

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

О. М. ДЖИГИТ, А. В. КИСЕЛЕВ и К. Г. КРАСИЛЬНИКОВ

**КАПИЛЛЯРНОЕ РАССЛАИВАНИЕ ПРИ АДСОРБЦИИ
ИЗ РАСТВОРОВ**

(Представлено академиком М. М. Дубининым 8 IV 1947)

1. Произведенные в нашей лаборатории исследования адсорбции жирных спиртов и кислот из водных растворов активными углями (1-4) и из растворов в неполярных растворителях силикагелем (5) и алюмосиликатами (6) привели нас к заключению, что сильно адсорбирующиеся вещества плотно заполняют адсорбционное пространство в тонких порах, вытесняя из них слабо адсорбирующийся растворитель.

По мере увеличения концентрации этих веществ должно происходить заполнение тонких пор и сокращение поверхности пленка адсорбированного вещества — раствор. Смешивающиеся с растворителем вещества дают изотерму адсорбции из растворов, проходящую через максимум (3,7-9) с обширной областью близкого к линейному падению адсорбции с ростом концентрации. Это объясняется уменьшением избытка адсорбированного вещества в адсорбционном объеме после его плотного заполнения с ростом концентрации в свободном объеме (3). В случае же жидких ограниченно растворимых веществ вслед за быстрым ростом адсорбции в области малых относительных концентраций мы наблюдаем дальнейший, очень медленный ее рост по мере приближения к насыщению.

Нам казалось, что выдвинутое нами представление о сокращении наружной поверхности адсорбционной пленки в результате заполнения части микропор в случае адсорбции ограниченно растворимых веществ должно привести и к совершенно новым следствиям. По мере приближения концентрации равновесного раствора к концентрации расслаивания должно происходить заполнение не только адсорбционного пространства, но и все более крупных пор за счет эффекта капиллярного расслаивания, аналогичного капиллярной конденсации паров.

В настоящей работе мы сделали попытку термодинамического исследования и экспериментального доказательства существования этого эффекта.

2. Представим себе пору в скелете адсорбента, на стенках которой происходит адсорбция сильно адсорбирующего вещества, ограниченно растворимого в слабо адсорбирующемся растворителе. В первоначальном адсорбционном процессе стенки поры плотно покрываются молекулами адсорбированного вещества. Образовавшаяся адсорбционная пленка, помимо внутренней поверхности раздела пленка — адсорбент, будет обладать еще «наружной» поверхностью пленка — раствор. По мере увеличения относительной концентрации раствора и уплотнения

слоя эта наружная поверхность адсорбционной пленки будет становиться все более определенной.

Сделаем теперь те же допущения относительно состояния этой пленки, что и в случае капиллярной конденсации (^{10,6}), т. е. припишем ее наружной поверхности свойства обычного насыщенного раствора — смачивающего слоя, богатого адсорбированным веществом. Очевидно, что наше допущение становится все более справедливым по мере перехода к более крупным порам и более толстым пленкам.

Условием равновесия наружной поверхности толстой пленки будет уравнение Гиббса:

$$-P^\alpha dv^\alpha - P^\beta dv^\beta + \sigma' ds' = 0, \quad (1)$$

где P^α и P^β — давления в соприкасающихся фазах, в нашем случае в объеме свободного раствора v^α и в объеме пленки v^β , σ' — меж-

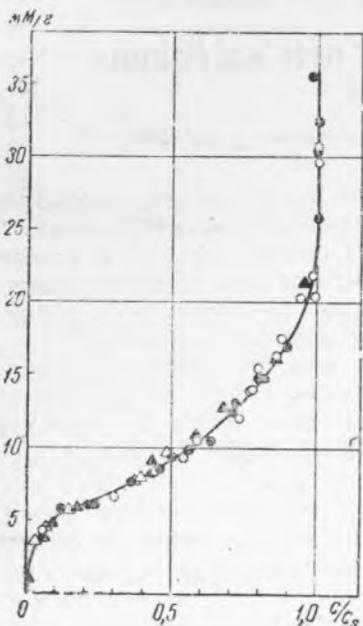


Рис. 1. Адсорбция метилового спирта силикагелем из растворов в гептане. Кружки относятся к температуре 0° , треугольники — к 20° . Черные точки — десорбция. C/C_s — относительная концентрация

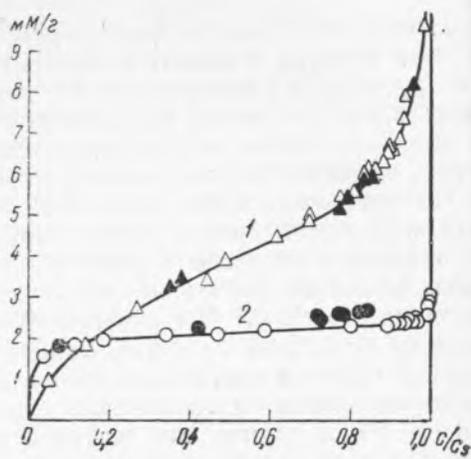


Рис. 2. Изотермы адсорбции бутилового спирта из водных растворов: 1 — углем 6, 2 — углем 3. Черные точки — десорбция

фазное натяжение и s' — величина наружной поверхности пленки. Так как $dv^\alpha = -dv^\beta$, то

$$\sigma \frac{ds'}{dv^\beta} = P^\beta - P^\alpha. \quad (1')$$

В нашем случае гидростатическое давление раствора α постоянно, так что по мере изменения формы поверхности раздела пленка — раствор давление будет изменяться лишь в пленке β . Зависимость этого изменения от концентрации раствора α найдем из соотношения

$$\frac{\partial \mu_3^\beta}{\partial P^\beta} = v_3^\beta \quad (2)$$

и из условия химического равновесия $\mu_3^\beta = \mu_3^\alpha$, причем μ_3 обозначает химический потенциал адсорбирующегося вещества, а v_3^β — его пар-

циальный молярный объем в пленке. Поэтому $dP^\beta P = \frac{1}{v_3^\beta} d\mu_3^\alpha$. Интегрируя это уравнение в пределах от данных значений P^β и концентрации равновесного раствора C_3^α до состояния нормального насыщенного слоя с плоской поверхностью $(C_3^\alpha)_0$, $P_0^\beta = P_0^\alpha = P^\alpha$, считая v_3^β независимым от концентрации и выражая $d\mu_3^\alpha$ через активность адсорбируемого вещества в свободном объеме раствора a_3^α , получаем

$$-\sigma' \frac{ds'}{dv^\beta} = \frac{A_{x_3}}{v_3^\beta}, \quad (3)$$

где величина $A_{x_3} \cong RT \ln \frac{(a_3^\alpha)_0}{a_3^\alpha}$ представляет дифференциальную молярную работу адсорбции растворенного вещества.

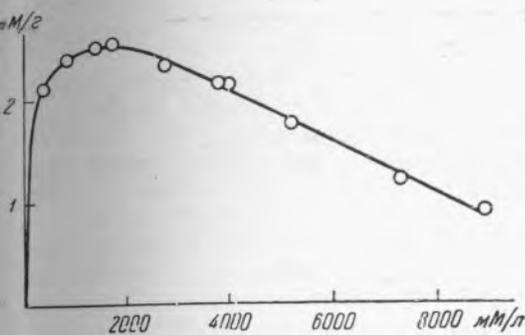


Рис. 3. Изотерма адсорбции пропилового спирта из водных растворов углем 3 (смешивающиеся жидкости)

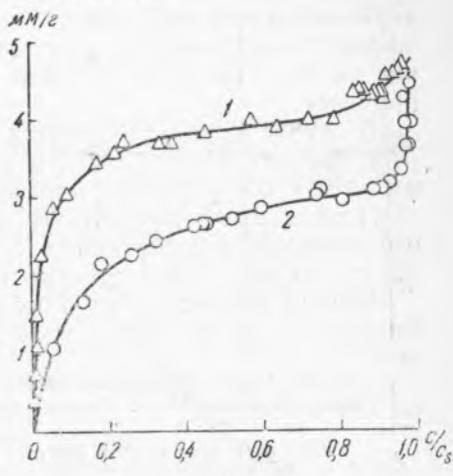


Рис. 4. Изотермы адсорбции углем 4: 1 — гептилового спирта из водных растворов, 2 — гептана из растворов в метиловом спирте

Если насыщенный раствор α достаточно разбавлен по отношению к веществу 3, а раствор β разбавлен по отношению к веществу 2, то $dv^\beta \cong v_3^\beta dx_3$, где x_3 — адсорбция вещества 3. Тогда (3) переходит в

$$-\sigma' ds' = A_{x_3} dx_3, \quad (4)$$

являющееся уравнением капиллярного расслаивания, так как из него следует, что поверхность пленки s' будет сокращаться с ростом адсорбции x_3 .

3. Для экспериментального исследования эффекта капиллярного расслаивания мы разработали метод измерения адсорбции не по разности концентраций залитого и равновесного растворов, но по разности всего количества введенного адсорбируемого вещества (отдельным измерением) и количества, перешедшего в равновесный раствор. Это позволило нам измерять адсорбцию из растворов при концентрациях, как угодно близких к концентрациям насыщенных растворов.

В качестве адсорбентов мы применили крупнопористый силикагель и три активных угля разной структуры, примененные в работе (4): крупнопористый № 6 и более тонкопористые №№ 3 и 4. На рис. 1 приведена изотерма адсорбции на силикагеле метилового спирта из растворов в гептане (расслаивающиеся жидкости); изотерма имеет S-об-

разный характер и аналогична по форме изотермам с капиллярной конденсацией.

На рис. 2 приведены изотермы адсорбции бутилового спирта и водных растворов углем 6 и 3. Обе они имеют также резко выраженную S-образную форму; в случае более тонкопористого угля повидимому, имеется сорбционный гистерезис, аналогичный гистерезису при сорбции паров. На рис. 3 дана для сравнения изотерма адсорбции на угле 3 пропилового спирта, смешивающегося с водой. Она проходит через максимум.

На рис. 4 показаны изотермы адсорбции углем 4 гептилового спирта из водных растворов и гептана из растворов в CH_3OH . В первом случае уже в первичном адсорбционном процессе происходит заполнение большей части тонких пор (кривая 1); применив более активный по отношению к углю растворитель — метиловый спирт и расслаивающийся с ним углеводород с тем же числом углеродных атомов в молекуле, что и гептиловый спирт, мы нашли усиление эффекта капиллярного расслаивания (кривая 2), так как в этом случае не все тонкие поры были заполнены в первичном адсорбционном процессе.

В случае кристаллизующихся веществ условия для капиллярного расслаивания отсутствуют, и мы получили продолжение нормальных изотерм в область даже пересыщенных растворов.

Приведенные результаты показывают, что эффект капиллярного расслаивания действительно существует. Количественное сопоставление с теорией будет сделано в более подробной статье.

Авторы выражают глубокую благодарность академику М. М. Дубинину за его интерес к этой работе.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

и

Институт физической химии
Академии Наук СССР

Поступило
8 IV 1947

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. В. Киселев и К. Д. Щербакова, ДАН, 45, 257 (1944). ² К. Д. Щербакова и А. В. Киселев, ЖФХ, доп. том, 250 (1947). ³ А. В. Киселев и К. Д. Щербакова, Acta Phys. Chim., 21, 539 (1946). ⁴ О. М. Джигит, М. М. Дубинин, А. В. Киселев и К. Д. Щербакова, ДАН, 54, 141 (1946). ⁵ А. В. Киселев, И. А. Вормс, В. В. Киселева, В. Н. Корноухова и Н. А. Штоквиш, ЖФХ, 19, 83 (1945). ⁶ А. В. Киселев, Усп. хим., 14, 367 (1945). ⁷ Wo. Ostwald и R. Isagirre, Koll. Z., 30, 279 (1922). ⁸ F. E. Bartell, G. Scheffler and C. K. Sloan, J. Am. Chem. Soc., 53, 2501 (1931). ⁹ F. E. Bartell and F. G. Benner, J. Phys. Chem., 46, 846 (1942). ¹⁰ S. S. Kistler, E. Fisher and J. R. Freeman, J. Am. Chem. Soc., 65, 1909 (1943).