

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. В. КИСЕЛЕВ

**ВЛИЯНИЕ ОБЪЕМНОГО РАССЛАИВАНИЯ НА ФОРМУ ИЗОТЕРМ
АДСОРБЦИИ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ
ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ И ИЗ ЖИДКИХ РАСТВОРОВ**

(Представлено академиком М. М. Дубининым 2 VI 1948)

1. Введение. Исследование адсорбции из газовой фазы и из растворов вплоть до очень высоких концентраций в случае отсутствия объемного разделения на две фазы и вплоть до концентраций насыщения или пересыщения в случае наличия объемного разделения приводит к заключению, что внешний вид изотерм адсорбции из газовой фазы и из растворов в неактивных растворителях весьма сходен. Повышение равновесной концентрации в отсутствие объемного разделения, с одной стороны, и приближение к концентрации насыщения в объемно разделяющихся системах, с другой, приводит к резко различным следствиям, но вполне аналогичным для адсорбции из газовой фазы и для адсорбции из растворов. Изотермы адсорбции газов при больших давлениях и изотермы адсорбции из растворов при больших концентрациях проходят через максимум и падают далее приблизительно линейно. Возможность объемного расслаивания для паров (на жидкость и пар или на кристаллы и пар) и для жидких растворов (на две расслаивающиеся жидкости или на кристаллы и жидкость) также приводит к совершенно аналогичным явлениям.

Если при приближении к насыщению из объемной фазы (пара, раствора) выделяется новая жидкая фаза (конденсация, расслаивание), то изотермы адсорбции на непористых поверхностях имеют в обоих случаях S-образный характер с переходом к полимолекулярной адсорбции при больших относительных давлениях паров или больших относительных концентрациях растворов. Смачивание твердых стенок пор адсорбентов появляющейся при этом новой жидкой фазой приводит к капиллярной конденсации паров и к аналогичному явлению капиллярного расслаивания растворов. Выделение кристаллов из насыщенных объемных фаз, как в случае адсорбции из газовой, так и из жидкой фазы, наоборот, не должно приводить к увеличению адсорбции в порах адсорбентов.

В настоящее время уже имеются опытные данные, иллюстрирующие почти все эти случаи на адсорбентах различной природы. В этой работе мы дадим соответствующие примеры.

2. Объемная фаза не распадается на две во всей области концентраций. Сюда относятся случаи адсорбции газов при высоких давлениях и адсорбции из растворов неограниченно смешивающихся веществ. В этих случаях адсорбция (как избыток вещества i в объеме поверхностного слоя, по сравнению с равным объемом внутри равновесной фазы) Γ_i^v (M/cm^2) ⁽¹⁾ или x (M/g) будет

заметно отличаться от полного содержания поверхностно-активного вещества в поверхностном слое, α_i (М/см²) или a_i (М/г):

$$\Gamma_i^{(v)} = \alpha_i - \tau c_i, \quad (1)$$

$$x_i = a_i - v_a c_i, \quad (2)$$

где τ — толщина поверхностного слоя в см, v_a — объем адсорбционного пространства в см³/г, а c_i — объемная концентрация в М/см³ (2, 3, 4).

После плотного заполнения адсорбционного пространства величины α_i или a_i не будут существенно изменяться, поэтому с дальнейшим ростом равновесной концентрации c_i адсорбция $\Gamma_i^{(v)}$ или x_i пройдет через максимум и начнет падать. Если при этом толщина адсорбционного слоя τ или объем адсорбционного пространства v_a не изменяются (плотное заполнение, полная ориентация), то в соответствующем интервале концентраций изотермы адсорбции будут падать линейно, так что (3, 4):

$$\tau = -\partial \Gamma_i^{(v)} / \partial c_i, \quad (3)$$

$$v_a = -\partial x_i / \partial c_i. \quad (4)$$

На рис. 1 даны соответствующие примеры изотерм, проходящих через максимум. На рис. 1, а изображена полученная В. Т. Пальвелевым * изотерма адсорбции метана при 25° активным углем под высокими давлениями (до 700 атм.). Изотерма проходит через максимум около 100 атм. и затем падает приблизительно линейно (на оси абсцисс отложена плотность газа в объемной фазе (г/см³), т. е. объемная концентрация). На рис. 1, б изображены изотермы адсорбции *i*-амилового спирта из растворов в *i*-октане на непористых поверхностях раздела с водой и с кварцем, вычисленные из измерений межфазных и адгезионных натяжений (2) (на оси абсцисс отложена концентрация в мМ/л). На рис. 1, в изображена изотерма адсорбции масляным углем (4). Во всех этих случаях ход изотерм вполне аналогичен.

3. Объемная фаза распадается на две, причем одна из них — хорошо смачивающая жидкость. При адсорбции на непористых поверхностях при этом получают S-образные изотермы с переходом к полимолекулярной адсорбции. На рис. 2, а и б изображены изотермы адсорбции паров бензола и, соответственно, метилового спирта на гидрофильном и гидрофобном непористых адсорбентах: кварцевом стекле (5) и саже (Киселев и Мороховец). На рис. 2, в и г изображены изотермы адсорбции из водных растворов, выделяющих смачивающую жидкость при объемном насыщении: фенола на ртути (6) и амилового спирта на саже (Зайцева и Киселев). И в этих случаях ход изотерм вполне сходен.

При адсорбции на достаточно тонкопористых адсорбентах при приближении к насыщению в таком случае должно наступить явление выпадения в порах смачивающей фазы — капиллярная конденсация паров или обнаруженное нами недавно (7) капиллярное расслаивание растворов. Оба эти явления описываются одним и тем же термодинамическим уравнением:

$$-\sigma' ds' = A_a da, \quad (5)$$

где σ' — поверхностное натяжение на границе адсорбционная пленка — пар или раствор, s' — поверхность этой границы, A_a — дифферен-

* Автор выражает благодарность В. Т. Пальвелеву за любезное разрешение использовать эти результаты.

циальная работа адсорбции поверхностно-активного вещества (⁷, ⁸), и должны поэтому давать сходные изотермы. На рис. 3, *a* и *б* представлены изотермы адсорбции паров метилового спирта на крупнопористом силикагеле (⁹) и активном угле (Джигит и Киселев), на рис. 3, *в* и *г* — изотермы адсорбции из расслаивающихся растворов: метилового спирта из растворов в гептане на силикагеле и бутилового спирта из растворов в воде на угле (⁷). В этом случае также изотермы адсорбции из газовой и жидкой фазы совершенно сходны по форме.

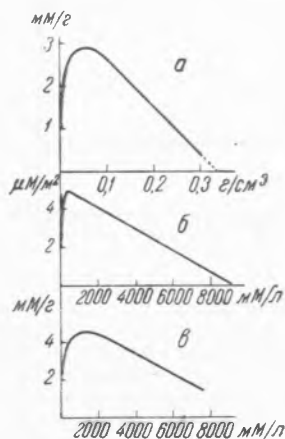


Рис. 1. Изотермы адсорбции: *a* — метана на активном угле в интервале давлений от 0 до 700 атм.; *б* — *i*-амилового спирта из растворов в *i*-октане на гладкой поверхности раздела с водой и кварцем; *в* — масляной кислоты из водных растворов активным углем

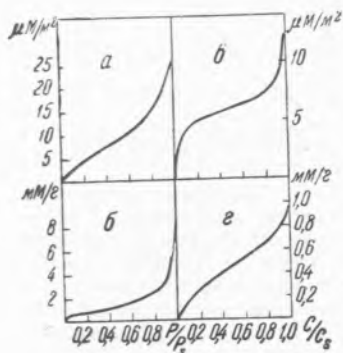


Рис. 2. Изотермы адсорбции: *a* — паров бензола на кварцевом стекле; *б* — паров метилового спирта на саже; *в* — фенола из водных растворов на ртуте; *г* — *n*-амилового спирта из водных растворов на саже

4. Из объемной фазы при насыщении выделяются кристаллы. В этом случае выделяющаяся твердая фаза не смачивает стенок пор, поэтому мы должны ожидать продолжения „нормальных“ (без капиллярной сорбции) изотерм адсорбции вплоть до концентраций объемного насыщения и даже за них. В случаях большой растворимости мы должны получить при этом изотермы, проходящие через максимум. Очевидно, что для устранения явлений капиллярной сорбции надо снимать изотермы при температурах много ниже точки плавления.

В случае адсорбции паров мы не имеем нужных данных для установления формы изотермы в области больших относительных давлений. Адсорбция паров иода была бы удобна в этом отношении, однако изотермы адсорбции паров иода еще не были сняты при высоких относительных давлениях (¹⁰, ¹¹) (не более 0,6). Вплоть до $p/p_s = 0,6$ адсорбция паров иода на окиси магния еще носит мономолекулярный характер (¹¹). В случае же адсорбции кристаллизующихся веществ из растворов, изотермы были исследованы вплоть до области объемного пересыщения и носили везде „нормальный“ характер, указывающий на отсутствие капиллярной сорбции. На рис. 4, *a* приведена для примера изотерма адсорбции стеариновой кислоты из растворов в CCl_4 на силикагеле (Красильников), а на рис. 4, *б* — изотерма адсорбции

миристинового спирта из CCl_4 на алюмокремнегеле (Киселев и Куличенко).

Таким образом, в случае адсорбции сильно адсорбирующихся веществ общая форма изотермы адсорбции определяется тем, происходит ли объемное расслаивание в равновесной фазе и образуется ли

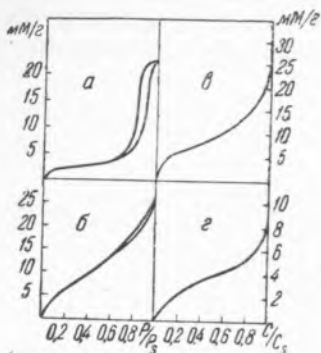


Рис. 3. Изотермы адсорбции: *a* — паров метилового спирта на крупнопористом силикагеле; *б* — паров метилового спирта на крупнопористом угле; *в* — метилового спирта из растворов в гептане на крупнопористом силикагеле; *г* — бутилового спирта из водных растворов на крупнопористом угле

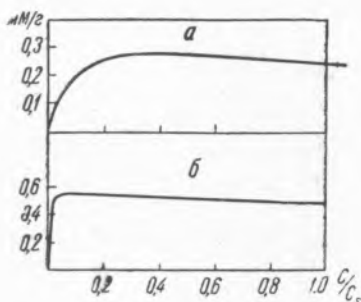


Рис. 4. Изотермы адсорбции кристаллизующихся из растворов поверхностно-активных веществ: *a* — стеариновой кислоты из растворов в CCl_4 на силикагеле; *б* — миристинового спирта из CCl_4 на алюмокремнегеле. На оси абсцисс — относительная концентрация

при этом смачивающая адсорбент жидкость, независимо от того, имеет ли место адсорбция из газовой фазы или из раствора в слабо адсорбирующемся растворителе.

Институт физической химии
Академии Наук СССР и
Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
29 V 1948

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ E. A. Guggenheim and N. K. Adam, Proc. Roy. Soc., A, **139**, 218 (1933).
- ² F. E. Bartell and F. G. Benner, J. Phys. Chem., **47**, 846 (1942).
- ³ A. Kiselev and K. Shcherbakova, Acta physicochim. URSS, **21**, 539 (1946).
- ⁴ О. М. Джигит, А. В. Киселев, М. Г. Терехова и К. Д. Щербакова, ЖФХ, **22**, 107 (1948).
- ⁵ W. G. Palmer, Proc. Roy. Soc., A, **160**, 254 (1937).
- ⁶ А. Фрумкин, А. Городетская и П. Тschuginoff, Acta physicochim. URSS, **1**, 12 (1934).
- ⁷ О. М. Джигит, А. В. Киселев и К. Г. Красильников, ДАН, **58**, 413 (1947).
- ⁸ А. В. Киселев, Усп. хим., **14**, 367 (1945).
- ⁹ А. В. Киселев, Н. Н. Микос, М. А. Романчук и К. Д. Щербакова, ЖФХ, **21**, 1223 (1947).
- ¹⁰ L. H. Reyerson and A. E. Cameron, J. Phys. Chem., **39**, 181 (1935); L. H. Reyerson and A. W. Wishart, *ibid.*, **41**, 943 (1937).
- ¹¹ R. C. Dunn and H. H. Pomeroy, J. Phys. Coll. Chem., **51**, 981 (1947)