

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. Ф. КИСЕЛЕВ и К. Г. КРАСИЛЬНИКОВ

ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИИ И ТЕПЛОТ АДСОРБЦИИ ФЕНОЛА
ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ НЕПОРИСТОЙ САЖЕЙ

(Представлено академиком М. М. Дубининым 5 VII 1952)

Работы (1-3), посвященные исследованию изотерм адсорбции из растворов, в случае взаимно ограниченно растворимых жидкостей проводились изолированно от изучения теплот адсорбции для тех же систем: полных калориметрических измерений теплот адсорбции из таких растворов до сих пор сделано не было. В связи с этим представляло большой интерес исследование теплот адсорбции из растворов параллельно

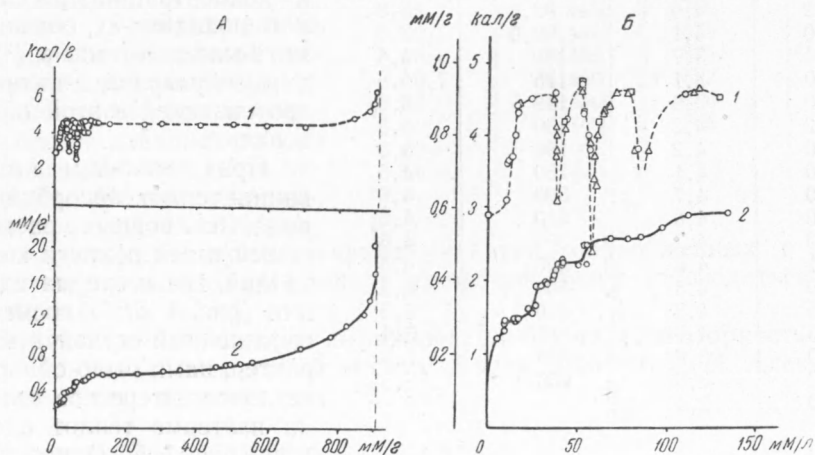


Рис. 1. А — Изотерма теплот адсорбции (1) и изотерма адсорбции (2) фенола из водных растворов непористой сажей; вертикальным пунктиром отмечена концентрация насыщенного раствора. Б — начальные области изотерм, представленных на А; разными точками обозначены измерения на разных порциях сажи

изучению изотерм адсорбции в тех случаях, когда из раствора при насыщении выделяется новая жидкая фаза (расплавление).

Удобной системой, расслаивающейся при комнатной температуре, является система фенол — вода. В качестве адсорбента мы выбрали непористую сажу со сферическими частицами Spheron Grade 6, хорошо изученную в литературе (4, 5). Исходный образец сажи прокаливался при 900° в вакууме при давлении 0,1—0,2 мм рт. ст. в течение 7 час. Как показано в (4), такая обработка не изменяет величины удельной

поверхности сажи. Полученный таким образом препарат сажи непосредственно применялся для измерений адсорбции из растворов, которые производились так же, как и в (3). Для калориметрических измерений препарат сажи вторично откачивался в калориметрических ампулах при 400° под высоким вакуумом в течение недели. Ампулки отпайвались под вакуумом.

Измерения теплот адсорбции из растворов производились в калориметре с постоянным теплообменом, в основном сходном с универсальным

Таблица 1

Результаты измерений теплот адсорбции фенола из водных растворов сажей

Концентр. равновесн. раствора в мМ/л	Теплота адсорбции в кал/г	Концентр. равновесн. раствора в мМ/л	Теплота адсорбции в кал/г
Вода	2,9±0,06	59,0	3,4
10,0	3,1	59,0	3,7
10,5	3,6	60,0	3,3
12,0	3,6 ₅	61,0	4,0
13,0	3,7	61,0	4,2
15,0	4,0	64,5	4,3
15,5	4,3 ₅	65,0	4,3
16,5	4,2 ₅	68,0	4,4
17,0	4,4	72,0	4,6
23,5	4,5	78,0	4,6
36,0	4,5	80,0	4,6
37,1	4,6	82,0	3,8
37,2	4,0	82,5	3,8
37,0	4,1	90,0	3,8
37,4	3,7	110	4,6
38,0	3,1	115	4,6
39,0	3,8	118	4,6 ₅
41,2	4,2	130	4,5
43,0	4,2	150	4,5
43,0	4,1	250	4,5
52,0	4,7	300	4,6
52,0	4,6	410	4,5 ₅
52,0	4,7	500	4,6
52,1	4,6	590	4,5
53,0	4,3	700	4,5
53,5	4,3	840	5,0
56,5	4,0	885	5,4
57,0	3,9	895	5,8
57,0	3,8	900	6,5
58,0	2,4		

адсорбционным калориметром № 2, описанным в (6). Методика калориметрических измерений была та же, что и в (7). Результаты измерений теплот адсорбции приведены в табл. 1 и на рис. 1 А, 1.

В табл. 2 и на рис. 1 А, 2, приведены результаты измерений адсорбции фенола из водных растворов сажей*.

Из рис. 1 видно, что как изотерма теплот адсорбции, так и изотерма адсорбции имеют явно выраженный S-образный характер. Рост адсорбции и, соответственно, рост теплоты адсорбции при концентрациях, близких к концентрации расслаивания, повидимому, обязан, как это было показано в (2), полимолекулярной адсорбции, протекающей в этой области концентраций.

При детальном исследовании теплот адсорбции фенола из водных растворов сажей в той области концентраций, где изотерма адсорбции (рис. 1 Б, 2) носит явно выраженный ступенчатый характер, нами было обнаружено новое интересное явление: на изотерме теплот адсорбции (рис. 1 Б, 1) наблюдался

ряд резко выраженных минимумов теплоты. При сопоставлении полученных данных (рис. Б, 1 и 2) было установлено, что минимумы на изотерме теплот и ступеньки на изотерме адсорбции лежат при одних и тех же концентрациях. Вполне возможно, что детальное изучение остальной части изотермы теплоты позволит выявить еще несколько подобных минимумов.

В этой работе не ставилась задача нахождения самых низких точек минимумов, что при имеющейся методике, когда каждая точка кривой есть результат отдельного калориметрического опыта, весьма затруднительно. Измерения теплот адсорбции и величины адсорбции производились на разных порциях сажи, обработанных вышеуказанным способом. Все эти измерения показали хорошую воспроизводимость.

* В измерениях изотермы адсорбции принимал участие Ю. С. Никитин.

Следует отметить, что при измерении теплот адсорбции мы не заметили каких-либо аномалий в кинетике выделения тепла для опытов, соответствующих минимумам теплоты адсорбции, что было установлено в ряде опытов длительными (до 3 час.) измерениями калориметрического хода после разбивания ампулки в калориметре. Как в случае смачивания сажи чистой водой, так и растворами фенола, в основном все тепло выделялось в течение 4—5 мин. после разбивания ампулки с сажей.

Полученные результаты показывают, что существует определенная связь между ступеньками на изотерме адсорбции и минимумами на изотерме теплот. Ступенчатые изотермы, неоднократно описанные в литературе, до сих пор не получили однозначного объяснения. Несомненно, что дальнейшее изучение теплот адсорбции для ступенчатых изотерм адсорбции представляет большой интерес для интерпретации этого явления, в котором, возможно, определенную роль играют различные переориентации молекул в поверхностном слое и взаимодействия их с активными группами на поверхности сажи^(8, 5). Можно ожидать,

что и для ступенчатых изотерм в системе силикагель—фенол—гептан, обнаруженных в⁽³⁾, на соответствующей изотерме теплот адсорбции будут наблюдаться аналогичные явления.

В заключение авторы выражают глубокую благодарность проф. Б. В. Ильину за постоянный интерес к этой работе и Г. И. Александровой за помощь в измерениях.

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

Поступило
2 VI 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ О. М. Джигит, А. В. Киселев, К. Г. Красильников, ДАН, **58**, 413 (1947).
² А. В. Киселев, К. Г. Красильников, ДАН, **77**, 831 (1951). ³ К. Г. Красильников, А. В. Киселев, ДАН, **63**, 693 (1948). ⁴ М. М. Дубинин, Д. П. Тимощев, ДАН, **76**, 555 (1951). ⁵ W. D. Schaeffer, M. H. Polley, W. R. Smith, J. Phys. and Coll. Chem., **54**, 227 (1950). ⁶ А. В. Киселев, В. Ф. Киселев, Н. Н. Микос-Авгуль, Г. Г. Муттик, А. Д. Рунов, К. Д. Шербакова, Тр. Ин-та физ. хим. АН СССР, в. **1**, 68 (1940). ⁷ А. Д. Рунов, А. В. Киселев, В. Ф. Киселев, С. Н. Алексеев, ЖФХ, **23**, 1005 (1949). ⁸ М. М. Дубинин, Физико-химические основы сорбционной техники, 1935.