

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

К. Г. КРАСИЛЬНИКОВ и А. В. КИСЕЛЕВ

АБСОЛЮТНЫЕ ИЗОТЕРМЫ АДСОРБЦИИ ИЗ РАСТВОРОВ

ПОЛИМОЛЕКУЛЯРНАЯ АДСОРБЦИЯ И КАПИЛЛЯРНОЕ РАССЛАИВАНИЕ

(Представлено академиком М. М. Дубининым 13 I 1951)

При прямых измерениях адсорбции из растворов на твердых телах до сего времени ограничивались получением относительных величин, рассчитанных на единицу массы адсорбента. Успехи, достигнутые в последнее время в определении удельных поверхностей твердых адсорбентов, позволяют построить абсолютные изотермы адсорбции из растворов, так же как это было сделано в случае адсорбции паров (1). При этом представляется возможность сравнить адсорбцию на непористых и пористых адсорбентах и оценить роль моно- и полимолекулярной адсорбции, а также капиллярного расслаивания (2) при адсорбции из растворов.

В работе (1) было показано, что с помощью адсорбции малых по размерам молекул азота и метилового спирта можно достаточно точно определить удельную поверхность силикагелей второго и третьего структурных типов (3, 4), т. е. как однородно-крупнопористых, так и однородно-тонкопористых. Для исследования абсолютных изотерм адсорбции из растворов была выбрана, так же как и в работе (1), серия силикагелей: особо крупнопористый образец *E* (5, 1), однородно-крупнопористый образец ВХХ-2* (8) и образец № 45 (8, 9), промежуточный между вторым и третьим структурным типом, т. е. сравнительно мелкопористый. За неимением большого количества порошка кварца (1), для сравнения с адсорбцией на непористом гидрофильном адсорбенте были привлечены изотермы адсорбции на порошке BaSO₄V (11, 10). Структурные характеристики этих адсорбентов представлены в табл. 1.

В качестве компонентов раствора были выбраны фенол и гептан

Таблица 1

Структурные характеристики примененных адсорбентов

Адсорбент	Структурный тип	Общий объем пор в см ³ /г	Наиболее развитый диаметр пор в А	Удельная поверхность в м ² /г
BaSO ₄ V	I	нет	—	9,7
Силикагель <i>E</i>	II	1,72	200	320
Силикагель ВХХ-2	II	0,92	90	350
Силикагель № 45	II — III	0,53	30	600

* Силикагель Воскресенского химкомбината был промыт так же, как и в работе (6), но прокален не при 500°, а при 300°, поэтому его удельная поверхность несколько больше (см. (7)).

(8, 11). Изотермы снимались при 20° (насыщение в объеме приводит к кристаллизации) и при 40° (насыщение в объеме приводит к расслаиванию на две жидкости). Полученные для силикагеля *E* результаты при 20° представлены на рис. 1, а при 40° — на рис. 2. Из рисунков отчетливо видно, что в системе с объемным расслаиванием на две жидкости изотерма имеет резко выраженную S-образную форму,

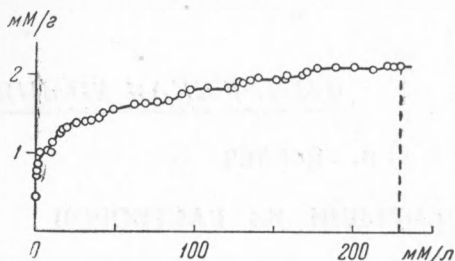


Рис. 1. Изотерма адсорбции фенола из растворов в гептане на силикагеле *E* при 20° (кристаллизация при объемном насыщении раствора). Вертикальным пунктиром отмечена концентрация насыщенного раствора

рис. 3 *a* сопоставлены абсолютные изотермы адсорбции фенола из раствора в гептане при 20° для всех трех силикагелей. Из рисунка видно, что все эти изотермы практически совпадают, т. е. вплоть до величин эффективных диаметров пор в 30 Å пористость силикагеля еще не оказывает заметного влияния на адсорбцию фенола. Вблизи объемного насыщения раствора абсолютная величина адсорбции a/s составляет около $6,5 \mu\text{M}/\text{m}^2$, что соответствует площади на молекулу фенола $\omega = s/a \cong 26 \text{ \AA}^2$. Таким образом, адсорбция фенола из растворов в гептане на силикагелях при 20° остается мономолекулярной вплоть до насыщения равновесного раствора.

Измерение адсорбции фенола из растворов в гептане может послужить теперь простым способом определения удельной поверхности силикагелей. Для этого надо определить адсорбцию a в мм/г и умножить на коэффициент, взятый из нашей абсолютной изотермы при соответствующей равновесной концентрации. Например, при

$$c = 100 \text{ мм/л} \quad s = 175 a \text{ м}^2/\text{г}.$$

Влияние природы поверхности твердого адсорбента можно видеть из рис. 3 *б*, на котором сопоставлены абсолютные изотермы адсорбции фенола из растворов в гептане на силикагеле *E* и на непористом порошке $\text{BaSO}_4 \cdot \text{V}$. В обоих случаях адсорбция остается мономолекулярной, однако в случае BaSO_4 , адсорбента с ионной решеткой, она достигает предела уже при $c = 0,1 c_s$, а в случае силикагеля она медленно возрастает во всем интервале концентраций c вплоть до $c = c_s$.

На рис. 4 сопоставлены абсолютные изотермы адсорбции фенола из растворов в гептане при 40° для непористого порошка $\text{BaSO}_4 \cdot \text{V}$

тогда как в случае кристаллизации при насыщении она имеет обычный вид вплоть до насыщения. Результаты опытов для силикагелей ВКХ-2 и № 45 были приведены в работе (8), а для $\text{BaSO}_4 \cdot \text{V}$ — в работе (11).

Пользуясь приведенными в табл. 1 величинами удельной поверхности, мы эти опытные относительные величины адсорбции a (на г) пересчитали в абсолютные величины $\Gamma = a/s$ (на м^2). Соответствующие изотермы представлены на рис. 3 *a* и 3 *б* (для 20°) и на рис. 4 (для 40°). На

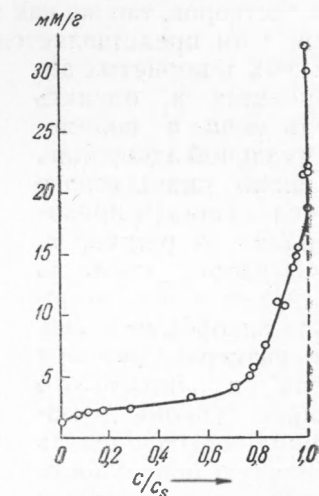


Рис. 2. Изотерма адсорбции фенола из растворов в гептане на силикагеле *E* при 40° (расслаивание при объемном насыщении раствора). На оси абсцисс — относительная концентрация c/c_s ($c_s \cong 1,3 \text{ М/л}$)

и для двух однородно-крупнопористых силикагелей. Во всех случаях изотермы имеют S-образную форму. В начальной области концентраций адсорбция во всех трех случаях мономолекулярная и изотермы практически сливаются, как и на рис. 3 для 20°. Однако при 40° имеются условия, благоприятные для полимолекулярной адсорбции и капиллярного расслаивания, т. к. при насыщении раствора в объеме он распадается на две жидкие фазы⁽¹²⁾. Поэтому с дальнейшим ростом концентрации изотермы расходятся. В случае $BaSO_4$ дело ограничивается полимолекулярной адсорбцией, в случае же силикагелей на последнюю налагается капиллярное расслаивание, впервые установленное нами в работе⁽²⁾. Этот эффект сказывается тем сильнее, чем больше объем пор.

Крупинки примененных в настоящей работе силикагелей были больше кристалликов $BaSO_4$, так как все силикагели перед опытами отделялись от тонких пылевидных частиц путем просеивания через сито в 10 000 отверстий на 1 см². Поэтому возможный внешний эффект расслаивания в зазорах между зернами должен был бы сказаться сильнее в случае $BaSO_4$. Тем не менее, в области относительных концентраций 0,7—1,0 сорбция пористыми сорбентами гораздо больше. Поэтому резкий подъем изотерм для крупнопористых силикагелей в этой области концентраций не может быть сведен к полимолекулярной адсорбции или к внешним явлениям, происходящим в зазорах между зернами адсорбентов. Он полностью объясняется капиллярным расслаиванием растворов, аналогичным капиллярной конденсации паров.

Из рис. 2 видно, что до $c/c_s = 1$ силикагель E сорбирует около 16—17 мМ фенола на грамм. В пересчете на объем жидкого фенола это дает около 1,5 см³/г. Если учесть, что при капиллярном расслаивании в поры входит и гептан, то это указывает на заполнение в результате капиллярного расслаивания всего объема пор силикагеля. Для силикагеля ВКХ-2 это было отмечено нами ранее⁽⁸⁾.

Таким образом, в этой работе удалось получить абсолютные изотермы адсорбции из растворов и разграничить роль моно- и полимолекулярной адсорбции и капиллярного расслаивания*.

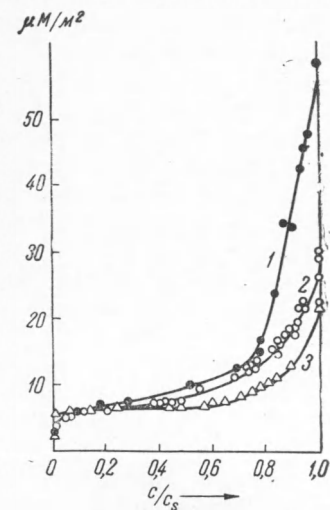


Рис. 4. Абсолютные изотермы адсорбции фенола из растворов в гептане при 40°. 1 — на силикагеле E, 2 — на силикагеле ВКХ-2, 3 — на $BaSO_4V$

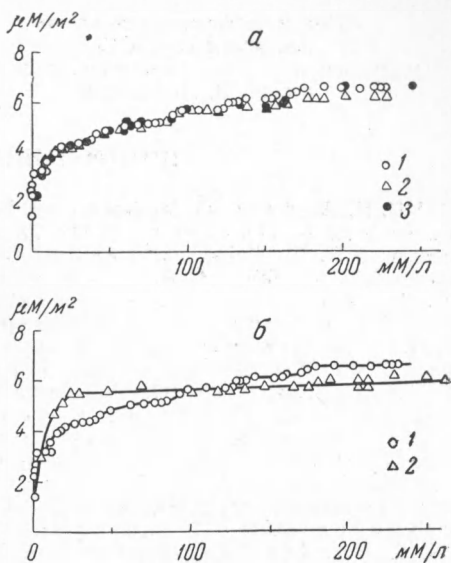


Рис. 3. Абсолютные изотермы адсорбции фенола из растворов в гептане при 20°. а — на силикагелях E (1), ВКХ-2 (2) и № 45 (3); б — на силикагеле E (1) и на $BaSO_4V$ (2)

* В работе Бартеля и сотр.⁽¹³⁾, появившейся в 1949 г. без ссылки на первую работу по капиллярному расслаиванию, опубликованную нами на 2 года раньше⁽²⁾,

Авторы выражают глубокую благодарность акад. М. М. Дубинину за интерес к работе и ее поддержку.

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

Поступило
6 I 1951

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. Н. Авгуль, О. М. Джигит, В. П. Древинг, М. В. Гурьев, А. В. Киселев и О. А. Лихачева, ДАН, **77**, № 1 (1951). ² О. М. Джигит, А. В. Киселев и К. Г. Красильников, ДАН, **58**, 413 (1947). ³ А. В. Киселев, ЖФХ, **23**, 452 (1949). ⁴ А. В. Киселев, Вестн. Моск. ун-та, № 11, 111 (1949). ⁵ Н. Н. Авгуль, О. М. Джигит, Н. М. Камакин, А. В. Киселев, В. М. Лукьянович, И. Е. Неймарк и Р. Ю. Шейнфайн, ДАН, **76**, № 6 (1951). ⁶ А. В. Киселев, Н. Н. Микос, М. А. Романчук и К. Д. Щербакова, ЖФХ, **21**, 1223 (1946). ⁷ Г. К. Боресков, М. С. Борисова, В. А. Дзисько, А. В. Киселев, О. А. Лихачева и Т. Н. Мороховец, ДАН, **62**, 649 (1948). ⁸ К. Г. Красильников и А. В. Киселев, ДАН, **63**, 693 (1948). ⁹ Г. К. Боресков, М. С. Борисова, О. М. Джигит, В. А. Дзисько, В. П. Древинг, А. В. Киселев и О. А. Лихачева, ЖФХ, **22**, 603 (1948). ¹⁰ Б. В. Ильин, А. В. Киселев, В. Ф. Киселев, О. А. Лихачева и К. Д. Щербакова, ДАН, **76**, № 6 (1950). ¹¹ А. В. Киселев и К. Г. Красильников, ДАН, **77**, № 5 (1951). ¹² А. В. Киселев, ДАН, **61**, 657 (1948). ¹³ R. S. Hansen Ying-Fu and F. E. Bartell, Journ. Phys. Coll. Chem., **53**, 769 (1949). ¹⁴ О. М. Джигит, М. М. Дубинин, А. В. Киселев и К. Д. Щербакова, ДАН, **54**, 141 (1946).

приведены S-образные изотермы адсорбции из растворов на углях. Однако авторы, во-первых, не доходили до насыщения и, во-вторых, пытались объяснить форму изотерм лишь полимолекулярной адсорбцией, совершенно игнорируя влияние открытого нами капиллярного расслаивания. Выше была показана несостоятельность этого объяснения в случае адсорбции пористыми телами. Применение же представлений полимолекулярной адсорбции к изотермам адсорбции из растворов было сделано нами еще в 1946 г. (¹⁴).