

**ГОДИШЕН ЗБОРНИК**

**НА ФИЛОЗОФСКИОТ ФАКУЛТЕТ НА УНИВЕРЗИТЕТОТ ВО СКОПЈЕ**

Природно-математички оддел

Книга 7 (1954), № 3

**ANNUAIRE**

**DE LA FACULTÉ DE PHILOSOPHIE DE L'UNIVERSITÉ DE SKOPJE**

Section des sciences naturelles

Tome 7 (1954), № 3

---

G. FLUMIANI i B. BELIA

**АДСОРПЦИЈА НА ЗАСИТЕНИ И НЕЗАСИТЕНИ ПАРИ  
НА РАЗЛИЧНИ АДСОРБЕНТИ**

G. FLUMIANI und B. BELIA

**DIE ADSORPTION GESÄTTIGTER UND UNGESÄTTIGTER  
DÄMPFE DURCH VERSCHIEDENE ADSORBENTEN**

Скопје — Skopje

1954

# АДСОРПЦИЈА НА ЗАСИТЕНИ И НЕЗАСИТЕНИ ПАРИ НА РАЗЛИЧНИ АДСОРБЕНТИ

## II. соопштение

### Адсорпција на заситени пари на некој течни адсорптив на јагленост

G. FLUMIANI i B. BELIA

Важењето на Gurvič-евото правило досега не е доволно испитано,<sup>1)</sup> затоа сметавме дека е од интерес тоа правило да се подложи на систематско испитување. Па и Freundlich<sup>2)</sup> допушта неговото важење засега да не може насекаде да се примени. Freundlich-овиот приговор нарочно би се однесал на оние адсорптиви кај коишто е многу различна точката на вриењето.

Во прашање е адсорпцијата на заситените пари на разни течности (адсорптиви) на чврсти адсорбенти. По познатото Gurvič-ево правило определено количество од некој чврст адсорбент поврзува исти волумени од разни адсорптиви земено како течност. Правилото се изразува со релацијата:

$$v = g/\rho_r \dots\dots\dots^3)$$

Ги испитавме системите: заситени пари-јаглен. За адсорптиви се земено: јодметан, дихлорметан, трихлорметан, тетрачлорметан, трибромметан, јагленов дисулфид, бромметан, јодетан, 1, 2 - дихлоретан, 1, 2 - диброметан, 1, 1, 2, 2 - тетрабромметан, 1, 1, 2, 2 - тетрачлоретан, 1, 2, 2 - трихлоретан, хлорбензен, бромбензен, јодбензен, и вода. За адсорбенс е земен *Carbo animalis (medicinalis)* „*Ingelheim*“. Мерењата се

1) L. Gurvič, *Žurnal ruskago fiz. -him. občestva.* 47, 805 (1915); Coolidge, *J. Am. Chem. Soc.* 46, 586 (1924); Polanui i Goldmann, *Z. physik. Chem.* 132, 321 (1928); G. Flumiani i I. Ruždič, *Rad Jgst Akad.* 261, 29-31 (1938).

2) H. Freundlich, *Kapillarchemie*, I sv. str. 171. 4 izd. Leipzig (1930).

3) Овде се употребени истите знаци како и кај H. Freundlich, I sv. str. 188;

$g$  = адсорптив во грамови на еден грам адсорбент.

$\rho_r$  = специфична тежина на течниот адсорптив на температурата на која што е вршено мерењето.

$v$  = константа за дадениот адсорбенс, која го означува волуменот на врзаниот адсорптив земен како течност.

вршени на овие температури: 20°, 25°, 30°, 35° и 40°. Постапката<sup>4)</sup> е опишана во I соопштение.

Кај некои од поменатите системи (адсорптивите: јод-метан, дихлорметан, трихлорметан, брометан, јагленов дисулфид) релацијата  $v = g/\rho\tau$  важеше веќе после 4—7 часа. Меѓутоа, за другите адсорптиви добивме за истото време осетно помали вредности  $g$ . Во овој временски интервал (4—7 часа) изгледаше дека не се покоруваат другите системи на споменатото Gurvič-ево правило. Очевидно е дека мораше да се обрне поголемо внимание и на времето што е потребно да се успостави конечна рамнотежа. Така, се дојде до констатација дека за некои системи треба да се продолжи дејството на парите на адсорбенсот дури до триесет часа. Од тие причини ги поделивме нашите мерења во три групи (види ги таблиците I, II, III).

Во таблиците I—III се покажани резултатите при определени температури. Секое мерење е изведено 4—6 пати. Адсорбираните количества на парите ги определувавме на околу 1,500 g. јаглен, а од нив ги пресметувавме вредностите  $g$ .

Во системите, каде што точката на вриењето од адсорптивот беше сосем блиска до температурата на мерењето, резултатите не можеа добро да се репродуцираат, затоа се испуштени и во таблицата мерењата за таа температура.

Кај системите во таблицата I рамнотежата се успоставуваше, како што веќе споменавме, за 4—7 часа. Мешајќи го почесто реакциониот систем (обрнувајќи го адсорпциониот сад) можеше осетно да се скрати времето при кое се постигнуваше максималната адсорпција, но тоа често доведуваше до неточности во резултатите. Во I соопштение нагласивме дека причината е топлината на адсорпцијата; таа осетно ја покачува температурата на реакциониот систем, а со тоа и концентрацијата на парите, коишто по кондензацијата при изравнувањето на температурата даваат погрешни резултати.

Во таблицата II се изложени системите каде адсорпцијата побавно го достигнува својот максимум. Дури за 8—12 часа добивме вредности што можеа да се репродуцираат.

Во таблицата III се прикажани системите, за кои се сметаше во текот на мерењето дека кај нив не ќе може да важи Gurvič-евото правило; во првиот момент сметавме дека за овие системи би можел да важи Freundlich-овиот приговор. Оваа претпоставка изгледаше уште повероватна, бидејќи продолжувајќи го реагирањето по 1—2 часа, резултатите не покажаа осетни разлики. Затоа изгледаше дека се движат

<sup>4)</sup> Annuaire de la fac. de l'Univ. de Skopje, Section des sciences naturelles, tome 6, (1953), № 5, p. 3—10.

овие разлики во границите на дозволените грешки. Меѓутоа, кога — заради крајната контрола и потполна сигурност — го продолживме времето на реагирањето за уште толку (до околу 30 часа), се покажа, дека вредностите  $g$  ќе растат до износите од кои пресметаната вредност  $v$  многу добро се поклопува со вредностите  $v$  на системите од I и II таблица. При реагирањето на повеќе од 30 часа вредностите  $g$  (значи и  $v$ ) не растеа веќе кај ниеден систем од оваа група.

Сметаме дека е потребно да се укаже, дека при мерењето тежината на адсорбентот, треба адсорбентот при сите мерења да биде подложен на евакуирање на иста температура и за исто време. Иако нашите мерења се вршени при температури од  $20^{\circ}$ — $40^{\circ}$ , десорпцијата на јагленот секогаш е вршена само на  $20^{\circ}$ . Така се постигнува, јагленот во сите мерења да претставува секогаш пропорционално ист дел на „апсолутниот“ адсорбент. Можевме да утврдиме дека не е за препорака да се занемарува овој извор на грешки, бидејќи тие можат да бидат и осетни; ова особено ќе важи кај многу активните јаглени.

Таблицата IV ги дава вредностите  $v$  за нашите испитувани адсорптиви на *Carbo animalis „Ingelheim“*, кои се добиени на температурите од  $20^{\circ}$ — $40^{\circ}$ . Некои вредности  $v$  не се овде пресметани, бидејќи не се најдени во литературата податоци за соодветната  $\rho_{\tau}$ <sup>5)</sup>

За сравнување се извршени мерења уште со два постари медицински јаглени од непозната изработка. За да можеме паралелно да ги разгледуваме пресметаните  $v$  вредности на различните јаглени, извршивме мерења (само на  $20^{\circ}$ ) со истите адсорптиви. Во таблицата V се дадени овие вредности за *Carbo animalis „Ingelheim“* како и за споменатите два јаглена (јаглен I и јаглен II); еклатантно се истакнуваат големите разлики во  $v$  вредностите кај триве јаглени; оттука би излегувало дека е  $v$  навистина изразита константа за поодделни видови адсорбенти.

Паралелните мерења за брзината на успоставување на рамнотежата кај различни адсорбенти, ни даваат можност да загледаме и во некои специфични особини на испитуваните адсорбенти, иако не се подесени ни опишаната апаратура нити методот за студија на кинетиката кај појавата адсорпција. Така при мерењето на адсорпционата способност на испитаните три јаглени (со ист адсорптив) се по-

<sup>5)</sup> Вредностите  $\rho_{\tau}$ , т. е. специфичните тежини на адсорптивот при температурите на мерењата, се земени од *Internac. Critical Tables I и III, London—New York, 1926 и 1928* и од физичко-хемиските таблици од *Landolt—Börnstein*, или се пресметани од релациите во споменатите таблици со помош на параметарските вредности; сите вредности  $\rho_{\tau}$  се редуцирани на  $4^{\circ}$  во однос на водата.

кажа, дека се успостави конечната рамнотежа кај јагленот I и II осетно порано отколку кај *Carbo animalis „Ingelheim“*; I грам од јагленот I и од јагленот II врзува максимално количество од адсорптивот приближно во исто време во кое ја достигнува баш таа вредност и *Carbo animalis „Ingelheim“*. Од ова, можеби, смееме да изведеме закључок дека оние приближно исти количества од адсорптивот (адсорбирани во приближно исто време) се односат повеќе на надворешната површина, а само вредностите постигнати потоа би биле соодветни на износите кои припаѓаат на внатрешната површина.

Сметаме дека вакви паралелни мерења даваат можност меѓу два или повеќе адсорбенти да се види разликата меѓу оној со поголема и оној со помала внатрешна површина. Меѓутоа, треба да се истакне дека може да се добие ваков увид само во „брзи“ системи (на пример кога се применат адсорбтиви од таблицата I), бидејќи кај „бавните“ (на пример со адсорптивите од таблицата III) дифузијата на парите е е сосем бавна, па така и рамнотежата се успоставува бавно.

Freundlich<sup>6)</sup> во квоциентот  $v = g/\rho\tau$  не предвидувал разлики меѓу вредностите  $v$  и волуменот на адсорбираната фаза како таков. Меѓутоа испитувањата на D. T. Ewing и C. H. Spigway<sup>7)</sup> во системите силикагел — вода, покажаа за водата дека нејзината специфична тежина во адсорбатот на силикагелот има сосем други (поголеми) вредности, отколку специфичната тежина на слободната течна фаза. Значи, аналогно, би можеле да претпоставиме и кај нашите испитувања, дека вредностите  $v$  нема да претставуваат стварен волумен на врзаната течност во адсорбатот, но веројатно помал; тоа ќе зависи — колку од природата на адсорбентот — толку и од специфичната компресибилност на адсорптивот.

Во следните соопштенија ќе се дадат податоци за вредноста на  $v$  за низа други адсорбенти, од каде би можела да се види нејзината константност.

### Закључок

Мерењата на адсорпцијата од заситените пари на разни адсорптиви на јагленот покажаа дека може да се потврди важењето на Gurvič-евото правило ( $v = g/\rho\tau$ ) на поголем број системи; со паралелно испитување на брзината на постигнувањето на вредноста  $v$  кај различни адсорбенти можат да се добијат важни податоци за природата на самите адсорбенти.

<sup>6)</sup> L. c. str. 187.

<sup>7)</sup> J. Am. Chem. Soc. 52, 4635—41 (1930).

DIE ADSORPTION GESÄTTIGTER UND UNGESÄTTIGTER DÄMPFE  
DURCH VERSCHIEDENE ADSORBENTEN

## II. Mitteilung

## Die Adsorption von gesättigten Dämpfen einiger Flüssigkeiten an Kohle

G. FLUMIANI und B. BELIA

Unter Benutzung der in der I. Mitteilung<sup>1)</sup> beschriebenen Apparatur konnten wir Adsorptionsmessungen der gesättigten Dämpfe einiger Flüssigkeiten an Kohle mit gutem Erfolg reproduzieren. Wir wollten die Gültigkeit der Regel von Gurwitsch<sup>2)</sup> ( $v = g/\rho\tau$ ) in einer grösseren Anzahl von Systemen prüfen, da diese Regel wegen des geringen aus der Literatur bekannten Versuchsmateriales, bisher noch nicht allgemeinen anerkannt ist; ihre Gültigkeit wird sogar in Frage gestellt in Versuchsreihen mit Flüssigkeiten deren Siedepunkte weit voneinander entfernt liegen (Freundlich).

Die Tabellen I—III enthalten die Werte für Carbo medicinalis „Ingelheim“, bestimmt bei den Temperaturen der gesättigten Dämpfe von 20°, 30°, 35° und 40°. In den Systemen der Tabelle I werde das Gleichgewicht im Verlauf von 4—7 Stunden hergestellt, in den Systemen der Tabelle II im Verlauf von 8—12 Stunden, in denen der Tabelle III erst innerhalb von 15 bis 30 Stunden. Es ist daraus ersichtlich, die Bedeutung, welche für das richtige Beurteilen des Wertes  $v$ , der zur Erlangung des Endgleichgewichtes nötigen Zeit zukommt.

Die Werte  $v$  für alle von uns untersuchten Flüssigkeiten sind in Tabelle IV angeführt, woraus die erwartete Konstanz gut ersichtlich ist.

Gleichzeitig wurde die Adsorption von gesättigten Dämpfen der gleichen Flüssigkeiten an zwei jahrealten Proben (unbekanntem Herkunft) Medizinalkohole untersucht (vgl. Tabelle V); hier sind die grossen Unterschiede der Werte  $v$  gegen Carbo animalis „Ingelheim“ augenfällig.

Wir bemerkten, dass sich das Endgleichgewicht rascher einstellt bei diesen Kohlesorten, als bei Carbo medicinalis „Ingelheim“. Für diese älteren Kohletypen werde der Maximalwert für  $g$  in derselben Zeit erreicht, welche Carbo animalis „Ingelheim“ braucht, um genau die gleiche Quantität des Adsorptivs zu binden. Solche Parallelbeobachtungen der für die Erlangung des Gleichgewichtes nötigen Zeitwert können uns einigermaßen Einsicht gewähren in die Natur des Adsorbenten.

Dabei zeigte sich dass für parallelen Adsorptionsmessungen an verschiedenen Adsorbenten, die in Tabelle I angeführten Adsorptive geeigneter sind, weil bei solchen das Gleichgewicht rascher eingestellt wird. Mit den gesättigten Dämpfen der Flüssigkeiten aus Tabelle III konnte das Gleichgewicht an allen Kohlearten nur langsam erreicht werden, offenbar wegen der langsamen Diffusion ihrer Dämpfe.

In den folgenden Mitteilungen sollen die Versuchsergebnisse für die Konstante  $v$  bei einer Reihe anderer Adsorbenten veröffentlicht werden.

1) Annuaire de la Faculté de philosophie de l'Université de Skopje (Section des sciences naturelles) Tome 6 (1953) № 5.

2) Dieselben Bezeichnungen wie bei H. Freundlich;

$g$  = Adsorptiv in g auf 1 g des Adsorbenten;

$\rho$  = spezifisches Gewicht des flüssigen Adsorptivs bei der Versuchstemperatur  $\tau$ ;

$v$  = Konstante für ein bestimmtes Adsorbens die das Volumen des gebundenen Adsorptives angibt (angenommen als Flüssigkeit).

ТАБЛИЦА I

вредностите  $g$  добиени за *Carbo animalis* „*Ingelheim*“  
на температурите: 20°—40°

Adsorptiv	(20°)	(25°)	(30°)	(35°)	(40°)
Jodmetan	1,346—1,376	1,351—1,377	1,331—1,370	1,326—1,348	0,888—0,915
Dihlormetan	0,796—0,811	0,798—0,816	0,801—0,808	0,787—0,801	
Trihlormetan	0,920—0,935	0,918—0,934	0,909—0,926	0,891—0,906	
Brometan	0,879—0,894	0,868—0,888	0,860—0,872	0,786—0,753	
Jaglen disulfid (C S <sub>2</sub> )	0,762—0,780	0,751—0,775	0,742—0,761		

ТАБЛИЦА II

вредностите  $g$  добиени за *Carbo animalis* „*Ingelheim*“  
на температурите 20°—40°

Adsorptiv	(20°)	(25°)	(30°)	(35°)	(40°)
Tetrahlormetan	0,970—0,975	0,947—0,967	0,942—0,963	0,934—0,953	0,925—0,950
Jodetan	1,160—1,196	1,164—1,186	1,135—1,166	1,137—1,156	1,123—1,151
1, 2 — dihloretan	0,761—0,767	0,750—0,760	0,742—0,755	0,740—0,752	0,738—0,750
1, 2, 2 — trihloretan	0,890—0,911	0,888—0,901	0,880—0,891	0,878—0,883	0,874—0,879

ТАБЛИЦА III

вредностите  $g$  добиени за *Carbo animalis* „*Ingelheim*“  
на температурите: 20°—40°

Adsorptiv	(20°)	(25°)	(30°)	(35°)	(40°)
Tribrommetan	1,726—1,758	1,652—1,757	1,715—1,747	1,708—1,737	1,719—1,733
1, 2 — dibrometan	1,317—1,333	1,290—1,325	1,290—1,314	1,282—1,306	1,280—1,303
1, 1, 2, 2 — tetrahloretan	0,949—0,969	0,948—0,969	0,951—0,967	0,940—0,960	0,939—0,956
1, 1, 2, 2 — tetrabrometan	1,788—1,813	1,774—1,806	1,778—1,798	1,753—1,788	1,736—1,774
Hlorbenzen	0,669—0,683	0,661—0,681	0,664—0,675	0,654—0,663	0,649—0,659
Brombenzen	0,909—0,921	0,894—0,922	0,887—0,905	0,887—0,901	0,880—0,904
Jodbenzen	1,101—1,135	1,096—1,121	1,099—1,115	1,078—1,101	1,082—1,101
Voda (H <sub>2</sub> O)	0,573—0,584	0,570—0,581	0,567—0,576	0,565—0,572	0,566—0,577

ТАБЛИЦА IV

Општ преглед на добиените вредности  $v$  според измерените вредности  $g$  во системите, кои се наведени во таблиците I—III

Adsorptiv	$v$ (20°)	$v$ (25°)	$v$ (30°)	$v$ (35°)	$v$ (40°)
Jodmetan	0,590—0,604	0,597—0,608	0,591—0,607	0,592—0,602	
Dihlormetan	0,596—0,607				
Trihlormetan	0,618—0,628	0,620—0,631	0,618—0,630	0,610—0,621	0,612—0,630
Tetrahlormetan	0,602—0,611	0,597—0,610	0,598—0,611	0,597—0,609	0,594—0,611
Tribrommetan	0,597—0,608				
Jaglen disulfid (C S <sub>2</sub> )	0,603—0,617	0,598—0,617	0,595—0,609	0,593—0,607	
Brometan	0,602—0,612	0,599—0,612	0,597—0,606		
Jodetan	0,599—0,618	0,605—0,616	0,594—0,609	0,598—0,608	0,594—0,609
1, 2 — dihloretan	0,607—0,611	0,601—0,610	0,599—0,609	0,601—0,611	0,602—0,611
1, 2 — dibrometan	0,604—0,611	0,595—0,611	0,597—0,608	0,597—0,608	0,598—0,609
1, 1, 2, 2 — tetrahlo- retan	0,596—0,610	0,598—0,611	0,602—0,612	0,598—0,611	0,600—0,611
1, 1, 2, 2 — tetrabro- metan	0,603—0,612	0,601—0,612	0,605—0,611	0,598—0,610	0,595—0,608
1, 2, 2 — trihloreten	0,602—0,611				
Hlorbenzen	0,605—0,617	0,601—0,619	0,606—0,616	0,599—0,609	0,598—0,607
Brombenzen	0,608—0,616	0,601—0,619	0,598—0,611	0,602—0,615	0,599—0,615
Jodbenzen	0,601—0,620	0,601—0,615	0,601—0,614	0,596—0,609	0,601—0,612
Voda (H <sub>2</sub> O)	0,574—0,585	0,571—0,581	0,569—0,578	0,568—0,575	0,570—0,581

ТАБЛИЦА V

вредностите на коефициентот  $v=g/\rho_{\tau}$  на трите различни видови медицински јаглени на 20°

Adsorptiv	Carbo anim. „Ingelheim“	Carb. an. I	Carb. an. II
Jodmetan	0,590—0,604	0,421—0,435	0,365—0,371
Dihlormetan	0,596—0,607	0,417—0,428	0,361—0,376
Trihlormetan	0,618—0,628	0,425—0,436	0,369—0,373
Tetrahlormetan	0,602—0,611	0,422—0,435	0,371—0,380
Tribrommetan	0,597—0,608	0,418—0,427	0,365—0,373
Jaglen disulfid (C S <sub>2</sub> )	0,603—0,617	0,424—0,435	0,362—0,374
Brometan	0,602—0,612	0,426—0,437	0,368—0,372
Jodetan	0,599—0,618	0,419—0,432	0,364—0,377
1, 2 — dihloretan	0,607—0,611	0,429—0,434	0,373—0,379
1, 2 — dibrometan	0,604—0,611	0,418—0,435	0,371—0,381
1, 1, 2, 2 — tetrahloretan	0,596—0,610	0,427—0,434	0,367—0,375
1, 1, 2, 2 — tetrabrometan	0,603—0,612	0,420—0,436	0,371—0,379
1, 2, 2 — trihloreten	0,602—0,611	0,428—0,433	0,365—0,377
Hlorbenzen	0,605—0,617	0,417—0,426	0,362—0,375
Brombenzen	0,608—0,616	0,422—0,437	0,368—0,377
Jodbenzen	0,601—0,620	0,431—0,438	0,364—0,371
Voda (H <sub>2</sub> O)	0,574—0,585	0,409—0,417	0,357—0,365