



УДК 541.183: 543.544

История развития представлений об адсорбции в конце 18 и 19 века

Панарин В.Ю., Баум Е.А., Ланин С.Н.

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва

Поступила в редакцию 31.10.2018 г.

DOI: <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2019.19/743>

В статье описана история развития представлений об адсорбции по работам ученых конца 18 и 19 века. Приведены первые теоретические интерпретации (флогистическая, механическая (физическая), химическая) явления адсорбции на границах газ - твердое тело и жидкость – твердое тело.

Ключевые слова: история химии, адсорбция

History of the development of ideas about adsorption in the late 18th and 19th century

Panarin V.Y., Baum E.A., Lanin S.N.

Lomonosov Moscow state university, Moscow

In the history-chemical literature there is almost no information about the development of adsorption in the late 18th and 19th century, the original works of researchers are practically not analyzed. This article is the first attempt to give a general outline of the development of adsorption studies in the period under consideration, analyzing the original work of scientists.

The article shows the first experiments on the adsorption of gases in the works of C.W. Scheele and A.F. Fontana during the rapid development of pneumatic chemistry. They were the first to experimentally investigate the adsorption of many gases with coal. J.T. Lowitz and D.M. Kehl were the first scientists who investigated the adsorption of coal in a liquid phase and suggested using this phenomenon for many practical laboratory and industrial purposes. The article shows that in the 18th century the first theories of adsorption began to appear, such as phlogistic, mechanical (physical), and chemical at the gas-solid and liquid-solid boundaries.

In the 19th century, researchers first pointed out the fact of heat release during gas adsorption, and also determined the heats of adsorption. Scientists have found that the magnitude of adsorption is influenced by many factors: the nature of the adsorbed substance and the adsorbent, the physical structure of the adsorbent, the size of its surface, as well as temperature and pressure. In the experiments of scientists it was found that the heat of adsorption of various gases on the coal exceeds the heat of liquefaction. In addition to the adsorption of gases by solids, the absorption of gases by liquids, as well as mixtures of gases by solid sorbents and liquids using the laws of Henry and Dalton, was also studied. Also, the adsorption of gases by glass surfaces was investigated. H. Kayser was clearly formulated many factors affecting adsorption. The article also shows the beginning of the study of the phenomenon of capillary condensation, and its mathematical description by scientists. The attempts of a theoretical description of the adsorption process are also shown. The 19th century scientists graphically constructed isotherms (H. Kayser, P. Chappuis) and isobars (P. Chappuis) of adsorption and introduced the first linear mathematical dependencies to describe them (H. Kayser), which are still used. The most important research and achievements of scientists of the 19th century are summarized in this article.

Keywords: history of chemistry, adsorption.

Введение

В историко-химической литературе достаточно подробно освещен длительный период развития представлений об адсорбционных явлениях с древности до середины 18 века [1-4]. Что же касается последующих исследований в этом направлении, связанных собственно с постановкой целенаправленных экспериментов для изучения явления адсорбции в духе науки Нового времени, методология которой основана на эмпиризме и рационализме, то они описаны достаточно фрагментарно. Вклад отдельных исследователей упомянут лишь в специализированных профильных работах или биографических изданиях, оригинальные публикации ученых практически не анализируются. В настоящей статье предпринята первая попытка дать общий очерк развития идей и экспериментальных исследований в области адсорбции, в рассматриваемый период времени, отталкиваясь от оригинальных работ ученых, работавших над указанными проблемами.

Изучение адсорбции газов кусковым углем в конце 18 века химиками-пневматиками

Бурное развитие пневматической химии (название химии газов, применявшееся в конце XVIII - начале XIX вв.) во второй половине XVIII века и открытие многих газов способствовало экспериментальному развитию адсорбции, как хорошего инструмента для улавливания и очистки газов.

Шведский химик-фармацевт Карл Вильгельм Шееле (1742-1786) и итальянский химик-пневматик, физик Аббе Феличе Фонтана (1730-1805) являются первыми учеными, которые экспериментально исследовали процессы поглощения различных газов углем (1770-ые гг). Шееле одним из первых указал на то, что атмосферный воздух состоит из двух «видов воздуха»: «огненного» – кислорода и «флогистированного» – азота. С 1773 года Шееле начал исследовать адсорбцию атмосферного воздуха систематически [5].

Так, в письме своему другу Ганну от 1 марта 1773 года из Упсалы Шееле описывал следующий эксперимент: «Я заполнил небольшую реторту наполовину очень сухим толченым углем и перевязал пузырь для сбора воздуха. Как только реторта становилась горячей, пузырь расширялся, и когда дно светилось, пузырь не расширялся больше. После этого, я дал остыть реторте, а воздух вернулся обратно из пузыря в уголь. Объем воздуха был примерно в восемь раз больше чем объем угля» (цит. по [6], С. 28-29).

Свои исследования в этой области он обсуждает более подробно в книге «Химический трактат о воздухе и огне», изданной в 1777 г [5]. В ней он описывает наблюдаемые им процессы адсорбции и десорбции указанных «воздухов» на древесном угле, отмечая, что повышение температуры способствует десорбции веществ.

Почти одновременно с Шееле, в годы своего пребывания в Париже (1776-1777), Фонтана также изучал адсорбцию и десорбцию различных исследовавшихся им газов (флогистированный воздух (азот), дефлогистированный воздух (кислород), неподвижный воздух (углекислый газ) и горючий воздух (водород)) в эвдиометрах собственной конструкции, пытаясь установить закономерности в течении этих процессов в зависимости от температуры и сорта древесного угля. В то время эвдиометрия находилась в авангарде экспериментальной философии и химии. Предложенные ученым впервые в 1775 году несколько вариантов прибора хорошо зарекомендовали себя в исследовательской инструментальной технике. Действие его эвдиометров, представляющих собой стеклянную трубку с ртутной шкалой, основано на измерении содержания кислорода по его реакции с окислами азота с образованием красно-

бурых паров диоксида азота и определении объема газа путем вытеснения ртути и изменения показателя высоты ртутного столба. В своих опытах Фонтана отмечал, что уголь может абсорбировать объем «воздухов» (или газов – в современном понимании), превышающий его собственный объем примерно в 6 раз [7]. Шееле и Фонтана было установлено, что величина поглощенного объема «воздухов» зависит от типа древесного угля и природы газа. Действие угля было объяснено обоими учеными его объемной поглощающей способностью по отношению к газам и названо «абсорбцией» [5, 7].

Шееле и Фонтана, показав, что уголь адсорбирует большие количества «воздухов» (газов), как сторонники шталианских воззрений на природу горючих материалов, объяснили этот процесс соединением газов с флогистоном, находящимся в соответствии с этой теорией в больших количествах в угле. Шееле не касался собственно природы физического явления поглощения, но высказал предположение о том, что древесный уголь имеет большую внутреннюю поверхность, за счет чего и происходит поглощение «воздухов» в больших объемах. Фонтана попытался более глубоко проникнуть в механизм этого явления. Он предположил, что поглощение углем воздуха связано с упругостью (сжимаемостью) последнего. Он считал, что внутренняя сила угля преодолевает силу упругости воздуха и тем самым уголь поглощает его за счет собственного внутреннего давления. А при нагревании, сила упругости воздуха превосходит внутреннюю силу угля, и он высвобождается из угля (интерпретация представлена в работе [6]).

Вскоре, независимо от Фонтана, итальянский химик граф Мороццо (Carlo Lodovico Morozzo, 1743-1804), поставил серию аналогичных экспериментов в 1784-1804 гг. Некоторые эксперименты он проводил совместно с итальянским химиком Марсилио Ландриани (Marsilio Landriani, 1751-1815), прославившимся также созданием первых конструкций эвдиометров (1775), как и Фонтана. Соответственно, в своих исследованиях Мороццо использовал инструментарий Ландриани. Мороццо определил, что атмосферный воздух адсорбируется различными типами угля в следующем ряду в порядке убывания адсорбции: бук, ива, тополь, орех, виноградная лоза, таким образом, показав, что поглощение воздуха зависит от типа выбранного угля – чем более плотный тип угля мы выбираем, тем больше воздуха, он поглощает. Ученый также измерял закономерности поглощения разных видов воздухов («неподвижный», «щелочной», «нитрозный», «горючий», «флогистированный», «дефлогистированный») на самшитовом угле с помощью одного из эвдиометров Ландриани [8, С. 8-9]. Действительно, попытки представлять найденные количественные закономерности в виде рядов определенных характеристик тел или веществ – специфическая примета развития науки 18 века. Как тут не вспомнить знаменитые таблицы избирательного сродства Э.Ф. Жоффруа или Т. Бергмана. На самом деле, история показывает, что своеобразные «ряды адсорбции», в частности, для букового древесного угля пытался выстроить в 1799 году также голландский химик из Роттердама Хендрик Вильгельм Руппе (1765-1816), установив следующий ряд по убыванию адсорбции на нем разных газов: CO_2 , закись азота, O_2 , N_2 , H_2 [9]. В аналогичном ключе выполнены работы французского физика Жоржа-Фредерика Парро (1767-1852) профессора университета Дерпта совместно с рижским химиком Давидом Иеронимусом Гринделем (1776-1836)), предложившими в 1800 году следующий ряд убывания адсорбции на буковом угле: CO_2 , воздух, O_2 , смесь N_2 и O_2 , H_2 [10]. Руппе и его соотечественник Иоганн ван Ноорден, как отмечает П. Мюльфарт [8], подтвердили результаты Шееле и Фонтана о том, что адсорбция убывает с ростом температуры, и что влажный уголь высвобождает газы. Они же, Парро и Гриндель заметили, что

CO₂ поглощается углём очень быстро, почти мгновенно, а N₂, O₂ и закись азота адсорбируются медленно [8].

Изучение адсорбции в жидкой среде в конце 18 века

В отличие от предыдущих исследователей, занимавшихся изучением адсорбции газов, Товий Егорович Ловиц (1757-1804), известный русский химик, подробно занимался исследованием адсорбции в жидкой среде.

В период 1785-1804 гг. он не только открыл явление адсорбции углем в жидкой среде, но и поставил множество экспериментов с разными сортами угля (растительными, животными), для доказательства его очищающего (в ряде случаев обесцвечивающего) действия. Показал, что его можно использовать для очистки многих жидких органических веществ, таких как винная, яблочная, янтарная, лимонная кислоты, эфиры, спирт, вино, сахаристые вещества и некоторых неорганических соединений - селитры и воды для питьевых целей, а также ряда фармацевтических препаратов. За эти работы ученый был награжден золотой медалью Вольного экономического общества [11].

В своих теоретических воззрениях Ловиц придерживался химического механизма «очистительного действия угля» [12]. Ученый, правда, считал, что уголь действует «механической силой» на включенные в раствор чужеродные частицы, но когда уголь устраняет цвет или запах прозрачных растворов, то механизм его действия – непременно химический [11].

Результаты многих исследований Ловица были подтверждены к 1793 году экспериментами Д.М. Келя, выполнившего ряд экспериментов по обесцвечиванию древесным и животным углем неизученных Ловицем неорганических и органических веществ. Среди исследованных Келем веществ: красный винный камень, питьевая вода, фруктовая водка, меласса, индиго, шафран, куркума и черные сиропы. Ученый первым показал, что негашеную известь (CaO) в сочетании с углем можно использовать для очистки грязной воды за счет множества образующихся экстрагируемых частиц [13].

Итак, в вышерассмотренных работах были предприняты первые попытки теоретического объяснения наблюдаемого явления поглощения газов и жидкостей различными видами угля (Шееле и Фонтана была предложена флогистическая интерпретация, Ловицем - механическая (физическая) и химическая). В отличие от Шееле и Фонтана, Ловиц и Кель первыми обратили внимание **на важное научное и промышленное прикладное применение угля**, а также первыми использовали в своих опытах угольный порошок, в то время как Шееле и Фонтана экспериментировали лишь с кусковым углем.

Прикладные направления использования явления адсорбции в конце 18-го и 19 вв. (рафинирование сахара, платиновая горелка, респираторы)

Исследования в области адсорбции в конце 18 века послужили толчком к дальнейшему прикладному исследованию и развитию теорий адсорбции, а также использованию сорбентов в промышленности, прежде всего, при производстве сахара. Благодаря исследованиям Ловица и Келя с 1794 г. древесный уголь активно использовался в Англии, а позже и в других странах, в качестве обесцвечивающего агента сахарных сиропов при промышленном производстве. К 1820-м гг. его сменил животный костный уголь, так как многие эксперименты с этим углем показывали его более высокую эффективность по сравнению с древесным углем для очистки сахар-

ных сиропов. Процессы с использованием животного костного угля сразу же были запатентованы в нескольких странах Европы [14-16].

Помимо обычного древесного или костного угля важное значение с середины 19 века приобрел и активированный уголь, который получил другие прикладные направления своего применения (например, в респираторах). Активированный уголь впервые был получен в 1822 году французским химиком Александром Бусси (1794-1882). Позже свои способы его приготовления предложили независимо Джон Стенхаус (1856), шотландский химик, первым начавший использовать, как указано ниже, активированный уголь в респираторах, затем английские технологи Т.В. Ли (1863) и Ф. Винзер и Дж. Суинделлс (1868) и др. [17]. Еще одним адсорбентом была платиновая чернь, на адсорбирующих свойствах которой было основано огниво Деберейнера. Основные этапы использования адсорбционных возможностей угля для разных целей в указанный период времени продемонстрированы в таблице 1.

Таблица 1. Прикладные направления использования явления адсорбции в конце 18-го и 19 вв. [14-16].

Год	Автор/Страна	Событие
1794	Англия	Первое промышленное использование <u>древесного угля</u> для обесцвечивания нерафинированного сахара на рафинадном заводе. Технология держалась в секрете до 1812 года.
1804-1812	Луи-Шарль Дерон, фармацевт, химик и промышленник (Франция)	Эксперименты по обесцвечиванию сахарного сиропа костным углем.
1805	Луи Христоф Гийон рафинер (Франция)	Первое применение древесного угля для очистки нерафинированного сахара во Франции. Л. Гийон от лица фирмы «Benoist, Pinau & Guillon» запатентовал данный процесс.
1808	Европа	Все сахарные заводы в Европе стали применять древесный уголь в качестве обесцвечивающего агента в технологических процессах.
1812	Пьер Фигье, профессор химии в школе фармации в Монпелье, (Франция)	Показал, что <u>животный костный уголь</u> обесцвечивает сахарные сиропы, вина и уксус гораздо лучше, чем применявшийся ранее для этих целей древесный уголь. Началось применение костного угля в сахарной промышленности во Франции.
1812	Жан Пьер Маньес-Лаан, фармацевт из Тулузы (Франция)	Независимо от П. Фигье предложил использовать костный уголь для очистки сахарных сиропов.
1812	Луи Констан, рафинер (Франция)	Получил первый патент во Франции на технологию по улучшению свойств древесного угля, использовавшегося в сахарной промышленности. Она включала в себя промывку и измельчение угля для рафинирования сахара.
1812	Л.Х. Гийон (Франция), генеральный директор сахарного завода в Париже	Внедрил на своем рафинадном заводе тонко измельченный костный уголь для очистки сахара.

1813	Луи-Шарль Дерон (Франция)	Независимо от Л. Гийона и П. Фигье, компания “Derosne & Cail” внедрила в свое производство костный уголь, протестированный на нефтеперерабатывающем заводе предпринимателя М.А. Сантера.
1815	Братья Джон и Питер Мартино, рафинеры (Англия)	Запатентовали в Англии процесс обесцвечивания сахарных сиропов с помощью животного (костного) угля.
1815	Джон Тейлор, рафинер (Англия)	Независимо от братьев Мартино получил патент в Англии на процесс обесцвечивания сахарных сиропов с помощью животного (костного) угля.
1820	Луи-Шарль Дерон (Франция)	Получил медаль общества Société d' Encouragement за внедрение костного угля в промышленный процесс рафинирования сахара. Эта награда была присуждена не совсем объективно, так как игнорировала достижения его коллег – Л. Гийона и П. Фигье, также внесших существенный вклад в сахарную промышленность.
1823	Иоганн Вольфганг Дёберейнер, немецкий химик (Германия)	Изобрел платиновую горелку, основанную на явлении адсорбции водорода и кислорода пористой губчатой платиной (огниво Дёберейнера).
1848	Льюис Фектик Хаслетт, американский инженер и изобретатель (США)	Изобрел первый воздухоочистительный респиратор, который отфильтровывал воздух от пыли с помощью фильтров из смоченной шерсти или аналогичного пористого вещества.
1854	Джон Стенхаус, шотландский химик (Англия)	Изобрел один из первых респираторов, в котором применялся фильтр из древесного активированного угля

Изучение адсорбции в начале 19 века Теодором де Соссюром

Активное прикладное использование угля, как было показано выше, стимулировало интерес ученых к изучению явления адсорбции, что вылилось в появлении оригинальных исследовательских работ Н.Т. де Соссюра, П. Шаппюи, Г. Магнуса, Л. Жулена, Г. Кайзера, Я.М. ван Беммелена, Р. Бунзена и др., внесших существенный вклад в теоретические воззрения на сущность процесса адсорбции в 19 веке.

Швейцарский ученый Никола Теодор де Соссюр (1767-1845) первым экспериментально установил экзотермический характер процесса адсорбции в 1812-1814 гг. с помощью термометра. [18, 19], что в 1843 году подтвердил немецкий химик Эйльхард Мичерлих (1794-1863) [20] и независимо в 1881-1883 годах швейцарский физик Пьер Шаппюи (1855-1916) [21].

В своих исследованиях [18, 19], Соссюр изучил поглощение 12 чистых газов (аммиак, хлороводород, оксид серы, сероводород, закись азота, этилен, оксид углерода, кислород, азот, водород и др.) различными пористыми адсорбентами (морская пемза, полировальный сланец, горная пробка, асбест, уголь и др.). Тем самым, Соссюр показал, что не только уголь, а многие твердые пористые тела могут поглощать газы. Соссюр сумел выявить ряд факторов и закономерностей адсорбции, которые были подтверждены последующими исследователями. Изучая поглощение газов на древесном угле ученый экспериментально доказал, что адсорбция с повышением

температуры уменьшается, и был первым, кто получил достаточно точные количественные характеристики процесса адсорбции. Им были предприняты первые попытки и по выяснению влияния давления на этот процесс. Соссюр показал, что легко сжимаемые и конденсируемые газы (NH_3 , HCl , SO_2) поглощаются в большем количестве. Им также впервые было обнаружено, что поглощение газов зависит не от вида твердого адсорбента, а только от его структуры. Ученый, в частности, установил, что поглотительная способность порошкового угля меньше кускового, и что вещество с большим количеством пор поглощает больше, в отличие от плотного вещества. Многие из этих фактов противоречат современным представлениям об адсорбции.

Также Соссюр одним из первых приступил к количественному изучению адсорбции газов жидкостями [18]. К тому времени его предшественниками – британскими химиками доктором У. Генри (1774-1836) и Дж. Дальтоном (1766-1844) были уже созданы первые теории объяснения этого явления – законы Дальтона и Генри (1803), согласно которым количества газов, поглощенные раствором, пропорциональны тем частям полного давления их смеси, какие приходятся на долю каждого газа (закон парциального (частного) давления). Они установили, что каждый газ в смеси поглощается независимо от наличия другого газа, так, словно он поглощается отдельно [22].

Соссюр использовал эти законы для изучения поглощения различных газов (диоксида серы, сероводорода, углекислого газа, оксида азота, этилена, кислорода, водорода, азота) жидкостями, в частности, – водой и этанолом. Он определил объемы газов, поглощенные одним объемом жидкости, заметив, что этанол поглощает примерно вдвое больше газов, чем вода. Таким образом, Соссюр опроверг предположение Дальтона о том, что невязкие жидкости такие, как спирт, кислоты, серосодержащие вещества, солевые растворы должны поглощать такое же количество газов, как и вода. В работе 1814 года [19] ученым было также изучено поглощение водой **смесей газов** (равных объемов CO_2+H_2 , CO_2+O_2 , CO_2+N_2) и определены поглощенные объемы каждого из газов в смеси. Его эксперименты не подтвердили теорию Дальтона, так как CO_2 поглотилось жидкостью намного больше половины от общего объема смеси газов. Ученый объяснил это тем, что адсорбция зависит не только от физических свойств газа и жидкости, но и от химического сродства между жидкостью и газом, то есть от их природы [19].

Таким образом, в работах указанных ученых впервые была обнаружена взаимосвязь между адсорбцией и некоторыми физико-химическими свойствами адсорбируемых газов.

Измерения тепла, выделяющегося при адсорбции

После установления Соссюром экзотермического характера процесса адсорбции измерения теплот адсорбции стали самостоятельным предметом многих исследований.

Изучением этого вопроса занимался Клод Пулье (1791-1868), французский физик, установивший тепловой эффект смачивания («эффект Пулье», 1822). Ученый обнаружил этот феномен благодаря калориметрическим измерениям тепла, выделяющегося при смачивании многих твердых веществ (уголь, стекло, железо, медь, цинк, висмут, фарфор, кирпич, глина, кремнезем, оксид алюминия, магнезия, оксид железа (III), диоксид марганца и др.) различными жидкостями (водой, маслом, спиртом, этилацетатом), что он объяснял действием капиллярных сил в порах адсорбента [23].

В 1843 году Митчерлих предположил, что количество газа, адсорбированного пористым углем, будет таким же, если считать, что газ в порах находится в жидком

состоянии [20]. Это побудило в 1854 году П.А. Фавра (1813-1880), французского термодимика, изучать «смачивание твердых частиц газами» с помощью адсорбционной калориметрии, благодаря которой он показал, что теплота адсорбции различных газов на угле выше, чем теплота сжижения, что согласуется с современными представлениями теории адсорбции (теплота адсорбции складывается из теплоты конденсации и теплоты смачивания). Фавр сконструировал первый ртутный калориметр, ставший первым прибором для измерения теплоты адсорбции газов твердыми телами и ввел в литературу понятие «калория» в качестве единицы измерения теплоты [24, 25]. С помощью своего калориметра Фавр определил тепловые эффекты адсорбции различных газов (CO_2 , SO_2 , HCl , NO и NH_3) углем, показав, что теплота адсорбции превышает теплоту конденсации [26]. Этот факт он объяснил более высокой силой притяжения в порах угля между адсорбентом и газом. В своих экспериментах Фавр отметил, что количество тепла уменьшается по мере поглощения газа, также подтвердил, что более плотный уголь поглощает меньше газа и установил ряд уменьшения адсорбции газов углем, подтверждая тем самым результаты Соссюра: аммиак, хлористый водород, диоксид серы, оксид азота, двуокись углерода. Помимо исследований теплот адсорбции газов сорбентами, измерялись также и теплоты поглощения жидкостей. Так, Пьер Шаппюи осуществил первые калориметрические измерения теплоты (1883), выделяющейся во время смачивания древесного угля жидкостями (вода, сероуглерод). Он установил, что во всех случаях, когда химическая реакция невозможна, равновесие наступает достаточно быстро [27].

Изучение адсорбции стеклянными поверхностями

В 19 веке, помимо угля стало популярным использование стеклянных поверхностей для изучения процесса адсорбции. Хотя, уголь и является более хорошим адсорбентом, чем стекло, но у него есть определенный недостаток: величину его поверхности, на которой происходит адсорбция, очень сложно оценить, в отличие от стекла. Удельную же адсорбцию на единицу поверхности стекла измерять достаточно легко.

Первым, кто занялся изучением этой проблемы, был Генрих Густав Магнус (1802-1870), известный немецкий физик и химик. Магнус измерял адсорбцию на пористом стекле в форме нитей с точно известной поверхностью (работы 1825-1853 гг. [28, 29]). В одном из опытов он, в частности, определил адсорбцию диоксида серы на единицу поверхности стекла. Она составила 0.0008 см^3 диоксида серы на 1 см^2 стекла при температуре 100°C [29].

Аналогичные эксперименты по методике Магнуса были продолжены, но уже в более широком объеме, с 1879 года Пьером Шаппюи, применявшим намного более тонкие стеклянные нити. Он измерял адсорбцию некоторых газов (водород, воздух, оксид серы, хлористый метил), приходящуюся на 1.6572 м^2 поверхности, в диапазоне температур от 0 до 100°C , а адсорбцию аммиака - в двух диапазонах температур (от 0 до 100°C и от 0 до 180°C) [30]. В 1881 году, похожими экспериментами занимался Генрих Кайзер (1853-1940), немецкий физик, исследовавший адсорбцию ряда газов (водород, воздух, диоксид углерода, диоксид серы, аммиак, хлористый метил). Он обнаружил, что адсорбция определяется площадью поверхности стекла и не зависит от его массы, дополнив тем самым результаты Магнуса и Шаппюи, что полностью подтверждается современными представлениями об адсорбции. Он определил, что равновесие поглощения CO_2 кусочками стекла достигается в течение 15 дней, а стекловатой – всего за 2 часа, то есть был первым ученым, кто количественно изучал кинетику процесса адсорбции [31, 32].

Стеклянные поверхности для измерения скорости поглощения газов в 1883-1886 годах использовал также и Роберт Вильгельм Бунзен (1811-1899) – немецкий химик-экспериментатор. Так, он исследовал поглощение углекислого газа стеклянным порошком при 0°C и 760 мм рт. ст. и пытался определить время, через которое наступит «конечное состояние» (равновесие) [21, 33-36].

Большинство исследователей утверждали, что равновесие поглощения газа наступает достаточно быстро, в течение нескольких часов, но эксперименты Бунзена показали противное: оно не может быть достигнуто даже через несколько лет. Во время трехлетних испытаний он установил, что поверхность стекла площадью 13.628 м² поглотила: в первом году – 42.91 см³, во втором году – 15.03 см³, а в третьем году – 12.04 см³ углекислого газа. Исследования ученого показали, что резкие изменения температуры и давления не влияют на достижение стационарного равновесия. На этой основе Бунзеном было выдвинуто предположение о том, что в основе процесса лежит механизм «медленной диффузии» углекислого газа через стекло [21, 33-36].

Попытки описания адсорбции в свете молекулярно-кинетической теории.

Успехи в экспериментальном изучении адсорбции, осуществленные к середине 19 века, способствовали появлению первых попыток теоретического объяснения этого явления на основе молекулярного строения взаимодействующих веществ.

Немецкий физик Георг Герман Квинке в 1859 году дал определение адсорбции как некоего процесса взаимодействия молекул твердого тела и прилегающего газового слоя. Он считал, что сжатие газообразного вещества на поверхности твердых тел пропорционально плотности твердого тела и возрастает, как функция расстояния, выражающаяся законом притяжения молекул газа и неподвижного тела. Квинке утверждал, что легко конденсирующиеся типы газов легче поглощаются, и что адсорбция должна возрастать с увеличением давления. Его теория хорошо подтверждалась количественными экспериментами [8].

В 1879 году А. Смит (R.A. Smith) на основе своих экспериментальных наблюдений по адсорбции газов углем, выполненных в 1862-1863 гг. пришел к выводу, что объемы адсорбированных углем газов, являются приблизительно кратными целыми числами. Если адсорбированное количество Н₂ принять равным за 1, то адсорбированные количества О₂ – 7.99≈8, СО₂ – 22.05≈22, SO₂ – 36.95≈37 и т.д., а адсорбированные массы газов связаны между собой таким образом: Н₂=1, О₂=128, N₂=65, СО₂=968 [8].

Ф. Вебером была выдвинута гипотеза о том, что адсорбированные объемы различных газов пропорциональны квадратным корням из плотностей этих газов и обратно пропорциональны скоростям молекул газов [31, 32]. Она была опровергнута физиком О.Э. Мейером (1834-1909) в 1877 г. [32, 37].

Изучение факторов, влияющих на адсорбцию. Первые графические и математические описания адсорбции газов.

Изучение влияния различных факторов (температура, давление, размер пор) на величину адсорбции – важнейшая составляющая всех исследований в 19 веке.

В области изучения капиллярной конденсации в порах сорбентов знаменательной является работа от 1871 г. британского физика Уильяма Томсона

(1824-1907). Исследуя адсорбцию паров воды глиноземом (оксидом алюминия), он показал, что адсорбция зависит от объема и диаметра пор. Томсон в 1871 году вывел уравнение для капиллярной конденсации (названное впоследствии уравнением Томсона-Кельвина) из условия равенства химических потенциалов в смежных фазах, находящихся в термодинамическом равновесии [38]. Из уравнения следует, что давление над частицами малых размеров или над выпуклой поверхностью повышено, а в малых пузырьках или над вогнутой поверхностью понижено по сравнению с давлением насыщенного пара над плоской поверхностью.

Во второй половине XIX века было показано, что в явлениях поглощения газов твердыми телами мы имеем случаи равновесия между фазами переменного состава. Этим вопросом занимался Пьер Шаппюи в 1879-1883 годах.

Систематически изучая адсорбцию газов (водорода, воздуха, диоксида углерода, диоксида серы, аммиака, хлористого метила) углем при различных условиях он впервые (независимо от Г. Кайзера в 1881 году, построившим изотермы адсорбции) определил изотерму поглощения CO_2 на угле при 0°C при изменяющемся давлении, а также изобару при меняющейся температуре (1881). Изотерма и изобара адсорбции Шаппюи (1881) показаны на рис. 1 ([39], С. 21). Шаппюи изучил адсорбцию аммиака на древесном угле и асбесте при постоянной температуре. Он в своих опытах показал, что с ростом температуры объем адсорбированных газов уменьшается, а с ростом давления – увеличивается, и тем самым подтвердил результаты Соссюра. Ученый впервые показал также, что дифференциальные теплоты адсорбции значительно изменяются с количеством адсорбированного газа [27, 30, 39]. В своих работах Шаппюи отмечал адсорбцию как результат особого уплотнения газов на поверхности твердых тел [30].

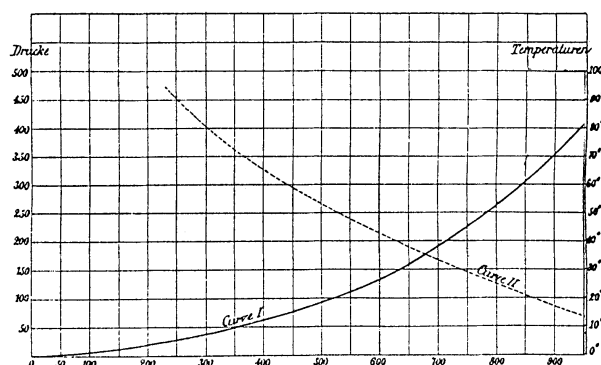


Рис. 1. Изотерма и изобара адсорбции Шаппюи абсцисса – адсорбированный объем газа, ордината – равновесное давление газа (слева) и температура (справа) ([37], С. 21).

Изучая влияние измельчения угля на адсорбцию, Шаппюи показал, что порошкообразный уголь адсорбирует большее количество углекислого газа, чем не измельченный уголь такой же массы, при одинаковом давлении и температуре и, таким образом, опроверг результаты Соссюра [27, 30, 39].

Работами французского химика Л. Жулена (L. Joulin) в 1881 году было подтверждено влияние температуры и давления на адсорбцию. Ученый исследовал адсорбцию 4 граммами древесного угля (из ольхи) углекислого газа, кислорода, азота, водорода и аммиака при давлениях от 60 до 2500 мм. рт. ст. и при температурах от -17 до $+250^\circ\text{C}$, измерив при этом адсорбированные объемы газов. В результате им было установлено, что насыщение угля вышеуказанными газами происходит очень быстро и одновременно с увеличением количества адсорбированного вещества воз-

растает время его насыщения, соответственно оно растет с уменьшением давления и с повышением температуры [40].

Жулен, как и Соссюр обсуждал адсорбцию смеси газов. Он заметил, что происходит более медленное насыщение адсорбента смесью газов, чем каждым газом по отдельности, особенно, если это смесь легко и сильно конденсируемых газов (например, $N_2 + CO_2$), и показал, что в смеси газов в большей степени поглощается тот газ, которые лучше конденсируется. Он отметил, что адсорбированные газы не находятся в том же соотношении, как и в первоначальной газовой смеси, и законы здесь действуют те же, что и при абсорбции смеси газов жидкостью (законы Дальтона и Генри). Жулен, в частности, доказал, что, если указанное количество угля взаимодействует с определенными объемами различных газов, адсорбированные доли не зависят от последовательности добавления газов к сорбенту [40].

Изучая адсорбцию газов углем, смоченного различными жидкостями, Жулен высказал предположение о том, что здесь действуют те же парциальные законы, что и при адсорбции смеси газов твердым адсорбентом. Так, Жулен показал, что присутствие водяного пара незначительно изменяет адсорбцию углекислого газа, а эфирные пары снижают ее наполовину [40].

Первые математические выражения для описания адсорбционных процессов были предложены для процессов адсорбции из растворов агрохимиками и почвоведом при изучении ими поглотительной способности почв и создании теории катионного обмена. Данные зависимости приведены в работах Вильгельма Геннеберга (1825-1890) и Фридриха Штомана (1832-1897) [41], Карла Бедкера (1815-1895) [42] и Я.М. ван Беммелена (1830-1911) [43].

Независимо от Шаппюи, в том же 1881 году, исследуя адсорбцию различных газов (водорода, оксида серы, диоксида углерода) и воздуха углем при различных температурах, немецкий физико-химик Генрих Кайзер (1853-1940) получил графически кривые адсорбции при постоянной температуре - зависимости адсорбированного объема газа от равновесного давления – изотермы адсорбции и получил первые линейные математические выражения для изотерм в виде: $V=a+b \lg p$, а также для изобар в виде: $V=a+bT$ (где V -адсорбированный объем газа, p -давление, T -температура, a и b – экспериментально установленные коэффициенты). Он показал, что адсорбция H_2 и воздуха завершается в течение нескольких часов, а SO_2 и CO_2 – только за 4-5 дней [31]. По мнению историка науки Э. Робенса [3], в конце 19 века П. Шаппюи, Г. Кайзер и Э. Мичерлих измерили изотермы адсорбции, однако в оригинальной работе Э. Мичерлиха изотермы адсорбции не приведены [20].

Проводя сравнение опытов Соссюра и Шаппюи по исследованию влияния структуры угля на адсорбцию, Кайзер высказал предположение о том, что адсорбция зависит не только от площади поверхности, но также от вида угля, способа его получения, насколько очищенным является порошок, рыхлый он или же плотный [31, 32].

Проанализировав работы своих предшественников и дополнив их своими экспериментальными данными, Кайзер впервые четко сформулировал факторы, влияющие на адсорбцию, среди которых указал следующие: величину свободных сил в сорбенте (в современном понимании – адсорбционная сила или энергия адсорбции), химическое сродство между сорбентом и газом, силу взаимодействия между молекулами газа, его плотность, давление и температуру. Показал, что высокое давление увеличивает адсорбцию, высокая температура уменьшает адсорбцию, а легко конденсирующиеся газы имеют более высокую адсорбцию и подвел теоретическую базу под свои исследования [31, 32].

Труды рассмотренных выше ключевых фигур в развитии адсорбции в определенный нами период времени, явились фундаментом для формирования основных теорий адсорбции 20-го века.

Заключение

В работе проведён анализ оригинальных трудов исследователей, посвященных генезису явления адсорбции в конце 18 и 19 веков, многие из которых были забыты к 20-му веку.

Однозначно установлено, что в конце 18 века наибольший вклад в изучение явления адсорбции газов углем внесли К.В. Шееле и Ф. Фонтана; особенно успешно адсорбцией жидкостей углем занимались Т.Е. Ловиц и Д.М. Кель. Последние предложили множество новых практических применений адсорбционных свойств угля. В конце того же 18 века были предприняты первые попытки теоретического объяснения явления адсорбции. Среди наиболее востребованных идей оказались флогистическая, механическая (физическая) и химическая интерпретации.

Учеными 19 века при изучении адсорбционных процессов по поглощению газов впервые было констатировано выделение тепла во многих из них и показано, что теплота адсорбции различных газов на угле выше, чем теплота сжижения. В это же время началось изучение явления капиллярной конденсации, и было дано его математическое описание.

После полуколичественных исследований К.В. Шееле, Ф. Фонтана, Т.Е. Ловица и Д.М. Келя в 19 веке стали появляться первые количественные измерения адсорбции. Впервые были четко сформулированы множество факторов, влияющих на адсорбцию (природа адсорбированного вещества и адсорбента, физическая структура адсорбента, размер его поверхности, температура и давление), им уделялась большая роль в научных исследованиях. В качестве адсорбентов стали активно использоваться не только различные виды угля, включая активированный, но и множество других поглощающих материалов, таких как стеклянные поверхности и даже жидкости. Появились новые подходы в теоретической интерпретации процесса: впервые построены изотермы (Г. Кайзер, П. Шаппюи) и изобары (П. Шаппюи) адсорбции, введены первые линейные математические зависимости для их описания (Г. Кайзер), которые используются и до сих пор.

Список литературы/References

1. Dabrowski A., Adsorption - from theory to practice, *Advances in Colloid and Interface Science*, 2001, Vol. 93, pp. 135-224.
2. Beneke K., Lagaly G., From Fuller's earth to bleaching earth: a historical note. *Nehnten: ECGA Newsletter*, 2002, pp. 57-78.
3. Robens E., Some intriguing items in the history of adsorption, *Studies in Surface Science and Catalysis*, 1994, Vol. 87, pp. 109-118.
4. Robens E., Jayaweera S.A.A., Early History of Adsorption Measurements, *Adsorption Science & Technology*, 2014, Vol. 32, Issue 6, pp. 425-442.
5. Scheele C.W., *Chemische Abhandlung von der Luft und dem Feuer*. Leipzig: Crusius, 1777, 159 p.
6. Knoefel K., The discovery of the adsorbent property of activated carbon, *Archives Internationales d'Histoire des Sciences*, 1979, Vol. 29, pp. 28-31.
7. Fontana F. Al Sig., Adolfo Murray Professore d'Anatomia a Upsal. Scritta il dì 20. di Ottobre 1781, *Memorie di matematica e di fisica della Società Italiana delle Scienze*, 1782, Vol. 1, pp. 648-706.
8. Mülfarth P., Ueber Adsorption von Gasen an Glaspulver, *Inaugural-Dissert*, Bonn, K. Drobnig, 1900, 66 p.
9. Rouppe H.W., Ueber die Fähigkeit der Kohle, Gasarten zu absorbieren, *Allgemeines Journal der Chemie*, 1799, Bd , Heft 15, pp. 300-307.

10. Parrot G-F., Grindel D.H., Versuche über die vegetabilische Kohle, *Allgemeines Journal der Chemie*, 1800, Bd 4, Heft 23, pp. 437-457.
11. Figurovskii N.A., Leben und Werk des Chemikers Tobias Lowitz (1757-1804), Berlin, Akademie-Verlag, 1959, 159 p.
12. Lowitz T., Meditationes experimentis superstructae de vero agendi modo pulveris carbonum, dum vim suam depuratricem exserit, *Nova Acta Academiae Scientiarum Imperialis Petropolitanae*, 1806, Vol. 15, pp. 326-333.
13. Kehl D.M. Mémoire sur le charbon végétali, Observations sur la Physique, sur l'Histoire Naturelle et sur les Arts, Paris, 1793, Vol. 42, pp. 250-261.
14. Deitz R. Bibliography of Solid Adsorbents: An Annotative Bibliographical Survey of the Scientific Literature on Bone Char, Activated Carbons, and Other Technical Solid Adsorbents for the Years 1900 to 1942 Inclusive (A Contribution from the United States Cane Sugar Refiners and Bone Char Manufacturers and the National Bureau of Standards). Washington, D.C.: Lancaster Press, 1944, 877 p.
15. Deerr N., The History of Sugar, Vol. 2, London, Chapman and Hall, 1950, 636 p.
16. Poppe J.H.M., Geschichte der Technologie, Göttingen: Johann Friedrich Röwer, 1811, 478 p.
17. Panarin V.Yu., Baum E.A., Izvestnye k nachalu XX veka adsorbenty i ikh promyshlennoe proizvodstvo i primeneniye, *Istoriya i pedagogika estestvoznaniya*, 2018, Vol. 4, pp. 56-60.
18. de Saussure T., Observations sur l'absorption des gaz par différens corps (Société de physique et d'histoire naturelle de Genève, le 16 Avril 1812), *Bibliothèque Britannique*, 1812, Vol. 49, pp. 299-340.
19. de Saussure T., Beobachtungen über die Adsorption der Gasarten durch verschiedene Körper, *Annalen der Physik*, 1814, Bd. 47, pp. 113-183.
20. Mitscherlich E., Sur les réactions chimiques produites par les corps qui n'interviennent que par leur contact, 1843, Vol. 7, pp. 15-34.
21. Mülfarth P., Ueber Adsorption von Gasen an Glaspulver, *Annalen der Physik*, 1900, Bd. 3, pp. 328-352.
22. Dalton J., On the Absorption of Gases by Water and Other Liquid, *Memoirs of the Literary and Philosophical Society of Manchester*, 1805, Vol. 1, pp. 271-287.
23. Pouillet C.M., Sur de nouveaux phénomènes de production de chaleur, *Annales de chimie et de physique*, 1822, Vol. 20, pp. 141-162.
24. Favre P.A., Silbermann J.T. Recherches sur les quantités de chaleur dégagées dans les actions chimiques et moléculaires, *Annales de chimie et de physique*, 1852, Vol. 34, pp. 357-450.
25. Favre P.A. Recherches thermo-chimiques sur les combinaisons formées en proportions multiples, *Journal de pharmacie et de chimie*, 1853, Vol. 24, pp. 241-250; 311-346; 412-423.
26. Favre P.-A. Sur la condensation des gaz par les corps solides et sur la chaleur dégagée dans l'Acte de cette absorption - Sur les relations de ces effets avec les chaleurs de liquéfaction ou de solidification des gaz, *Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences*, 1854, Vol. 39, pp. 729-733.
27. Chappuis P. Ueber die Wärmeerzeugung bei der Absorption der Gase durch feste Körper und Flüssigkeiten, *Annalen der Physik und Chemie*, 1883, Bd. 19, pp. 21-38.
28. Magnus G. Ueber die Eigenschaft metallischer Pulver, sich bei der gewöhnlichen Temperatur von selbst in der atmosphärischen Luft zu entzünden, *Poggendorff's Annalen.*, 1825, Bd. 79, pp. 81-88.
29. Magnus G., Ueber die Verdichtung der Gase an der Oberflächen glatter Körper, *Annalen der Physik*, 1853, Bd. 165, pp. 604-610.
30. Chappuis P. Ueber die Verdichtung der Gase auf Glasoberflächen, *Annalen der Physik und Chemie*, 1879, Bd. 9, pp. 1-29.
31. Kayser H. Ueber die Verdichtung von Gasen an Oberflächen in ihrer Abhängigkeit von Druck und Temperatur. Erster Theil, *Annalen der Physik*, 1881, Bd. 12, pp. 526-588.
32. Kayser H. Ueber die Verdichtung von Gasen an Oberflächen in ihrer Abhängigkeit von Druck und Temperatur. Zweiter Theil, *Annalen der Physik*, 1881, Bd. 14, pp. 450-468.
33. Bunsen R. Ueber die Verdichtung der Kohlensäure an blanken Glasflächen, *Annalen der Physik*, 1883, Bd. 20, pp. 545-560.
34. Bunsen R. Ueber die langsame Verdichtung der Kohlensäure an blanken Glasflächen und Kayser's Einwürfe dagegen, *Annalen der Physik*, 1884, Bd. 22, pp. 145-152.
35. Bunsen R. Ueber capillare Gasabsorption, *Annalen der Physik*, 1885, Bd. 24, pp. 321-347.
36. Bunsen R. Zersetzung des Glases durch Kohlensäure enthaltende capillare Wasserschichten, *Annalen der Physik*, 1886, Bd. 29, pp. 161-165.
37. Meyer O.E. Beobachtungen von Adolf Rosencranz über den Einfluss der Temperatur auf

die innere Reibung von Flüssigkeiten, *Annalen der Physik*, 1877, Bd. 11, pp. 387-407.

38. Thomson W. On the equilibrium of vapour at a curved surface of liquid, *Philosophical Magazine*, 1871, Vol. 42, pp. 448-452.

39. Chappuis P. Ueber die Adsorption der Kohlensäure durch Holzkohle und deren Abhängigkeit von Druck und Temperatur, *Annalen der Physik und Chemie*, 1881, Bd. 12, pp. 161-181.

40. Joulin L. Recherches expérimentales sur la diffusion, *Annales de chimie et de physique*, 1881, Vol. 22, pp. 398-421.

Панарин Владислав Юрьевич – аспирант кафедры физической химии химического факультета Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, Москва

Баум Елена Анатольевна — к.х.н., с.н.с. кафедры физической химии химического факультета Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, Москва

Ланин Сергей Николаевич – д.х.н., проф., заведующий лабораторией адсорбции и хроматографии кафедры физической химии химического факультета Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, Москва; тел.: (495) 939-19-26

41. Henneberg W, Stohmann F. Ueber das Verhalten der Ackerkrume gegen Ammoniak und Ammoniaksalze, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, 1858, Bd. 107, pp. 152-174.

42. Boedeker C.H.D. Ueber das Verhältnis zwischen Masse und Wirkung beim Kontakt ammoniakalischer Flüssigkeiten mit Ackererde und mit kohlenurem Kalk, *Journal für Landwirtschaft*, 1859, Bd. 7, pp. 48-58.

43. Van Bemmelen J.M. Die Adsorption. Gesammelte Abhandlungen über Kolloide und Adsorption, Dresden: T. Steinkopff, 1910, 548 p.

Panarin Vladislav Yu. – post-graduate student of department of physical chemistry of chemical faculty of Lomonosov Moscow State University, Moscow, e-mail: panarinvladyslav@gmail.com

Baum Elena A. — candidate of chemical sciences, senior researcher of department of physical chemistry of chemical faculty of Lomonosov Moscow State University, Moscow, e-mail: baumzai@mail.ru

Lanin Sergey N. – doctor of chemistry, professor, head of the laboratory of adsorption and chromatography of physical chemistry of chemical faculty of Lomonosov Moscow State University, Moscow, e-mail: silica2012@gmail.com