Доклады Академии наук СССР
1955. Том 100, № 1

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. В. КИСЕЛЕВ и Ю. А. ЭЛЬТЕКОВ

АДСОРБЦИЯ БЕНЗОЛА ИЗ РАСТВОРОВ В ГЕПТАНЕ НА СИЛИКАГЕЛЯХ РАЗНОЙ СТРУКТУРЫ

(Представлено академиком М. М. Дубининым 5 V 1954)

В работах ([1,2]) было показано, что в хроматографических колонках тонкопористые силикагели разделяют смеси бензол — гептан лучше, чем крупнопористые. Это явление представляет большой теоретический и практический интерес. В наших работах было показано, что сужение пор силикагелей третьего структурного типа (однороднотонкопористых) резко увеличивает крутизну подъема абсолютных изотерм адсорбции таких углеводородов, как гептан ([3]) и изопентан ([4]). Адсорбционный потенциал силикагелей по отношению к этим веществам при уменьшении диаметра пор до величин меньше 50 Å резко усиливается. Усиление адсорбционного потенциала при сильном сужении пор было недавно обнаружено нами и для молекул азота, молярный объем которых много меньше ([5]). Опыты О. М. Джигит в нашей лаборатории показали, что и при адсорбции паров бензола сужение пор силикагеля вызывает резкое увеличение крутизны изотермы.

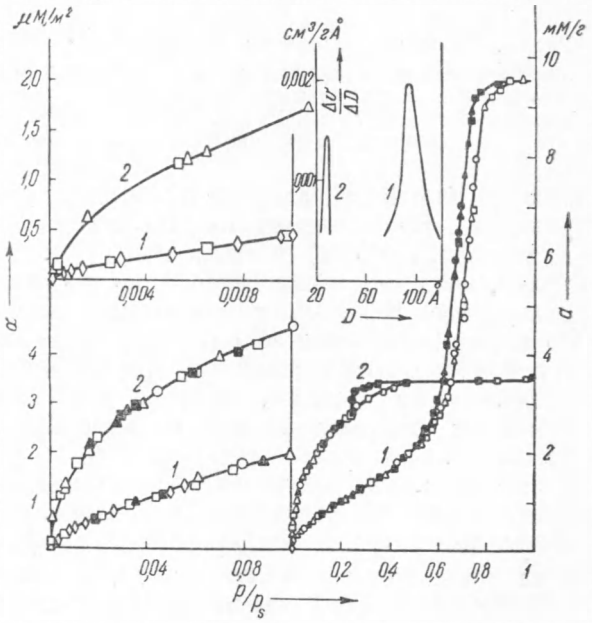


Рис. 1. Справа: изотермы адсорбции паров бензола на силикагелях КСК (*1*) и КСМ (*2*). Слева: соответствующие абсолютные изотермы в областях малых давлений. Разными значками обозначены разные серии измерений, черные точки — десорбция. Справа вверху — кривые распределения объема пор по их размерам

Таким образом, сужение пор силикагеля до известных размеров заметно усиливает адсорбцию индивидуальных углеводородов. Предстояло выяснить, как оно скажется на избирательной адсорбции из углеводородных смесей, в частности, из жидких смесей бензол — гептан, разделение которых обычно употребляется для оценки хроматографического действия силикагелей ([1,2]). В настоящей работе исследованы абсолютные изотермы адсорбции бензола из паров и из жидких растворов в гептане на двух однородно-пористых силикагелях: крупнопористом КСК и мелкопористом КСМ.

Продажные силигагели были промыты кипячением с соляной кислотой и водой и прогреты при 300°. Изотермы адсорбции паров бензола были измерены при помощи ранее описанной объемно-капиллярной установки (4). Адсорбция бензола из растворов в гептане определялась по изменению состава жидкости после длительного встряхивания ее с навесками силикагеля в запаянных ампулах в термостате. Состав жидких смесей бензол — гептан определялся при помощи интерферометра по калибровочным кривым, выражающим зависимость показаний интерферометра от объемной концентрации c_2(М/л) растворов.

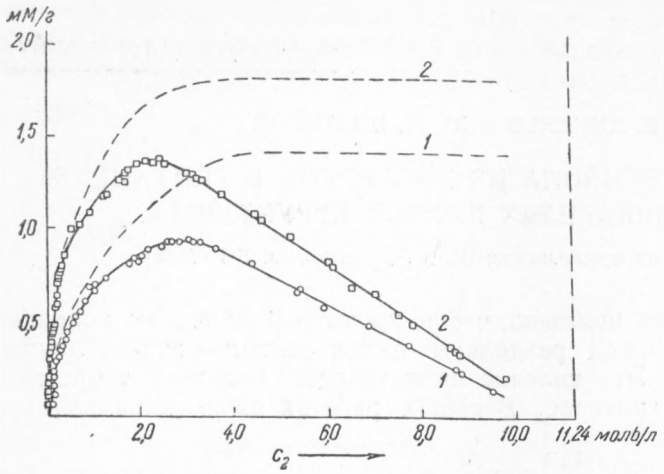


Рис. 2. Изотермы адсорбции (избытка) $x_2^{(v)}$ (сплошные линии) и полного содержания в адсорбционном объеме a_2 (пунктирные линии) бензола из растворов в гептане на силикагелях КСК (*1*) и КСМ (*2*). Вертикальный пунктир — концентрация чистого бензола $c_2 = 1/v_2$

На рис. 1 представлены полученные изотермы адсорбции паров бензола на силикагелях КСК и КСМ, а также кривые распределения объема их пор по размерам, вычисленные из десорбционных ветвей изотерм, снятых для бензола (нами) и для воды (Л. Д. Беляковой). Из рисунка видно, что изотерма адсорбции паров бензола на мелкопористом силикагеле КСМ идет значительно круче. Это особенно ясно видно из сопоставления абсолютных изотерм для этих образцов в области малых относительных давлений, сделанного на том же рис. 1 слева. Таким образом, сужение пор силикагеля от 100 до 33 Å приводит к резкому усилению адсорбционного потенциала к парам бензола*.

На рис. 2 представлены полученные изотермы для адсорбции бензола из растворов в гептане. Сплошными линиями изображены изотермы адсорбированного количества как избытка бензола в адсорбционном объеме $x_2^{(v)}(c_2)$, а пунктирными — изотермы полного содержания бензола в адсорбционном объеме $a_2(c_2)$ (6). Изотермы $a_2(c_2)$ вычислены из изотерм $x_2^{(v)}(c_2)$ при помощи соотношения

$$a_2 = x_2^{(v)} + v_a c_2, \qquad (1)$$

где v_a — адсорбционный объем, определяемый по наклону линейно падающих ветвей этих изотерм (6):

$$v_a = -\frac{\partial x_2^{(v)}}{\partial c_2}. \qquad (2)$$

В соответствии с большей величиной удельной поверхности s изотермы $x_2^{(v)}(c_2)$ и $a_2(c_2)$ для образца КСМ идут выше, чем для КСК. Из рис. 2 видно, что для мелкопористого образца максимум изотермы $x_2^{(v)}(c_2)$ сдвинут в сторону меньших концентраций (от $3{,}1_2$ до $2{,}3_8$ М / л).

* Это усиление может быть оценено из увеличения энергетической константы C уравнения полимолекулярной адсорбции (4) и составляет около 500 кал / М.

Согласно теории молекулярной адсорбции растворов В. К. Семенченко ([7]), концентрация преимущественно адсорбирующегося компонента 2, соответствующая максимальной адсорбции,

$$c_{2(x_2^{(v)}=x_{2\max}^{(v)})} = \frac{1}{(e^{-\Delta/2kT}+1)\,v_2}, \qquad (3)$$

где $-\Delta$ представляет разность изменений средних потенциальных энергий для молекул сильнее и слабее адсорбирующихся компонентов при их переходе из объема равновесного раствора в адсорбционный объем, а v_2 —молярный объем сильнее адсорбирующегося компонента *. В интересующем нас случае для обеих изотерм v_2 (молярный объем бензола) не изменяется, следовательно, смещение максимума в сторону меньших c_2 связано с увеличением $-\Delta$, т. е. адсорбционного потенциала, которое составляет около 400 кал/М. Таким образом, адсорбционный потенциал бензола увеличивается при сужении пор силикагеля не только при адсорбции из чистых паров, но и из его жидких смесей с гептаном.

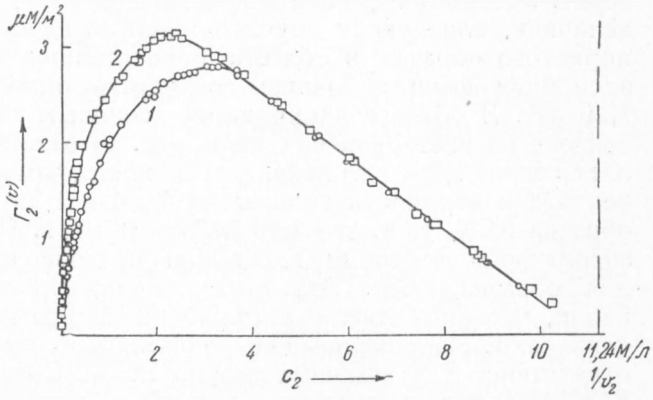


Рис. 3. Абсолютные изотермы адсорбции $\Gamma_2^{(v)}$ бензола из растворов в гептане на силикагелях КСК (кружки) и КСМ (квадраты)

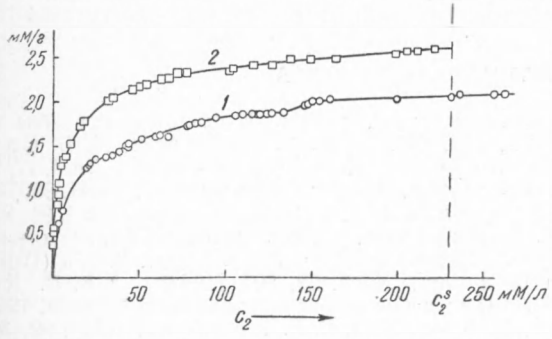


Рис. 4. Изотермы адсорбции фенола из растворов в гептане на силикагелях КСК (*1*) и КСМ (*2*). Вертикальный пунктир — концентрация насыщенного раствора c_2^s

Большой интерес представляет далее переход к абсолютным изотермам адсорбции бензола из растворов в гептане этими силикагелями. Для образца КСК определение удельной поверхности s из изотерм адсорбции различных паров приводит к близким величинам (около 340 м²/г). На основании этой величины s была построена абсолютная изотерма адсорбции $\Gamma_2^{(v)}(c_2)$, изображенная на рис. 3. Наклон нисходящей ветви этой абсолютной изотермы адсорбции выражает толщину адсорбционного слоя ([9]) $\tau = -\partial\Gamma_2^{(v)}/\partial c_2 = 3{,}7_5$ Å, что близко совпадает с ван-дер-ваальсовой толщиной бензольного кольца, составляющей 3,7 Å ([10]). Таким образом, при адсорбции из растворов в гептане молекулы бензола ориентируются параллельно поверхности силикагеля **.

* Теория эта была распространена нами и на случай адсорбции на твердой поверхности ([8]).

** Из величины $a_2 = \Gamma_2^{(v)} + \tau c_2$, равной в пределе $4{,}1_8$ μМ/м², для площади, занимаемой молекулой бензола в плотном адсорбционном слое ω_0, получаем $40{,}_0$ Å². При адсорбции из растворов этот слой является более плотным, чем при адсорбции из паров на крупнопористых адсорбентах ([11]).

Для тонкопористого образца КСМ определение удельной поверхности, доступной для бензола, из изотерм адсорбции паров веществ с молекулами меньших размеров не является надежным. Поэтому мы сняли также изотермы адсорбции фенола (из растворов в гептане) — вещества с близким бензолу строением и молекулярным объемом. На рис. 4 приведены эти изотермы для обоих образцов силикагеля. Определение s для образца КСК методом приведения измеренной изотермы адсорбции фенола к абсолютной ([12],[13]) дало $s = 325$ м^2/г, т. е. величину, близкую к определенной по адсорбции паров. Для тонкопористого образца в области концентраций 100—120 мМ/л величина адсорбции фенола больше соответствующей величины для КСК в 1,29 раз. В области нисходящих линейных ветвей изотерм адсорбции бензола из растворов в гептане (рис. 2) отношение величин a_2 составляет также 1,29. Это позволяет принять, что доступная для адсорбции бензола поверхность силикагеля КСМ в 1,29 раз больше поверхности образца КСК, т. е. $s = 1{,}29 \cdot 340 = 440$ м^2/г. Отсюда можно вычислить абсолютную изотерму адсорбции бензола из растворов в гептане и для образца КСМ. Эта изотерма также нанесена на рис. 3, откуда видно, что нисходящие ветви обеих абсолютных изотерм практически совпадают. Максимальная величина адсорбции для образца КСМ в соответствии с указаниями теории В. К. Семенченко больше, чем для КСК, что также связано с ростом величины $-\Delta$, т. е. адсорбционного потенциала. Все это указывает на усиление адсорбционного потенциала бензола при адсорбции из смесей с гептаном, вызываемое сужением пор силикагеля. Этим и объясняется усиление хроматографического разделения смесей бензол — гептан при переходе к тонкопористым образцам.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
30 IV 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Е. А. Михайлова, Б. А. Казанский, Сборн. Исследования в области хроматографии, Изд. АН СССР, 1952, стр. 155. [2] И. Е. Неймарк, И. Б. Слинякова, там же, стр. 98. [3] Н. Н. Авгуль, М. В. Гурьев и др., ДАН, 77, 77 (1951). [4] В. П. Древинг, А. В. Киселев, Ю. А. Эльтеков, ДАН, 86, 349 (1952). [5] А. П. Карнаухов, А. В. Киселев, Е. В. Храпова, ДАН, 94, 915 (1954). [6] К. Д. Щербакова, А. В. Киселев, Сборн. работ по физич. химии, Изд. АН СССР, 1948, стр. 225. [7] В. К. Семенченко, Колл. журн., 9, 125 (1947). [8] О. М. Джигит, А. В. Киселев и др., ЖФХ, 22, 107 (1948). [9] А. В. Киселев, ДАН, 61, 657 (1948). [10] Л. Паулинг, Природа химической связи, 1947, стр. 189. [11] А. П. Карнаухов, А. В. Киселев, Е. В. Храпова, ДАН, 92, 361 (1953). [12] А. В. Киселев, Сборн. Исследования в области хроматографии, Изд. АН СССР, 1952, стр. 71. [13] А. В. Киселев, Сборн. Методы исследования структуры высокодисперсных и пористых тел, Изд. АН СССР, 1953, стр. 86.