

ГОДИШЕН ЗБОРНИК
НА ФИЛОЗОФСКИОТ ФАКУЛТЕТ НА УНИВЕРЗИТЕТОТ ВО СКОПЈЕ
Природно-математички оддел
Книга 6 (1952), № 5
ANNUAIRE
DE LA FACULTÉ DE PHILOSOPHIE DE L'UNIVERSITÉ DE SKOPJE
Section des sciences naturelles
Tome 6 (1952), № 5

G. FLUMIANI, I. RUŽDIĆ, i B. BELIA

АДСОРПЦИЈА НА ЗАСИТЕНИ И НЕЗАСИТЕНИ ПАРИ
НА РАЗЛИЧНИ АДСОРБЕНТИ

G. FLUMIANI, I. RUŽDIĆ, B. BELIA

ÜBER DIE ADSORPTION VON GESÄTTIGTEN SOWIE
UNGESÄTTIGTEN DÄMPFEN DURCH VERSCHIEDENE
ADSORBIERENDE MITTEL



Скопје — Skopje
1953

АДСОРПЦИЈА НА ЗАСИТЕНИ И НЕЗАСИТЕНИ ПАРИ НА РАЗЛИЧНИ АДСОРБЕНТИ

I. соопштение

*Апаратура за мерење адсорпцијата на заситени пари
на чврсти адсорбенти*

G. FLUMIANI, I. RUŽDIĆ, i B. BELIA

За студија на интрамолекуларните односно капиларните сили кај појавата адсорпција од заситени и незаситени пари на чврсти адсорбенти склопена е една апаратура, со која можеме да ги репродуцираме резултатите на мерењето со добра подударност. Овдека го изнесуваме описот на апаратурата и текот на мерењето, што го вршеме од заситени пари.*

Сликата 1 ја претставува апаратурата направена од јенско стакло; таа е склопена од два основни дела:

1. делот од апаратурата со ознаката *A* претставува сад, каде што се испарува испитуваната течност што капе од биретата во неа; биретата е пикната во горното грло на садот *A*.

2. делот од апаратурата со ознаката *B* е адсорпционен сад; во него заситените пари допираат до адсорбентот што е иситнет во прав.

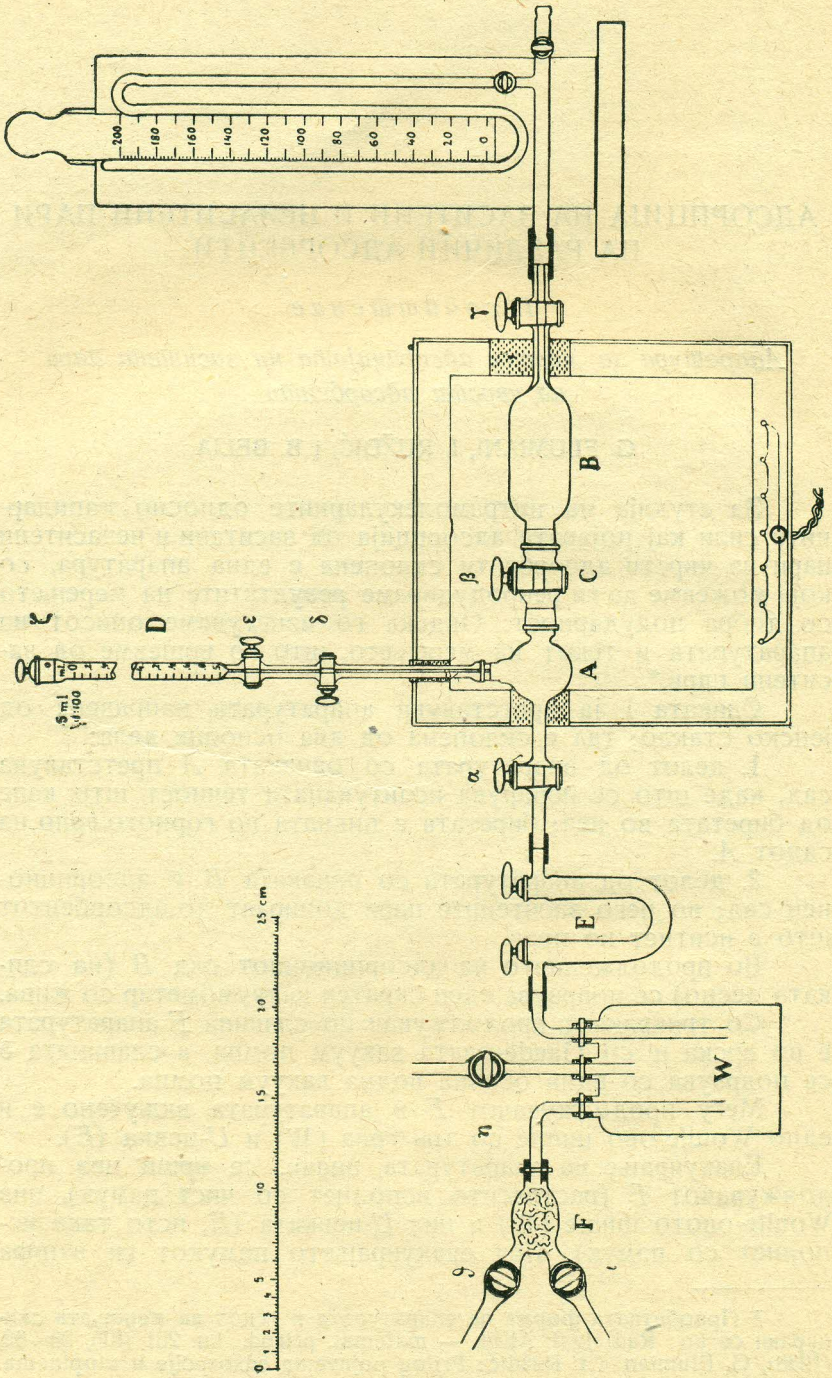
Во продолжението на адсорпциониот сад *B* (на сликата десно) се поврзува еден скратен вакуумометар со жива.

Со трикракиот продолжувач со славина *F* апаратурата е во врска и со Gaede-овата вакуум помпа, а славината \mathcal{E} се поврзува со една обична водна вакуум помпа.

Меѓу продолжувачот *F* и апаратурата вклучено е и едно Wouffe-ово шише со три грла (*W*) и *U*-цевка (*E*).

Евакуирање на апаратурата, значи, се врши низ продолжувачот *F* (растресито исполнет со чист памук), низ Wouffe-овото шише (*W*) и низ *U*-цевката (*E*, исто така исполнет со памук). При евакуирањето памукот ги запира

* Првобитната форма на апаратурата и текот на мерењета скицирани се во: Rad. Jgsl. Akad. — matemat. prirod., kn. 261 (81), 23—32, (1938), G. Flumiani i I. Ruždić: Prilog pojavama adsorpcije u otopinama.



частичките на иситнетиот адсорбент и така ја штити ротационата помпа, но тој има исто така за цел, да ја покаже наеднаш и најмалата загуба на претеглениот адсорбенс. Таквото мерење, каде што се покажала загуба на адсорбентот, треба да се поништи. При мерењето адсорпцијата на јагленот затоа ни служи бел памук како контраст, но кога ќе се испитува адсорпцијата на разни бели прашкови, нужно е да се импрегнира памукот црно или со некоја темна боја.

При опишувањето начинот на мерењето поблиску ќе бидат опишани поодделните делови и нивното поврзување со апаратурата. Меѓутоа, овдека е особено нужно да се истакне, дека славината β во сврзувачката цевка C мора да има отвор, чиј што пречник е најмалку 1 mm. , за да може лесно да дифундира испарениот адсорптив од садот A во адсорпциониот сад B . И двата овие сада при мерењето се сместени во еден воздушен термостат со електрично греење.

Славината γ излегува низ десниот страничен отвор на термостатот, за да може однадвор, без да се отвори термостатот, вртејќи го садот B да се мешаат супстанците што реагираат. Оваа операција може да се надгледува низ стакленото пенџерче на термостатот.

Биретата D , почнувајќи од славината ϵ е долга $25\text{--}30\text{ cm.}$ зафаќајќи волумен од околу 5 ml. ; доволно е, да е градуирана на десетинки од ml. Од сликата се подразбираат димензиите на одделните делови во однос на целиот уред, но дозволени се помали отстапувања од истите, бидејќи тие немаат влијание на точноста на резултатите.

На страничните видови на термостатот има четвртести отвори, низ кои што е лесно да се склопува и расклопува апаратурата во термостатот. Кога ќе се пристапува кон мерење во овие отвори се ставаат специјално направени блокови од плута или азбест.

Во адсорпциониот сад B се внесува приближно претеглено количество од адсорбенсот на кое сакаме да делуваат парите. Низ целиот тек на мерењето парите мораат да бидат заситени, како фаза на системот: течен адсорптив — неговите заситени пари — адсорбенс.

Кај секој систем се утврдува потребното време за поставување на ревнотежата.

Адсорбираното количество од заситените пари го мериме до четвртата децимала, а при тоа треба да се изврши оваа серија на мерења:

1. мерење тежината на евакуираниот адсорпционен сад B со сврзувачката цевка C и со славината γ (p_1);
2. мерење тежината на истите делови од апаратурата заедно со адсорбенсот (p_2);

3. со мерењето p_3 , ја утврдуваме тежината на истите делови од апаратурата, но исполнети со заситени пари на испитуваниот адсорптив;

4. најодзади p_4 е тежина што ги опфаќа: адсорпциониот сад B со цевката C , адсорбентот и заситените пари над него.

Мерењата p_3 и p_4 се вршат на иста температура.

Изнесот a е тежина на адсорбираните и неадсорбираните пари на адсорптивот во садот B ; го утврдуваме од релацијата:

$$a = p_4 - p_2.$$

Волуменот V на адсорпциониот сад B (од славината β до славината γ) се определува со пикнометар мерејќи ја тежината на дестилираната вода при оние температури, при кои што се вршат и мерењата на адсорпцијата;

Специфичната тежина на адсорбентот (s) најзгодно се утврдува по методот на лебдење при употреба на соодветни смеси од течности. Таа е потребна за пресметување волуменот (v) на претеглениот адсорбент по релацијата:

$$v = \frac{p_2 - p_1}{s}.$$

Од наведените податоци се пресметува p , што ни ја претставува тежината на заситените пари од адсорптивот над адсорбатот по успоставување на равнотезата;

$$p = p_3 - p_1 - \frac{p_3 - p_1}{V} \cdot v = (p_3 - p_1) \left(1 - \frac{v}{V} \right).$$

Ако се постави место v неговата вредност $\frac{p_2 - p_1}{s}$ се добива погодна равенка за првсметување:

$$p = p_3 - p_1 - \frac{(p_3 - p_1)(p_2 - p_1)}{sV}.$$

Од разликата $a - p$ значи произлегува тежината на адсорптивот на претеглената количина на адсорбентот; еден g на адсорбентот врзува според тоа, $\frac{a - p}{p_2 - p_1}$ грамови од адсорптивот.

Во нашите мерења радовно вршевме повеќе определувања земајќи ја од нив средната вредност. Работејќи внимателно се постигнати резултати со меѓусебно поклопување на втората децимала. При определувањето адсорпцијата во

некој од испитуваните системи треба да се евакуира адсорпциониот сад B до максимален вакуум, а потоа да му се премери тежината; ова евакуирање, след кое сакаме да ја определеме само тежината на празниот сад, можеме слободно да го вршиме и надвор од термостатот. Завртувајќи ја потоа славината β се прекинува вакуумот и низ грлото на садот B се внесуваат $1,5\text{--}2\text{ g}$ од адсорбентот. Откога ќе се склопи повторно апаратурата, пак се пристапува кон евакуирање но сега многу внимателно, пуштајќа ја прво водената помпа, а след неа — по исклучувањето на оваа — Gaede-овата помпа; со оваа мерка се избегнува распрскување на иситнетиот во прав адсорбент. При евакуирањето садот со адсорбентот го завртуваме $5\text{--}6$ пати за подобра десорпција. По постигнатиот максимален вакуум се препорачува, помпата да работи уште околу 20 минути а потоа се извршува мерењето p_2 . И ова евакуирање можеме да го извршуваме дури е апаратурата надвор од термостатот; со тоа се спестува доста време за монтирање апаратурата во термостатот.

По мерењето на p_2 апаратурата повторно ја вклучуваме, но сега во термостатот, кои пред тоа сме го регулирале на определена температура на која сметаме да вршиме една серија мерења. Пак пристапуваме на внимателно евакуирање, а при тоа славината δ останува отворена (ϵ е затворена). Кога ќе се постигне максималниот вакуум се затвара славината δ и веднаш се отвара славината ϵ , за да се наполни просторот меѓу ϵ и δ со течен адсорптив, со кој го наполниме баш сега горниот дел од биретата. Сега се затвораат славините α , γ и ϵ , а адсорптивот се пропушта во садот A , но така, да од просторот $\delta\text{--}\epsilon$ не истече полно. Оваа постапка на пропуштање на течноста од биретата во садот A се повторува кога ќе ни затреба, т. е. треба да се внимава, течната фаза на адсорптивот да биде во вишок низ целото време на успоставувањето на равнотежата. Времето што е потребно да се успостави равнотежа меѓу трите фази многу е различно. Овие разлики воглавно зависат од природата на адсорптивот. Во низата на поодделни мерења за различни адсорптиви (на ист адсорбент) времето варира од $4\text{--}30$ саати. Во овие системи каде што се потребни за успоставување на равнотежата $4\text{--}6$ саати треба адсорптивот побавно да капе од биретата. Па и мешањето треба да се врши дури пред крајот на успоставувањето на равнотежата. Со тоа успешно се избегнува брзиот пораст на температурата во целиот реакционен систем, којшто редовно настанува од ослободената топлина на адсорпцијата. Порастот на температурата се покажа како сериозна пречка за точна репродукција на резултатите, бидејќи тогаш дојдува до частична кондензација на парите во

садот *B* при паѓањето на температурата на онаа што е определена со термостатот.

Од изложеното се гледа, какви мерки треба да се земат во обзир, за да се отстранат што повеќе погрешките при мерењето.

Местата каде што се сврзува апаратурата мораат да бидат fino и непрекорно шлифовани. Заради растворотелното дејство на органските адсорптиви тие не можат да се подмачкуваат со масни супстанции. Значи, дека тие места треба да се подмачкуваат со графит или талк, добиени од фини суспензии. Ова не се однесува на подмачкувањето на славините и сврзувачките делови што се (на сликата лево) надвор од термостатот.

Во следните соопштениа ќе бидат изнесени резултатите на мерењата со цел да се определи областа во која важи Gurvič-евото правило.

G. Flumiani, I. Ruždić, B. Belia

ÜBER DIE ADSORPTION VON GESÄTTIGTEN SOWIE UNGESÄTTIGTEN DÄMPFEN DURCH VERSCHIEDENE ADSORBIERENDE MITTEL

I. Mitteilung

Eine Apparatur zu Messung der Adsorption gesättigter Dämpfe.

Durch das Studium intermolekularer bzw. kapillarer Kräfte angeregt, wurde versucht, eine Apparatur zu konstruieren, die die Adsorption von gesättigten sowie ungesättigten Dämpfen mit genügender Genauigkeit zu messen gestattet. An dieser Stelle soll die Beschreibung einer Apparatur gegeben werden, wie sie sich bei unseren Messungen der Adsorption gesättigter Dämpfe als brauchbar erwies.

Wie aus der Fig. 1 deutlich ersichtlich ist, besteht die aus Jenaer-Glas zusammengesetzte Apparatur aus zwei wesentlichen Teilen:

1. aus dem Verdampfungsgefäß *A*, dem aus einer aufgesetzten Bürette die zu verdampfende Flüssigkeit tropfenweise zugeführt wird, und
2. aus dem Adsorptionsgefäß *B*, in dem die gesättigten (bzw. ungesättigten) Dämpfe mit dem pulverförmigen Adsorbens in Berührung gelangen bzw. reagieren.

Hinter dem Adsorptionsgefäß *B* befindet sich noch ein gekürztes Hg-Vakuummeter.

Mittels eines Dreiweghahnes *F* ist die Apparatur durch den Arm ϑ mit einer Gaedeschen-Hochvakuumpumpe, durch den Arm ϑ mit einer gewöhnlichen Wasserstrahlpumpe verbunden.

Die Evakuierung der Apparatur erfolgt unter Einschaltung eines *U*-Rohres *E* und einer dreihalsigen Woulfeschen-Flasche *W*. Das *U*-Rohr *E* und der Ansatzteil des Dreiweghahnes *F* werden lose mit reinster Watte angefüllt.

Die Watte hält bei der Evakuierung etwa mitgerissene Teilchen des Adsorbens zurück, schützt somit die Rotationspumpe vor schädlichen Einwirkungen und zeigt zugleich den geringsten Verlust des Pulvers an.

Messungen bei denen ein Verlust am Pulver festgestellt wird werden vernachlässigt. Die Watte wird deswegen bei weissen Pulvern künstlich geschwärzt.

Bei der Besprechung der Arbeitsweise wird die Anordnung der Nebenteile der Apparatur, Verbindungsstücke, Glashähne etc. erläutert. Hier soll, hervorgehoben werden dass der Glashahn β des Verbindungsstückes C ein Lumen von wenigstens 7 mm Durchmesser haben muss. Es soll dadurch der Zutritt der gesättigten Dämpfe aus dem Gefäss A zum Adsorptionsgefäss B erleichtert werden.

Die Gefässe A und B befinden sich in einem elektrisch geheizten Luftthermostaten.

Der Hahn γ befindet sich ausserhalb des Thermostaten, wodurch eine Drehung des Gefässes B ermöglicht und damit ein Mischen der reagierenden Stoffe erzielt wird. Durch das Fensterglas des Thermostaten werden die Vorgänge beobachtet.

Die Bürette D hat einen Inhalt von cirka 5 ml und ist oberhalb des Hahnes α 25–30 cm lang; es genügt eine Graduierung auf zehntel ml. Aus der Fig. 1 sind übrigens die Dimensionen der angewandter Teile zu entnehmen. Ein strenges Einhalten der angegebenen Masse ist jedoch nicht nötig, da geringe Abweichungen die Genauigkeit der Resultate nicht beeinträchtigen.

Die Seitenwände des Thermostaten sind mit je einer viereckigen Öffnung versehen, wodurch ein leichtes Zusammensetzen und Auseinandernehmen der innerhalb des Thermostaten befindlichen Apparaturteile ermöglicht wird. Die Öffnungen sind mit passenden Kork-bezw. Asbeststücken ausgefüllt.

In dem Adsorptionsgefäss B wird eine abgewogene Menge des Adsorbens der Einwirkung von gesättigten Dämpfen ausgesetzt. Die Dämpfe bleiben während der Messung dauernd gesättigt und bilden eine der Phasen in System: *flüssiges Adsorptiv-dessen gesättigte Dämpfe-festes Adsorbens*.

Die zur Einstellung des Gleichgewichtes nötige Zeit wird für jedes System einzeln bestimmt.

Die adsorbierte Menge der gesättigten Dämpfe wird gravimetrisch bis zur vierten Dezimalstelle bestimmt wozu folgende Bestimmungen notwendig sind:

1. Wägung des leeren evakuierten Adsorptionsgefäss B samt Verbindungsstück C und Hahn γ (p_1);
2. Wägung des mit dem Adsorbens beschickten Gefässes B mit C (p_2);
3. (p_3) ist das Gewicht des mit den gesättigten Dämpfen angefüllten Adsorptionsgefässes B mit C ;
4. (p_4) ist das Gewicht des Adsorptionsgefässes B mit C , gefüllt mit dem Adsorbat und den gesättigten Dämpfen.

Die Beschichtung von B mit den Dämpfen muss in beiden Fällen bei derselben Temperatur erfolgen.

Das Gewicht a der adsorbierten und freien Dämpfe ergibt sich aus der Differenz ($p_4 - p_2$).

Das Volumen V des Adsorptionsgefässes B (von Hahn β bis Hahn γ) wird pyknometrisch durch Wägung mit destilliertem Wasser von derselben Versuchstemperatur bestimmt.

Das spezifische Gewicht des Adsorbens wird durch die Schwebemethode unter Zuhilfenahme entsprechen der Flüssigkeitsmischungen bestimmt. Daraus ergibt sich das Volumen v des Adsorbens $\frac{p_2 - p_1}{s}$.

Das Gewicht p der über dem Adsorbat nach Einstellung des Gleichgewichtes befindlichen freien Dämpfe ist demnach

$$p = p_3 - p_1 - \frac{p_3 - p_1}{V} \cdot v = (p_3 - p_1) \left(1 - \frac{v}{V}\right)$$

Die Gleichung gestaltet sich, einfacher, wenn man für v den Wert $\frac{p_2 - p_1}{s}$ einsetzt:

$$\rho = p_3 - p_1 - \frac{(p_3 - p_1)(p_2 - p_1)}{sV}$$

Wenn man nun von a das Gewicht des freien Adsorptivs p abzieht, so bekommt man das Gewicht der adsorbierten Dämpfe, 1 g des Adsorbens bindet somit $\frac{a-p}{p_2 - p_1}$ g des Adsorptivs.

Wir haben in der Regel ein und dieselbe Bestimmung mehrmals wiederholt und den Mittelwert berechnet. Beim Einhalten gewisse Vorsichtsmassregeln, die in Folgenden erwähnt werden, stimmten die Resultate der Messungen untereinander bis zur zweiten Dezimalstelle überein.

Wollen wir in einem gegebenen System die Adsorption bestimmen, so wird vorerst das Adsorptionsgefäss B (noch ausserhalb des Thermostaten) mittels der Gaede-Pumpe bis zum maximalen Vakuum evakuiert und gewogen. Durch Öffnen des Hahnes β wird das Vakuum aufgehoben und — je nach dem spezifischen Gewicht 1.5–2 g des Adsorbens in B gefüllt. Die Evakuierung geschieht jetzt allmählich zuerst durch die Wasserstrahlpumpe, dann durch die Gaede-Pumpe, um ein Verstreuen des Pulvers zu verhüten. Dann wird erneut gewogen (p_2). Es empfiehlt sich vor der Wägung nach Erreichung des maximalen Vakuums die Evakuierung noch cirka zwanzig Minuten fortzusetzen, um die Gewichtskonstanz zu sichern. Während der Evakuierung wird das Gefäss B mit dem Adsorbens 5 bis 6 Mal gedreht.

Dann wird die Apparatur im Thermostaten zusammengesetzt und der Thermostat auf die gewünschte Temperatur gebracht. Nun wird erneut vorsichtig evakuiert, wobei der Glashahn δ schon offen ist. Ist das maximale Vakuum erreicht, so schliesst man den Hahn δ und öffnet ϵ , wobei sich die Kapillare zwischen ϵ und δ mit dem Adsorptiv anfüllt. Jetzt werden die Hähne α , γ und ϵ geschlossen und das Adsorptiv aus der Kapillare bis auf einen geringen Rest in das Gefäss A abgelassen. Durch Abwechselndes Öffnen und Schliessen der Hähne δ und ϵ wird die Operation so lange wiederholt, bis die Apparatur mit gesättigten Dämpfen angefüllt ist; dies ist an dem Vorhandensein der flüssigen Phase des Adsorptivs in Gefäss A zu erkennen.

Die Zeit, die zur Einstellung des Gleichgewichtes der drei Phasen benötigt wird, ist sehr verschieden und hauptsächlich von der Natur des Adsorptivs abhängig. Bei einer Reihe von Einzelbestimmungen verschiedener Flüssigkeiten betrug sie vier bis dreissig Stunden. Im Falle, dass diese Zeit vier bis sechs Stunden beträgt, so ist das Adsorptiv sehr langsam hinzuzufügen. In diesem Falle wird das Mischen in Gefäss B erst kurz vor Beendigung der Reaktion vorgenommen. Hierdurch wird ein starkes Ansteigen der Temperatur durch die befreite Adsorptionswärme im Adsorptionsgefäss vermieden.

Es kann durch den Temperaturanstieg eine Erhöhung der Dampfdichte im Adsorptionsgefäss hervorgerufen werden, was eine teilweise Kondensation der Dämpfe beim Ausgleich der Temperatur zur Folge haben muss.

Aus dem Gesagten geht hervor, dass bei der Ausführung von Messungen stets Vorversuche mit grösster Sorgfalt vorzunehmen sind, um Versuchsfehler möglichst zu vermeiden.

Die Feingeschliffenen Teile der Apparatur werden nicht eingefettet, damit der Einwirkung organischer Substanzen vorgebeugt wird, sondern mit fein geschlämmten Grafit oder Talkum versehen.

In der nächsten Mitteilung sollen die Resultate einer Reihe von Messungen veröffentlicht werden, die zur Bestimmung des Gültigkeitsbereiches der Gurwitscher-Regel vorgenommen wurden.