

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. В. КИСЕЛЕВ и К. Г. КРАСИЛЬНИКОВ

**МОНО- И ПОЛИМОЛЕКУЛЯРНАЯ АДСОРБЦИЯ ИЗ РАСТВОРОВ
НА НЕПОРИСТОМ АДСОРБЕНТЕ**

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

Несмотря на большую важность для теории, адсорбция из растворов на кристаллических непористых адсорбентах изучена очень мало. Даже по вопросу о толщине адсорбционного слоя существуют резко расходящиеся мнения. Распространенным является представление об образовании при адсорбции из растворов поверхностно-активных веществ мономолекулярных слоев ориентированных молекул. В пользу этого говорят измерения адсорбции из растворов на непористых порошках с известной удельной поверхностью⁽¹⁻³⁾.

С другой стороны, было выдвинуто представление об образовании весьма толстых пленок в этих случаях. В работе⁽⁴⁾ адсорбционным пленкам поверхностно-активных веществ, образовавшимся из растворов на порошке кварца, была приписана толщина во много десятков молекул.

Это расхождение в представлениях о толщине адсорбционного слоя имеется и в случае адсорбции паров. В работах^(5,6) был сделан вывод об образовании в этом случае (при давлениях, равных 0,8—0,9 от давления насыщенного пара) пленок толщиной в десятки молекулярных слоев, тогда как непосредственные измерения адсорбции паров на непористых адсорбентах⁽⁷⁻⁹⁾ привели к толщине адсорбционного слоя в этой области в 2—4 молекулы.

Нами было отмечено⁽¹⁰⁾, что на форму изотермы адсорбции паров и растворенных веществ, а следовательно, и на толщину образующихся при этом пленок влияет состояние выделяющейся при объемном насыщении пара или раствора новой фазы. В случае выделения кристаллов изотермы адсорбции имеют «нормальный» вид, в случае выделения смачивающей жидкости они имеют S-образную форму.

Представляло интерес исследование этих явлений в одной и той же системе: непористый адсорбент — поверхностно-активное вещество — растворитель. Нами была выбрана система BaSO_4 — фенол — гептан. Удельная поверхность примененного препарата BaSO_4V была тщательно определена⁽¹¹⁾, так что мы могли построить абсолютные изотермы, отнеся количество адсорбированного вещества к единице поверхности адсорбента⁽⁹⁾.

Компоненты раствора (фенол и гептан) были выбраны так, чтобы в одной и той же системе можно было изучить случай объемной кристаллизации (при 20°) и объемного расслаивания (при 40°)⁽¹²⁾. Кроме того, на препарате BaSO_4IV ⁽¹¹⁾ была исследована адсорбция метилового спирта из растворов в гептане при 20° (расслаивание при насыщении).

табл. 1 и на рис. 1 представлена изотерма адсорбции фенола из растворов в гептане на $\text{BaSO}_4 \text{ V}$ при 20° (кристаллизация при объемном насыщении).

Таблица 1

Результаты измерений адсорбции фенола из растворов в гептане на порошке $\text{BaSO}_4 \text{ V}$ при 20°

Концентрация равновесного раствора в мМ/л	Адсорбированное количество в мМ/г	Концентрация равновесного раствора в мМ/л	Адсорбированное количество в мМ/г
4	0,028	166	0,056
13	0,046	174	0,058
16,5	0,052	179	0,059
24	0,055	187	0,060
29	0,055	209	0,054
46	0,053	209	0,058
68	0,057	215	0,053
100	0,055	215	0,059
115	0,053	231	0,061
124	0,056	251	0,058
133	0,056	262	0,058
142	0,057		

Из рисунка видно, что уже при весьма малых концентрациях (около 25 мМ/л, или 0,1 от насыщения) адсорбция достигает предела, после чего остается практически неизменной вплоть до обла-

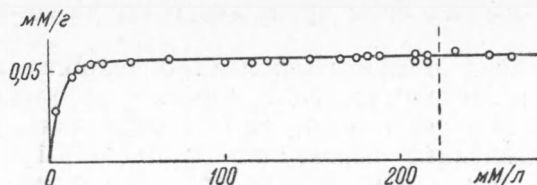


Рис. 1. Изотерма адсорбции фенола из растворов в гептане на порошке $\text{BaSO}_4 \text{ V}$ при 20° (случай кристаллизации при насыщении). Вертикальным пунктиром отмечена концентрация насыщенного раствора

сти пересыщенных растворов. При этом адсорбция a составляет около $58 \mu\text{M}/\text{г}$, что при величине удельной поверхности препарата $s = 9,7 \text{ м}^2/\text{г}$ соответствует площадке, приходящейся на молекулу фенола в адсорбционном слое,

$$\omega = \frac{9,7 \cdot 10^4 \cdot 10^{16}}{58 \cdot 10^{-6} \cdot 6,02 \cdot 10^{23}} \cong 28 \text{ \AA}^2;$$

т. е. мономолекулярному слою ориентированных молекул (как и в случае адсорбции масляной кислоты из растворов в CCl_4 на $\text{BaSO}_4 \text{ III}$ (4)).

На рис. 2 представлена изотерма адсорбции для той же системы при 40° (расплаивание на две жидкости при насыщении, концентрация насыщенного раствора составляла около 1,3 М/л). Из рисунка видно, что в этом случае, как было предположено ранее (10), изотерма имеет S-образный характер: после первичной мономолекулярной области, соответствующей величинам относительных концентраций c/c_s ,

до 0,6, изотерма начинает подниматься, указывая на образование полимолекулярного слоя. Однако даже при $c/c_s=0,9$ толщина слоя не превышает 2 — 3-молекулярной*.

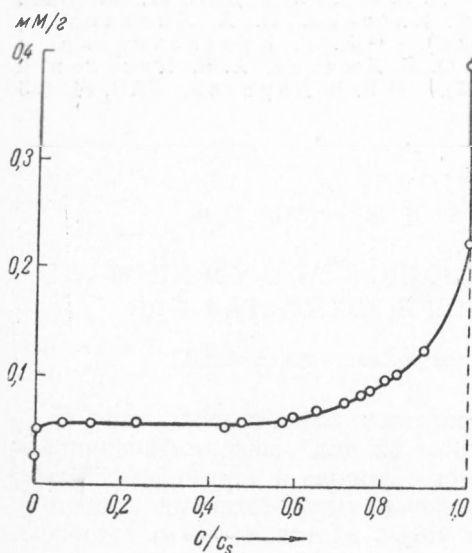


Рис. 2. Изотерма адсорбции фенола из растворов в гептане на порошке $BaSO_4 V$ при 40° (случай расслаивания при насыщении)

На рис. 3 приведена S-образная изотерма адсорбции метилового спирта из растворов в гептане на порошке $BaSO_4 IVa$. Здесь также имеется обширная область мономолекулярной адсорбции; при приближении к насыщению (к объемному расслаиванию) происходит утолщение этого слоя**

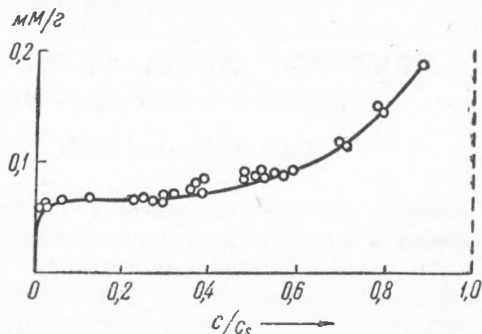


Рис. 3. Изотерма адсорбции метилового спирта из растворов в гептане на порошке $BaSO_4 IVa$ при 20° (случай расслаивания при насыщении)

Таким образом, в случае систем, в которых при объемном насыщении происходит кристаллизация, адсорбция из растворов на непористом твердом адсорбенте приводит к образованию плотного мономолекулярного слоя. В случае объемно-расслаивающихся систем изотерма адсорбции S-образна, адсорбция полимолекулярна. Однако и в этом случае толщина образующейся полимолекулярной пленки невелика***.

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

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

Поступило
3 I 1951

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ W. J. D. Harkins and D. Gans, Journ. Am. Chem. Soc., **53**, 2804 (1931).
² W. Ewing, *ibid.*, **61**, 1317 (1939). ³ А. В. Киселев и Т. С. Киселева, ДАН, **59**, 925 (1948). ⁴ К. А. Поспелова, ЖФХ, **11**, 99 (1938). ⁵ Б. В. Дерягин,

* Если допустить, что между зернами адсорбента возможно капиллярное расслаивание (¹³), то толщина полимолекулярного слоя может быть еще несколько меньше.

** На эти наши измерения ссылается Б. В. Дерягин (¹⁴); он пишет, однако, что мы измерили адсорбцию пропилового спирта из водных растворов. Это ошибка, во-первых, потому, что мы измерили адсорбцию метилового спирта, а не пропилового, и во-вторых, потому, что измерения велись не из водных растворов, а из растворов в гептане; из водных растворов на $BaSO_4$ адсорбировалась бы преимущественно вода.

*** В том случае, когда поверхностно-активное вещество смешивается с растворителем, изотерма адсорбции проходит через максимум, и адсорбционный слой остается мономолекулярным (¹⁵).

В. О. Гольданский и Б. В. Карасев, ДАН, **57**, 697 (1947). ⁶ Н. М. Чирков и В. О. Гольданский, Проблемы кинетики и катализа, **6**, 332 (1949).
⁷ G. E. Boyd and N. K. Livingston, Journ. Am. Chem. Soc. **64**, 2383 (1942).
⁸ Б. П. Беринг и В. В. Серпинский, ЖФХ, **22**, 1058 (1948). ⁹ Н. Н. Авгуль, О. М. Джигит, В. П. Древинг, М. В. Гурьев, А. В. Киселев и О. А. Лихачева, ДАН, **77**, № 1 (1951). ¹⁰ А. В. Киселев, ДАН, **61**, 657 (1948).
¹¹ Б. В. Ильин, А. В. Киселев, В. Ф. Киселев, О. А. Лихачева и К. Д. Щербакова, ДАН, **75**, № 6 (1950). ¹² К. Г. Красильников и А. В. Киселев, ДАН, **63**, 693 (1948). ¹³ О. М. Джигит, А. В. Киселев и К. Г. Красильников, ДАН, **58**, 413 (1947). ¹⁴ Б. В. Дерягин, ДАН, **61**, 653 (1948).