37 cc/g. Le retour à la valeur initiale s'effectue lentement et difficilement. La perte ϵ'' décroît de 67%,

ce qui est considérable. Elle ne tend plus à recroître quand la quantité de gaz fixé augmente. Ces courbes ne présentent aucune irrégularité.

Nous avons essayé d'expliquer ce phénomène par l'acidité du gel de silice. Il est vraisemblable qu'il se forme des ions NH_4^+ ou $\text{N}(\text{CH}_3)_3 \text{H}^+$



au début de l'adsorption, d'où suppression de la mobilité des protons du gel du silice. Ceux-ci ne contribuent plus à la permittivité globale et les ions formés sont trop lourds pour agir de la même manière; il y a donc décroissance de ϵ' et de ϵ'' . Une fois le gel de silice neutralisé, les molécules NH_3 se fixent par adsorption physique à la surface du gel et c'est pourquoi la permittivité se remet à augmenter. Dans le cas de la triméthylamine, les ions sont très gros et très lourds, ils ont donc un temps de relaxation beau-

coup plus grand que les NH_3 et ils n'interviennent plus guère dans la polarisabilité totale, surtout pour les pertes ϵ'' ; il faudrait alors atteindre une concentration suffisamment dense pour que ϵ' se remette à croître. On peut, en outre, considérer qu'il y a une deuxième acidité plus faible sur la surface du gel de silice et sa neutralisation, dans le cas de l'ammoniac, doit avoir lieu entre le minimum de ϵ' et la première discontinuité observée vers 40 cc/g de gaz fixé. Ce processus est compliqué par la présence d'une bande d'absorption électrique pour le gel pur, à une fréquence de 23.500 Mhz comme nous aurons l'occasion de le montrer. Cette décroissance est fonction de la fréquence et elle s'atténue notablement au-delà de cette bande. Elle semble exister entre 1000 et 100.000 Mhz. Nous l'avons étudiée dans des conditions très diverses et elle présente certaines caractéristiques particulières que nous aurons l'occasion de définir ultérieurement.

RÉFÉRENCE

1. FELDEN, Marceau, thèse de Chimie physique.

STUDY OF ADSORPTION ON SILICA-GEL BY THE VARIATION OF THE PERMITTIVITY AT 10 KMHZ

Various gases were adsorbed on silica-gel which had been outgassed under vacuum at 200° C, for six hours. This study was carried out at 10 KMHZ by noting the variation of the permittivity as a function of the volume of gas adsorbed (normalised to a temperature of 25° C and a pressure of 760 mm) per gram of gel.

The fixed short-circuit method was used. The chamber consists of a section of wave-guide 3,5 cm long, one end of which is closed by a thin mica window; the other end is closed by a ground metallic disc with an excentric in-put tube which permits filling the chamber under vacuum; with this apparatus it is possible to obtain a pressure less than 10^{-5} mm Hg. Once the gel has been outgassed under vacuum, it is essential that there be no contact with air during the transfer from the glass bulb to the chamber, other-wise the results may be considerably different as has been shown [1]. The gaz to be adsorbed is introduced into the wave-guide by means of a ground glass joint sealed to one of the broad face of the guide which is

pierced by a hole 1 mm in diameter. The quantity of gel must be sufficient to ensure a precise determination of the variation of the permittivity. This consideration led us to extend the resolution diagrams of the transcendental function which determines the terminal impedance.

Ammonia gas was adsorbed and the results are given in figures 1 and 2. It is noteworthy that the permittivity decreases at the beginning of the adsorption, a result which, to our knowledge, is not in the literature. The value of ϵ' decreases by 1,7% and the minimum value occurs for 15 cc/g of ammonia gas adsorbed. A return to the initial value occurs for 40 cc/g. The losses ϵ'' decrease by 14% and the minimum of the curve occurs at 10 cc/g. A return to the initial value occurs for 24 cc/g, that is, more rapidly than for ϵ' . We have studied this phenomenon in great detail under widely varying conditions. Other gases were adsorbed: i.e. methyl chloride, butane, water vapor. However, this initial decrease was not noticed and it seems to be particular to ammonia gas and to some of its derivatives. For example, an initial decrease of 2,2% was detected for trimethylamine as is shown in figures 3 and 4, the minimum value is thus more pronounced than for ammonia gas. Furthermore, this minimum occurs for a greater volume adsorbed (37 cc/g). A return to the initial value is slow and gradual, ϵ'' decreases by 67%, a large decrease indeed. The curve does not tend to rise again and it seems that these curves present no irregularities.

We attempted to explain this phenomenon by the acidity of the silica-gel. It is probable that, at the beginning of the adsorption, NH_4^+ or $\text{N}(\text{CH}_3)_3 \text{H}^+$ ions are formed thereby lowering considerably the mobility of the protons. These protons no longer contribute to the total permittivity and the NH_4^+ ions that are formed being relatively much heavier, do not behave in the same manner as the protons; hence, there is a decrease in ϵ' and ϵ'' . Once the gel has been neutralised, the NH_3 molecules are fixed by physical adsorption on the surface of the gel. This may explain the eventual increase of the permittivity.

In the case of trimethylamine, the ions are heavier so their relaxation time is longer than in the case of NH_3 and their contribution to the polarisability is smaller, particularly for the losses. It seems that it is only for much higher concentrations that ϵ begins to increase again. Furthermore, we assumed that there is a second acidity, smaller than the one just considered, the neutralization of which, in the case of NH_3 , occurring probably between the minimum of ϵ' and the first discontinuity, that is at

about 40 cc/g. It is to be noticed that this process is further complicated owing to the presence of a dielectric absorption band of the pure gel at 23,5 KMHz. Consequently, the decrease in ϵ' and ϵ'' versus volume of NH_3 adsorbed per cm^3 is strongly affected by this absorption band being less and less pronounced as the frequency increases. Accordingly, the adsorption was investigated over a wide frequency range (1 KMHz-100 KMHz). This study led us to the conclusion that the relative decrease in ϵ' and ϵ'' diminishes as the frequency increases. The results concerning this variation will be published elsewhere.

1. FELDEN, Marceau, thèse de chimie physique.
-