

---

---

**PŮVODNÉ OZNÁMENIA**

---

---

**Štruktúrne sorpčné vlastnosti bentonitu z Fintíc**

J. MASÁR

*Katedra anorganickej a fyzikálnej chémie Prírodovedeckej fakulty Univerzity Komenského,  
Bratislava*

Stanovili sa adsorpčné izotermy benzénových a vodných pár pri 20 °C pre bentonit z Fintíc a Tonsil AC, z ktorých sa vypočítali údaje potrebné pre zhodnotenie ich štruktúrne sorpčných vlastností.

Úlohou tejto práce je štúdium sorpcie benzénových a vodných pár bentonitom z Fintíc, zaradenie bentonitu medzi štruktúrne typy podľa A. V. Kiseleva [1], výpočet špecifického povrchu podľa rovnice S. Brunauera, P. H. Emmetta a E. Tellera\* [2, 3] a vyhodnotenie sorpcie pár podľa rovnice BET, ktorú upravili L. G. Joyner, E. B. Weinberger a C. W. Montgomery [4]. Pre porovnanie sme skúmali aj štruktúrne sorpčné vlastnosti západonemeckého výrobku Tonsil AC.

**Experimentálna časť**

Základné fyzikálnochemické vlastnosti bentonitu z Fintíc sa opisujú v prácach M. Gregora a spolupracovníkov [5, 6]. Bentonit dodali Východoslovenské keramické závody, n. p., Košice, výrobok Tonsil AC Chemické závody J. Dimitrova, n. p., Bratislava.

Vzorky sme zmiešali s destilovanou vodou na hustú kašu, z ktorej sme urobili granulky tvaru valčeka o priemere 2,85 mm a výške 1,6 mm. Granulky sme vysušili do konštantnej váhy pri 110 °C. Sorpciu benzénových pár sme stanovovali na upravenej aparátúre, ktorú opísal F. Krezil [7]. Prístroj sme doplnili zariadením na vývoj benzénových pár [8].

Sorpciu vodných pár sme stanovovali na prístrojoch podľa Zsigmondyho a Bachmanna (pozri [9]), ktoré sme vkladali do termostatu. Na dosiahnutie určitého tlaku vodných pár sme použili kyselinu sírovú, ktorej koncentráciu udáva tab. v [10].

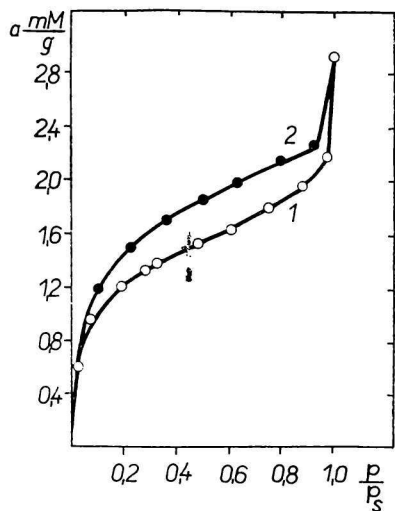
Sorpciu benzénových, ako aj vodných pár sme merali pri 20 °C; používali sme benzén bez tiofénu (Lachema, n. p.).

Na obr. 1 je izoterma sorpcie benzénových pár bentonitom z Fintíc, na obr. 2 izoterma sorpcie benzénových pár Tonsilom AC.

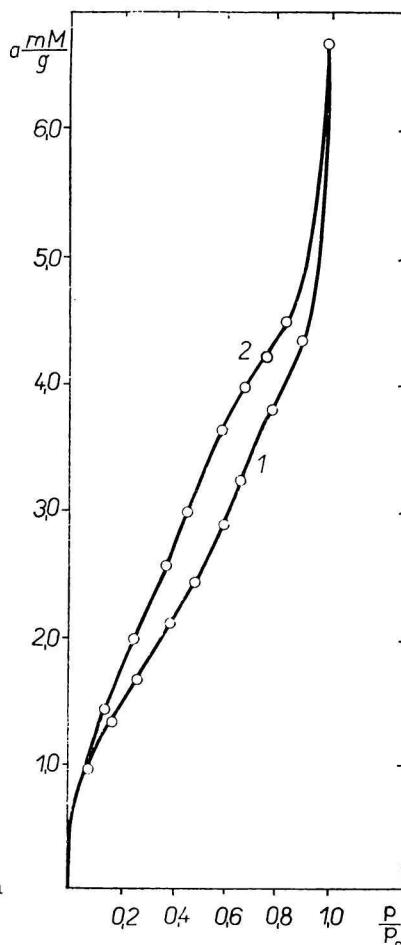
Obidve izotermy majú rovnaký charakter, líšia sa iba v množstve sorbovaných pár, ktoré v prípade Tonsilu AC je v celom rozsahu pomerných tlakov väčšie a pri tlaku nasýtených pár  $p/p_s = 1$  je viac než dvojnásobné v porovnaní s bentonitom z Fintíc.

---

\* Použitie skratky: BET rovnica S. Brunauera, P. H. Emmetta, E. Tellera; JWM rovnica L. G. Joynera, E. B. Weinbergera, C. W. Montgomeryho.



Obr. 1. Izoterma sorpcie benzénových pár bentonitom z Fintíc.  
1. sorpcia; 2. desorpcia.



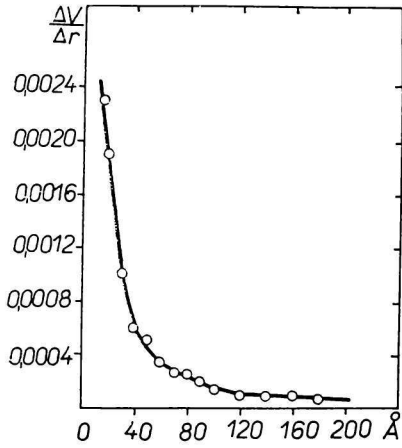
Obr. 2. Izoterma sorpcie benzénových pár Tonsilom AC.  
1. sorpcia; 2. desorpcia.

Z údajov desorpčnej časti izoteriem benzénových pár sme podľa Thomsonovej rovnice vypočítali hodnoty pre diferenciálne štruktúrne krivky, ktoré sú znázornené na obr. 3 a 4. Podľa nich možno usúdiť, že obidva sorbenty patria do štvrtého štruktúrneho typu (nerovnorodopórovité), kde nemajú prevahu póry s určitým polomerom.

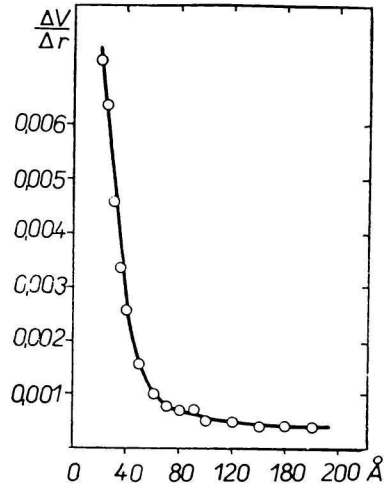
Na obr. 5 a 6 sú izotermy sorpcie vodných pár bentonitom z Fintíc a Tonsilom AC. Množstvo sorbovaných látok je po pomerný tlak  $p/p_s = 0,4$  približne rovnaké, ďalej až po tlak nasýtených pár je väčšie pre Tonsil AC. Ireverzibilita desorpčnej časti izotermy zasahuje v prípade bentonitu z Fintíc až do oblasti najmenších tlakov.

Pre výpočet špecifického povrchu sme použili rovnicu BET v tvare

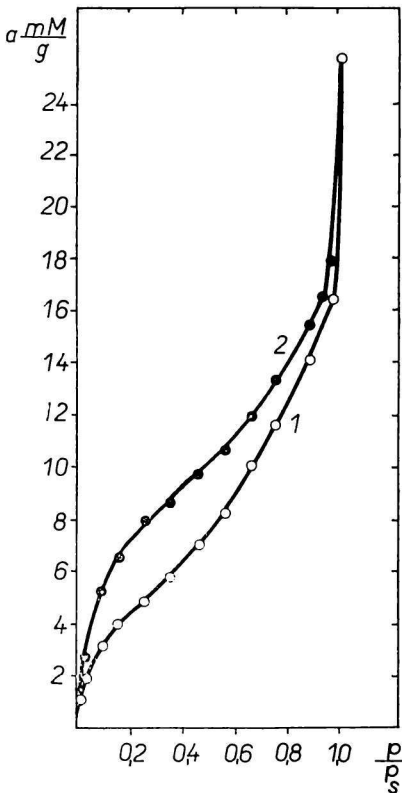
$$\frac{\frac{p}{p_s}}{a \left(1 - \frac{p}{p_s}\right)} = \frac{1}{a_m c} + \frac{c-1}{a_m c} \cdot \frac{p}{p_s} \quad (I)$$



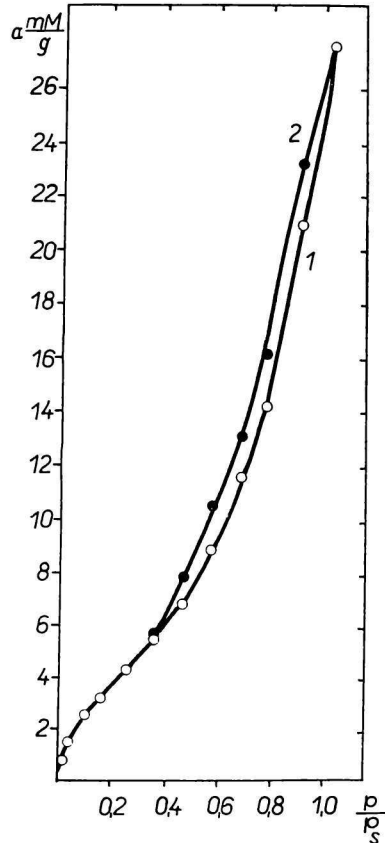
Obr. 3. Diferenčná štruktúrna krivka bentonitu z Fintíc.



Obr. 4. Diferenčná štruktúrna krivka Tonsilu AC.

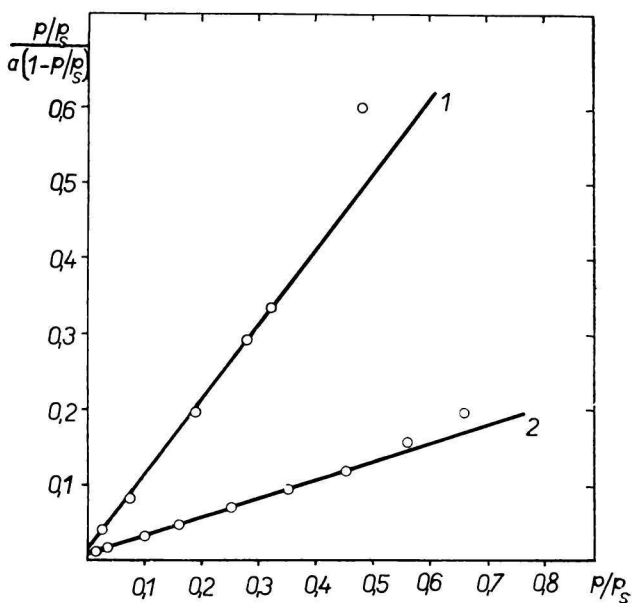


Obr. 5. Izoterma sorpcie vodných pár bentonitom z Fintíc.  
1. sorpcia; 2. desorpcia.

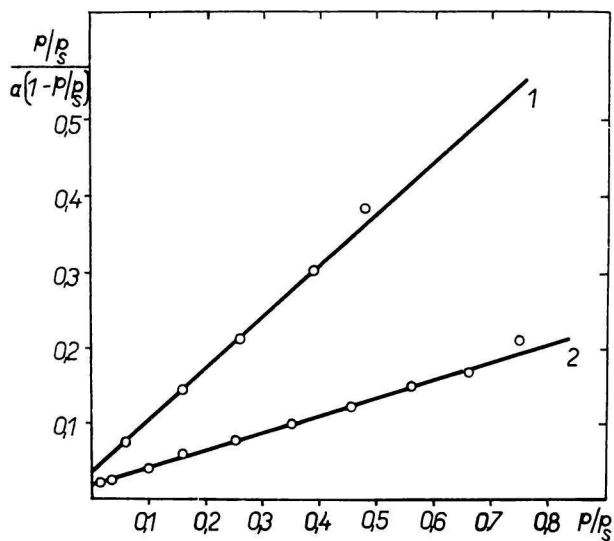


Obr. 6. Izoterma sorpcie vodných pár Tonsilom AC.  
1. sorpcia; 2. desorpcia.

kde  $p$  = tlak pár,  
 $p_s$  = tlak nasýtených pár,  
 $a$  = množstvo adsorbovaných pár,  
 $a_m$  = konštanta udávajúca množstvo adsorbovanej látky, ktoré tvorí monomolekulovú vrstvu,  
 $c$  = konštanta.



Obr. 7. Hodnoty sorpcie pár bentonitom z Fintie v koordinátach podľa BET.  
 1. benzén; 2. voda.



Obr. 8. Hodnoty sorpcie pár Tonsilom AC v koordinátach podľa BET.  
 1. benzén; 2. voda.

Obidve konštanty vypočítame z grafickej závislosti uvedenej na obr. 7 a 8. Ak poznáme konštantu  $a_m$ , špecifický povrch sorbenta  $S$  vypočítame podľa vzťahu

$$S = a_m N P, \quad (2)$$

kde  $N$  = Avogadrovo číslo,

$P$  = plocha, ktorú zaberá molekula sorbovanej látky v monomolekulej vrstve.

Podľa F. D. Ovčarenka [11] molekula benzénu zaberá plochu  $30,3 \text{ \AA}^2$ , molekula vody  $14,8 \text{ \AA}^2$ .

Na výpočet čísla  $n$ , ktoré udáva počet vrstiev tvoriacich polymolekulovú adsorpčnú vrstvu, použili sme rovnicu JWM v tvare

$$\frac{\Phi(n, x)}{a} = \frac{1}{a_m c} + \frac{\Theta(n, x)}{a_m}, \quad (3)$$

kde

$$\Phi(n, x) = \frac{x - (n+1)x^{n+1} + nx^{n+2}}{(1-x)^2}, \quad (4)$$

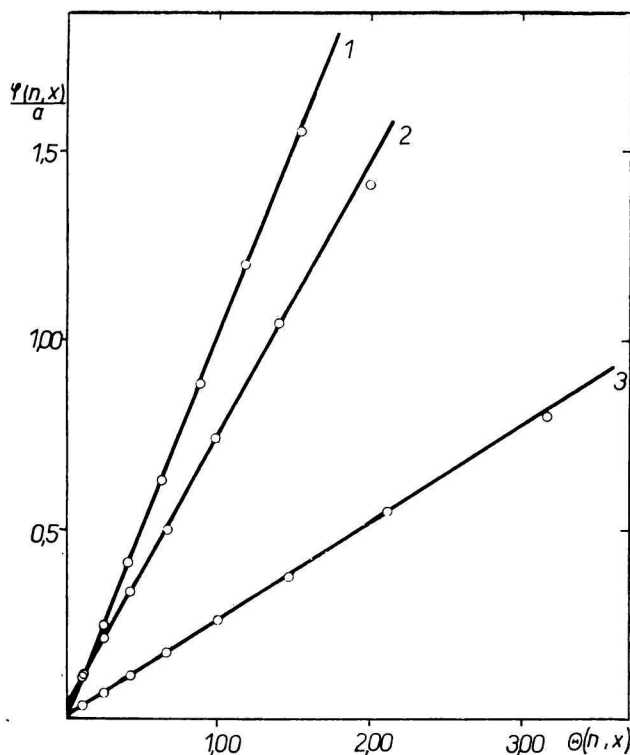
$$\Theta(n, x) = \frac{x - x^{n+1}}{1-x}, \quad (5)$$

$x = p/p_s$ ; ostatné znaky majú rovnaký význam ako v predchádzajúcich rovnicach.

Na riešenie tejto rovnice je potrebné vypočítať tabuľky funkcií  $\Phi$  a  $\Theta$  pre rôzne  $n$  a rôzne  $x$ . Ak zvolené  $n$  v rovnici (3) vyhovuje, dostaneme v grafickej závislosti hodnôt  $\Phi(n, x) \cdot a^{-1}$  od  $\Theta(n, x)$  priamku, znázornenú na obr. 9.

Obr. 9. Hodnoty sorpcie pár v koordinátach podľa JWM.

1. bentonit z Fintíc, benzén,  $n = 3$ ; 2. Tonsil AC, benzén,  $n = 5,5$ ; 3. bentonit z Fintíc, voda,  $n = 7$ .



Grafické závislosti pre rovnice BET a JWM súčasne udávajú hranice platnosti týchto rovníc pre uvedené adsorbenty.

V tab. 1 sú zhrnuté najdôležitejšie údaje výpočtov podľa uvedených rovníc.

### Diskusia

Hlavná zložka bentonitu — montmorillonit — neprijíma do svojej štruktúrnej mriežky nepolárne látky, ako je napríklad benzén, a k adsorpcii dochádza na povrchu častíc a v póroch. Naproti tomu polárne molekuly vody prenikajú do štruktúrnej mriežky montmorillonitu, kde spôsobujú jej rozšírenie v smere osi *c*. Tým možno vysvetliť menšie hodnoty špecifického povrchu a celkovej adsorpcie pár, vypočítané podľa izotermy benzénu.

V oblasti nízkych pomerných tlakov pár dochádza k vytvoreniu monomolekulovej adsorpčnej vrstvy. S narastaním pomerného tlaku pár sa vytvára polymolekulová adsorpčná vrstva, ktorú podľa tab. 1 tvoria v prípade bentonitu z Fintíc tri vrstvy benzénových molekúl alebo sedem vrstiev molekúl vody. Ďalším zvýšením pomerného tlaku dochádza k splývaniu polymoleku-

Tabuľka 1  
Výpočty podľa rovníc BET a JWM

Názov	Monomolekulová vrstva				Špecifický povrch m <sup>2</sup>		Konštanta <i>c</i> v rovnici BET	
	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>		H <sub>2</sub> O		C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	H <sub>2</sub> O	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	H <sub>2</sub> O
	<i>p/p<sub>s</sub></i>	<i>a<sub>m</sub></i> (mM/g)	<i>p/p<sub>s</sub></i>	<i>a<sub>m</sub></i> (mM/g)				
bentonit z Fintíc	0,080	0,97	0,165	4,00	180	360	102,2	25,0
Tonsil AC	0,180	1,37	0,240	4,16	252	375	20,8	11,45

Názov	Objem adsorbovanej látky v kvapalnom stave pri <i>p/p<sub>s</sub></i> = 1 cm <sup>3</sup>		Horná hranica platnosti rovnice BET <i>p/p<sub>s</sub></i>		Počet vrstiev <i>n</i> podľa rovnice JWM		Horná hranica platnosti rovnice JWM <i>p/p<sub>s</sub></i>	
	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	H <sub>2</sub> O	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	H <sub>2</sub> O	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	H <sub>2</sub> O	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	H <sub>2</sub> O
bentonit z Fintíc	0,259	0,459	0,320	0,450	3	7	0,800	0,750
Tonsil AC	0,600	0,503	0,400	0,660	5,5	—	0,650	—

ловых врсгев в капиларах а клиновите са зуужуеих порох, вьтвара са менискус квaпaлин, чим дохадза ку капиларней кондензaции. Подля Томсонovej теорие мже взикинут капиларна кондензaция len в такых порох, котрых полонер је неколконасобне вaчши неж полонер адсорбованых молекул, претоже појем менискус в менших капиларах стрaца физикалны змысел. Без вьтвorenия мениску квaпaлины немже моворит о капиларней кондензaции. Подля того мже капиларна кондензaция бензёновых пар взикинут в порох, котре са заплнају над  $p/p_s = 0,5$ , в припаде водных пар над  $p/p_s = 0,7$ .

В области капиларней кондензaции адсорбује бентонит з Финтиё приближне ровнаке мнoжство бензёновых пар ако по тую область; при водных парaх је адсорпция в области капиларней кондензaции вaчшиа.

С охладом на малы поёет врсгев при полимолекулоvej адсорпции је граница платности ровнице BET, котра поёита с неконечным мнoжством врсгев, меншиа а в припаде бензёну недосахује ани третину померных тлаков, при воде ани половицу померных тлаков. Ак поуижеме ровницу JWM, вьядриме адсорпцию в подстатне вaчшей области померных тлаков, приёом константы  $a_m$  а  $c$  мају ровнаке hodnoty ако в ровници BET. Пре адсорпцию водных пар на Тонсиле AC не је мoжне поуижит ровницу JWM пре велкы поёет врсгев при полимолекулоvej адсорпции.

Ак поровнаваме сорпёные влaстности бентонитa з Финтиё с Тонсилом AC, зистиме, же бензён са адсорбује на Тонсиле AC омного лепше, кым в припаде воды сју мале роздиелы в адсорпции. Бентонит з Финтиё мже служит на сорпцию водных пар, приёом са економичеку вьуижие најма в области тлаков близких тлаку насытеных пар.

## СТРУКТУРНО-СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА БЕНТОНИТА ИЗ ФИНТИЦ

И. Масар

Кафедра неорганической и физической химии Естественного факультета  
Университета им. Коменского, Братислава

Для бентонита из Финтиц были найдены изотермы адсорбции паров бензола и воды при 20°. Для сравнения адсорбционных способностей находились также изотермы вышеприведенных веществ на западногерманском образце Тонсиле AC, взятым в качестве стандарта. Из полученных данных вытекает, что финтицкий бентонит адсорбирует пары бензола наполовину меньше, чем Тонсил AC. В случае водяного пара адсорбция незначительно отличается от данных, полученных для Тонсил AC.

Из изотерм адсорбции и дифференциальных структурных кривых вытекает, что оба сорбента относятся, по классификации Киселева, к четвертому структурному типу — неоднороднопористому.

Удельная поверхность, вычисленная по уравнению Брунауэра, Эмметта и Теллера, различна для полярных и неполярных веществ. При адсорбции бензола удельная

поверхность у бентонита из Финтиц меньше, чем у Тонсила АС, а в случае адсорбции воды она ближе к величине, найденной для Тонсил АС.

Протекание адсорбции лучше всего описывается видоизмененным уравнением Джойнера, Уэйнбергера и Монтгомера, которое действительно даже в области капиллярной конденсации.

Из полученных результатов вытекает, что бентонит из Финтиц годится в качестве дешевого сырья для адсорбции воды и других полярных веществ.

*Preložila T. Dillingerová*

## STRUKTURELLE SORPTIONSEIGENSCHAFTEN DES BENTONITS AUS FINTICE

J. Masár

Lehrstuhl für anorganische und physikalische Chemie der Naturwissenschaftlichen Fakultät an der Komenský-Universität, Bratislava

Es wurden die Adsorptionsisothermen für Benzol- und Wasserdämpfe bei 20 °C angenommen, u. zw. an dem Bentonit aus Fintice und am westdeutschen Standardprodukt Tonsil AC. Das Bentonit aus Fintice adsorbiert etwa um eine Hälfte der Benzoldämpfe weniger als Tonsil AC, während die Adsorption der Wasserdämpfe nur geringe Abweichung von den Werten des Tonsil AC aufweist.

Der Form der Adsorptionsisothermen und den differentialen Strukturkurven entsprechend gehören beide Sorbente nach der Klassifikation von Kiselev dem vierten Strukturtypus (ungleichmäßig porös) an.

Die nach der Gleichung von Brunauer, Emmett und Teller berechnete spezifische Oberfläche ist für polare und nichtpolare Stoffe verschieden. Die spezifische Oberfläche ist für die Benzoladsorption bei dem Bentonit aus Fintice geringer als bei Tonsil AC; bei der Wasseradsorption wurde eine Annäherung dieser Werte jenen des Tonsil AC beobachtet.

Zur Darstellung des Adsorptionsverlaufes eignet sich am besten die von Joyner, Weinberger und Montgomery modifizierte Gleichung, deren Gültigkeit bis an das Gebiet der Kapillarkondensation heranreicht. Auf Grund der Meßergebnisse eignet sich das Bentonit aus Fintice als ein billiger Rohstoff für die Adsorption von Wasser und von anderen polaren Stoffen.

*Preložil M. Liška*

## LITERATÚRA

1. Kiselev A. V., *Ž. fiz. chim.* **23**, 452 (1949).
2. Brunauer S., Emmett P. H., Teller E., *J. Am. Chem. Soc.* **60**, 309 (1938).
3. Brunauer S., Deming L. S., Deming E. W., Teller E., *J. Am. Chem. Soc.* **62**, 1723 (1940).
4. Joyner L. G., Weinberger E. B., Montgomery C. W., *J. Am. Chem. Soc.* **67**, 2182 (1945).
5. Gregor M., Izáková K., *Chem. zvesti* **13**, 326 (1959).
6. Gregor M., Masár J., Mocik S., *Chem. zvesti* **13**, 524 (1959).



7. Krezil F., *Aktive Tonerde, ihre Herstellung und Anwendung*, 101. Stuttgart 1938.
8. Masár J., *Acta Facultatis rerum naturalium Universitatis Comenianae — Chimia*, Tom. VIII, Fasc. X, 561 (1964).
9. Buzágh A., *Praktikum z koloidiky*, 34—40. Vydavateľstvo SAV, Bratislava 1958.
10. Nikolski P. B. (red.), *Handbuch des Chemikers, III. Band*, 200. VEB Verlag Technik, Berlin 1959.
11. Ovčarenko F. D., *Gidrofilnosť glin i glinistych mineralov*, 178, 184. Izdatelstvo Akad. nauk USSR, Kijev 1961.

Do redakcie došlo 22. 6. 1963

V revidovanej podobe 12. 3. 1964

*Adresa autora:*

*Jozef Masár, C. Sc., Katedra anorganickej a fyzikálnej chémie PFUK, Bratislava, Šmeralova 2.*