О СПЕЦИФИЧНЫХ АДСОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВАХ АКТИВНЫХ УГЛЕЙ III.

ХАРАКТЕР ПОРИСТОСТИ УГЛЯ И ВРЕМЯ ДОСТИЖЕНИЯ АДСОРБЦИОННОГО РАВНОВЕСИЯ

М. М. Дубинин.

Из Московского химического института.

Многочисленными исследованиями доказано влияние структуры адсорбента на скорость адсорбции растворенных веществ. На опыте найдена малая скорость поглощения для адсорбентов с мелкой пористой структурой, ибо диффузия растворенного вещества весьма затруднена в мелких порах. Напротив, для адсорбентов с крупными, легко доступными порами скорость поглощения велика и адсорбционное равновесие практически устанавливается в течение нескольких минут. [1]

В предыдущем сообщении были изложены результаты опытов адсорбции гомологического ряда одноосновных жирных кислот и ряда неорганических кислот из водных растворов на углях из сахара активированных различным образом. [2] Согласно этих опытов, ориентация адсорбционных рядов зависела от условий активирования, причем для углей полученных с большим выходом (около 90%), наблюдалось обращение ряда Траубе и антивалентный ряд неорганических кислот. Эффект обращения рядов был объяснен различным характером пористости исследованных углей, однако прямых доказательств различия в их структуре в то время не имелось. Описываемые ниже опыты кинетического характера имеют своею целью экспериментальное обоснование приведенного выше объяснения.

I. В качестве адсорбентов применялись угли из сахара, полученные и активированные по методу, описанному в предыдущей статье. Условия активирования углей приведены в табл. 1, где через M обозначена исходная навеска угля в граммах, ϑ температура активирования в C°, t время активирования в часах, v скорость активирущего газа в литрах в час и W объем газа в литрах, затраченный для активирования. Неактивированный уголь из сахара, измельченный в ступке и прокаленный в вакууме при 850° обозначен № 1. Исходным продуктом для получения угля № 6 служил уголь № 5.

Для опытов применялись водные растворы: 0,01N пропионовой, валерьяновой и гентиловой кислот; 0,025N HCl, H_2SO_4 и H_3PO_4 и 0,1N раствор иода, содержавший 25 *г* KJ в литре. На 25 *см*³ растворов органических кислот бралось

[1] H. Freundlich. Kapillarchemie. 1923, стр. 230.

[2] М. Дубинин. Ж. Р. Х. О. (1930) в печати; Zts. phys. Chem. **150**, 145 (1930).

ТАБЛИЦА 1.

Активирующий газ	M в *г*	ϑ° C	t в час.	V в $\frac{л}{час}$	W в *л*	Выход в %	Обозначение угля
Воздух	10	850	4	0,82	3,27	92,5	2
»	10	850	2	1,85	3,70	92,1	3
»	10	850	8	1,025	8,22	86,2	4
CO_2	10	1000	8	3,54	28,3	54,8	5
Воздух	4[1]	500	4	1,93	7,72	83,0	6

0,1 *г* угля, для неорганических кислот 1 *г* и иода 0,25 *г*. Опыты с длительностью менее 4 часов велись в пробирках с притертыми пробками, остальные в запаянных пробирках. Способ перемешивания—периодический или непрерывный — практически не влиял на результаты опытов. Так при непрерывном перемешивании величина адсорбции гептиловой кислоты на угле № 4 равнялось 35,3% (время опыта 3 суток), при периодическом перебалтывании раствора от руки 2 раза в сутки (в остальное время пробирки находились в покое в горизонтальном положении) тот же уголь адсорбирует 36,4% (время опыта 3 суток). Для возможно большей сравнимости опытов пробирки с растворами перемешивались непрерывно первые 10 суток, в дальнейшем периодически 1—2 раза в сутки. По окончании опыта растворы подвергались центрифугированию, пробирки вскрывались и концентрации исследуемых веществ определялись путем титрования. Все опыты проводились при комнатной температуре 14—18°; результаты приведены в табл. № 2.

Из табл. 2 следует, что при адсорбции пропионовой кислоты на углях № 4 и № 2, которые считались мелкопористыми, равновесие устанавливается за время от 3 до 10 суток, напротив для крупнопористых углей № 5 и № 6 в течение 1 часа уже имеется постоянная величина поглощения. При адсорбции более крупных молекул гептиловой кислоты для мелкопористых углей № 4 и № 2 равновесие не устанавливается в течение 1 месяца, хотя рост величины поглощения становится уже весьма медленным. Адсорбционное равновесие для крупнопористых углей № 5 и № 6 практически достигается в течение 1 часа. Для адсорбции иода на угле № 4 постоянство поглощения наступает в промежутке времени от 1 до 20 суток.

На основании изложенных экспериментальных фактов возможно с полной очевидностью считать угли № 4 и № 2, дающие обратные ряды Траубе (см. далее) мелкопористыми, а угли № 5 и № 6, для которых наблюдается прямой ряд Траубе, как угли с крупными порами, легко проходимыми для молекул исследованных жирных кислот.

II. Время опыта и ориентация адсорбционных рядов.

На основании приведенных экспериментальных данных, для углей с широкими, легко доступными порами, состояние адсорбционного равновесия устанавливается достаточно быстро, так что применявшееся при исследовании

[1] Угля № 5.

ТАБЛИЦА 2.[1]

Пропионовая кислота.

Уголь № 4 [2]	Время опыта	1 ч.	3 ч.	1 с.	3 с.	10 с.
	% адсорбции.	47,6	50,3	54,8	58,9	58,5
Уголь № 2	Время опыта	1 ч.	2 с.	10 с.	31 с.	
	% адсорбции.	9,8	23,8	30,2	29,2	
Уголь № 5 [2]	Время опыта	1 ч.	5,5 ч.	25 ч.	3 с.	10 с.	35 с.
	% адсорбции.	70,1	70,8	71,1	70,8	71,1	71,1
Уголь № 6	Время опыта	1 ч.	1 с.	5 с.			
	% адсорбции.	28,5	31,0	30,5			

Гептиловая кислота.

Уголь № 4	Время опыта	1 ч.	2 с.	3 с.	10 с.	32 с.
	% адсорбции.	18,2	30,3	34,9	41,7	45,1
Уголь № 2	Время опыта	1 ч.	2 с.	10 с.	31 с.	
	% адсорбции.	3,2	3,7	9,8	10,5	
Уголь № 5	Время опыта	1 ч.	6,5 ч.	5 с.		
	% адсорбции.	97,3	98,4	98,4		
Уголь № 6	Время опыта	1 ч.	1 с.	3 с.	5 с.	
	% адсорбции.	93,7	94,0	94,8	95,4	

Иод

Уголь № 4	Время опыта	1 ч.	3,5 ч.	26,5 ч.	20 с.	32 с.
	% адсорбции.	51,0	53,3	60,6	65,7	65,0

адсорбционных рядов перемешивание раствора с углем в течение 1 часа практически давало статическую картину явления. [3] Напротив, для мелкопористого угля величина адсорбции значительно возрастает в течение первых 5—10 суток; в дальнейшем это увеличение поглощения становится все более и более медленным, однако через 1 месяц равновесие еще не устанавливается. Таким образом при непродолжительном перемешивании раствора с мелкопористым углем (напр. 1 час), мы прерываем опыт задолго до завершения поглощения и измеряем развитие кинетики адсорбции за некоторый промежуток времени. При различных скоростях адсорбции, падающих по мере возрастания величины молекул членов гомологического ряда жирных кислот (см. табл. 2), время опыта будет влиять на относительную величину адсорбции представителей ряда, ибо адсорбционные процессы для этих веществ будут прерваны в различных стадиях, тем более отстоящих от состояния равновесия, чем медленнее эти процессы протекают. Поэтому следует ожидать усиление эффекта обращения рядов для исследованных органических и неорганических кислот по мере уменьшения длительности опытов.

[1] Время опытов в часах сокращенно обозначено ч., в сутках с.

[2] В отличие от остальных опытов концентрация пропоновой кислоты 0,02 N.

[3] М. Дубинин. Loc. cic.

Результаты опытов различной длительности приведены в табл 3—9, где величины адсорбции выражены в процентах.

ТАБЛИЦА 3.
Уголь № 1.

Время опыта	1 ч.	2 с.	4 с.	10 с.	31 с.
Проп. к-та	3,9	6,9	9,9	11,7	14,7
Валер. »	1,3	2,0	3,3	4,3	4,9
Гептил. »	0,84	1,6	1,7	2,1	3.2

ТАБЛИЦА 4.
Уголь № 2.

Время опыта	1 ч.	2 с.	10 с.	31 с.
Проп. к-та	9,8	23,8	30,2	29,2
Валер. »	4,3	9,1	19,3	—
Гептил. »	3,2	3,7	9,8	10,5

ТАБЛИЦА 5.
Уголь № 4.

Время опыта	1 ч.	1 с.	3 с.	10 с.	32 с.
Проп. к-та	32,0	42,5	45,2	45,5	46,7
Валер. »	25,6	44,3	50,5	53,8	58,3
Гептил. »	18,2	30,3	34,9	41,7	45,1

ТАБЛИЦА 6.
Уголь № 5.

Время опыта	1 ч.	1 с.	10 с.	31 с.
Проп. к-та	52,0	52,2	55,5	55,4
Валер. »	85,8	86,0	85,0	87,8
Гептил. »	97,5	98,8	97,9	98,4

ТАБЛИЦА 7.
Уголь № 6.

Время опыта	1 ч.	1 с.	3 с.	5 с.
Проп. к-та	28,5	31,0	—	30,5
Валер. »	67,5	69,1	—	68,3
Гептил. »	93,7	94,0	94,8	95,4

ТАБЛИЦА 8.

Уголь № 3.

Время опыта	1 ч.	2 с.	10 с.	41 с.
HCl	24,3	46,5	49,5	51,4
H_2SO_4	5,2	8,3	11,4	14,0
H_3PO_4	3,4	3,6	6,3	10,6

ТАБЛИЦА 9.

Уголь № 4.

Время опыта	1 ч.	1 с.	11 с.	31 с.
HCl	38,3	54,3	52,1	56,4
H_2SO_4	26,0	—	41,9	46,0
H_3PO_4	31,3	48,7	42,3	52,2

Из таблиц 6—7 следует, что для углей с крупными порами № 5 и № 6 (с поверхностным окислом С), состояние адсорбционного равновесия для всех исследованных членов жирного ряда практически устанавливается в течение часа, поэтому ориентация адсорбционного ряда остается неизменной при дальнейшем увеличении времени опыта.

Для мелкопористого угля № 1 (табл. 3) адсорбция не завершается в течение месяца; по мере увеличения длительности опытов относительное различие в величинах адсорбции членов ряда несколько падает, однако нет никаких оснований ожидать изменения ориентации рядов по достижении равновесия. [1] В самом деле, для угля № 2 с не слишком отличною пористостью, равновесия практически достигается за 10 суток и ориентация ряда остается неизменною (см. табл. 4). Таким образом влияние малой продолжительности опытов сводится к усилению эффекта обращения рядов. В особенности это ясно заметно для угля № 4, отличающегося от углей № 1 и № 2 несколько более крупной пористостью: для опытов в течение 1 часа адсорбционный ряд жирных кислот обратен ряду Траубе; увеличение времени опытов до 1 суток делает ряд смешанным, однако в дальнейшем никакого качественного изменения ориентации ряда не наблюдается. Таким образом длительность опытов не может являться самостоятельной причиной обращения адсорбционных рядов.

Все сказанное для ряда жирных кислот одинаково относится и к ряду неорганических кислот (угли № 3 [2] и № 4; табл. 8—9).

---

[1] Для всех углей поставлены значительные опыты (1 год и более), как для органических, так и неорганических кислот. Об их результатах будет сообщено.

[2] Уголь № 3 мелкопористый; адсорбционный ряд органических кислот обратен ряду Траубе: пропиловая к-та 11,6%, валерьяновая к-та 4,3%, гентиловая к-та 3,4% (время опытов 1 час).

Выводы

1) Исследовано время установления состояния равновесия при адсорбции из водных растворов представителей гомологического ряда одноосновных жирных кислот (пропионовая, валерьяновая и гептиловая кислоты) и ряда неорганических кислот (HCl, H_2SO_4, H_3PO_4) на углях с различным характером пористости.

2) Время опыта, недостаточное для достижения равновесия, усиливает эффект обращения адсорбционных рядов на углях с мелкой пористой структурой.

Поступило в Редакцию
3 февраля 1931 г.