

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

К. В. ЧМУТОВ и Н. Г. АЛЕКСЕЕВ

**ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАЗВУКОВОГО ОБЛУЧЕНИЯ
НА АДСОРБЦИЮ ЖИРНЫХ КИСЛОТ МЕЛКОПОРИСТЫМ
УГЛЕМ**

(Представлено академиком М. М. Дубининым 13 V 1949)

Явление обращения адсорбционного ряда жирных кислот было подробно изучено в работах М. М. Дубинина (1, 2). Известно, что обращение ряда имеет место лишь при адсорбции на мелкопористом угле и объясняется недоступностью внутренней поверхности мелких пор для больших молекул высших членов гомологического ряда. Адсорбция активным углем жирных кислот из водных растворов для случаев прямого и обратного рядов завершается в несколько часов, и поэтому принято считать, что в данном случае мы имеем дело с истинным адсорбционным равновесием.

С этим можно было бы согласиться, если бы поры угля представляли собою цилиндрические капилляры, а молекулы растворенного вещества — твердые шарики. Но так как поры активированного угля представляют собою геометрически чрезвычайно неопределенные образования, то вероятность проникновения в них цепочкообразной молекулы жирной кислоты не равна нулю, если даже длина цепи превышает эффективный диаметр поры. При некоторых положениях молекулы адсорбция на местах с наиболее высоким адсорбционным потенциалом, т. е. в мелких порах, все же может иметь место.

Развивая эту точку зрения, можно предположить, что большие молекулы способны образовывать барьеры, выключая, таким образом, целые участки пористой системы угля. Вводя некоторые механические возмущающие факторы, аналогичные взбалтыванию угля с раствором в обычных опытах по адсорбции растворенных веществ, можно ожидать дополнительного поглощения вещества вследствие увеличения относительной подвижности молекул.

Мы сделали попытку применить в качестве возмущающего фактора ультразвуковое поле. Механической аналогией такого вмешательства будет картина размещения мелких шариков в промежутках между крупными при компактной укладке последних и встряхивании всей системы.

Облучение угля с раствором производилось в стеклянных цилиндрах диаметром 20 мм. Дно цилиндра было изготовлено из слюдяной пластинки толщиной 0,05 мм, приклеенной пивцеином к шлифованному краю. Так как слюда легко расслаивается при механических воздействиях, края пластинки снаружи были укреплены при помощи латунной манжеты и карбинольной замазки. Подобная конструкция хорошо выдерживала до 20 облучений.

Мощность ультразвукового генератора, которым мы пользовались, характеризуется высотой масляного фонтана, достигавшей 50—70 мм

при частоте 2 мегагерц. Слюдяное дно пробирки с углем и раствором погружалось непосредственно в масляный фонтан.

В качестве адсорбентов мы пользовались двумя образцами активных беззольных углей, один из которых давал прямой, а другой — обратный адсорбционный ряд. Исследовалась адсорбция из растворов пропионовой, валериановой и гептиловой кислот.

Методика проведения опыта несколько отличалась от обычной и сводилась к следующему. В 6 пробирок для облучения помещались навески угля по 0,1 г и наливалось по 2 мл воды. В 3 пробирках уголь в воде подвергался облучению ультразвуком в течение 3 мин. После этого во все 6 пробирок приливалось по 15 мл 0,01 N раствора соответственно каждой кислоты как к облученному, так и к необлученному углю. Все пробирки в течение 1 часа встряхивались на трясушке. Заметим, что из предварительных опытов было установлено, что 1 часа достаточно для достижения равновесия и что увеличение времени облучения не вносит каких-либо новых изменений.

Из каждой пробирки капиллярной пипеткой отбиралось по 15 мл раствора, 5 мл из которого шло для титрования микробюреткой. Так определялась равновесная концентрация. Уголь с оставшимся раствором подвергался облучению во всех 6 пробирках. В пробирки снова вносилось по 10 мл оставшихся после первого отбора растворов с равновесными концентрациями кислот и все пробирки взбалтывались в течение 1 часа.

При такой методике мы были свободны от влияния неоднородности средних проб угля и могли наблюдать малейшие изменения равновесия в системе после облучения как в случае предварительно облученного угля, так и для угля, уже содержащего адсорбированное вещество.

Предварительно нам следовало убедиться, что изменения, могущие быть в системе, не вызываются разрушением угля при облучении. С этой целью мы провели опыты по адсорбции на крупнопористом угле, дающем прямой ряд при адсорбции жирных кислот. Ввиду большой активности образца, навески угля в этих опытах были взяты по 0,05 г при прочих равных условиях.

Результаты опытов приведены в табл. 1.

Таблица 1

Кислоты	Адсорбция в мм/г		
	до облучения	после облучения	предварит. облучение
Пропионовая	1,190	1,238	1,190
Валериановая	2,210	2,224	2,210
Гептиловая	2,720	2,816	2,770

Предварительное облучение угля в воде не меняет в дальнейшем величины адсорбции. Можно, таким образом, считать, что при этой обработке уголь не подвергается дроблению, ведущему к увеличению поверхности. Некоторое увеличение адсорбции при облучении в растворе с равновесной концентрацией будет сопоставлено с результатами дальнейших опытов.

Результаты опытов адсорбции на мелкопористом угле приведены в табл. 2.

Во всех случаях после облучения в растворе равновесной концентрации мы имеем значительную дополнительную адсорбцию, в особенности для гептиловой кислоты. При предварительном облучении в воде адсорбционная способность угля понижается по пропионовой и валериановой кислотам и повышается (меньше, чем для облучения с равновесным раствором) по гептиловой кислоте.

Т а б л и ц а 2

Кислоты	Адсорбция в мМ /г		
	до облучения	после облучения	предварит. облучение
Пропионовая	0,749	0,895	0,475
Валериановая	0,210	0,247	0,093
Гептиловая	0,119	0,275	0,197

Наконец, последняя серия опытов была проведена с сорбентом, обладающим порами открытого типа, с сажей «Сферон б» (табл. 3).

Т а б л и ц а 3

Кислоты	Адсорбция в мМ/г		
	до облучения	после облучения	предварит. облучение
Пропионовая	0,066	Без изменения	
Валериановая	0,102		
Гептиловая	0,384		

Таким образом, ультразвуковое облучение для случая мелкопористого угля вызывает частичное обращение адсорбционного ряда, вернее, ряд делается смешанным. Наряду с этим для всех кислот повышается величина адсорбции в гораздо более значительной степени, чем это наблюдается для крупнопористого адсорбента. С нашей точки зрения, это явление объясняется увеличением подвижности молекул вещества, устранением стерических препятствий, своеобразным «утрясанием» молекул в порах сорбента. Непосредственным доказательством реальности такого предположения служит неизменность адсорбции при облучении на саже, где препятствий для адсорбции не существует.

Характерно относительно большое возрастание адсорбции гептиловой кислоты на мелкопористом угле при облучении. Здесь увеличение вероятности прохождения молекулы в поры угля складывается с термодинамической необходимостью увеличения адсорбции в гомологическом ряду кислот.

Факт уменьшения адсорбции пропионовой и валериановой кислот при предварительном облучении угля в воде не находит пока еще удовлетворительного объяснения. Если предположить, что ультрапористость обусловлена наличием тонкой структурной сетки внутри крупных пор, то разрушение такой сетки должно вызвать уменьшение адсорбции низших членов гомологического ряда и увеличение адсорбции гептиловой кислоты. В таком случае нужно допустить, что уголь, адсорбирующий молекулы воды, механически менее прочен, чем уже адсорбирующий молекулы кислот жирного ряда.

Нам кажется, что таким способом введения механических возмущающих факторов можно анализировать случаи ложных равновесий в явлениях адсорбции. В частности, этим методом нами проводится исследование явления гистерезиса при сорбции паров пористыми сорбентами.

Авторы приносят благодарность акад. М. М. Дубинину за паспортизованные образцы активных углей и проф. Б. Б. Кудрявцеву за предоставление возможности пользоваться ультразвуковым генератором.

Поступило
13 V 1949

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ М. М. Дубинин и Е. Д. Заверина, Acta physicochim. URSS, 4, 647 (1936). ² М. М. Дубинин, ЖОХ, 1, 289 (1931).