

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. И. СИДОРОВА

**ИОНИЗАЦИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ АМИНОВ ПРИ ВАКУУМНОЙ
АДСОРБЦИИ НА АКТИВНЫХ ГЛИНАХ**

(Представлено академиком А. Н. Терениным 13 III 1950)

Известно, что бесцветные каталитически активные глины при соприкосновении с растворами ароматических аминов окрашиваются в яркие цвета ⁽¹⁾. Широкое применение в технике катализаторов этого типа определяет интерес к выяснению механизма их действия. Изучение цветных реакций дает обширный материал для характеристики структуры и физико-химического действия глин ^(2,3), для применения в биохимии при определении витаминов ⁽⁴⁾ и т. д.

Нами было предпринято исследование окрасок, получающихся при адсорбции паров ароматических аминов на бентонитах в вакуумных условиях. Наблюдающиеся при этом полосы поглощения в видимой части спектра мы приписали образованию положительных ионов ароматических аминов вследствие отрыва или оттягивания одного из электронов свободной пары азота в аминогруппе ⁽⁵⁾. Доказательством появления такого одновалентного иона (семихинона ⁽⁶⁾) мы считаем сходство спектра поглощения окрашенного слоя со спектром раствора, где наличие однократной ионизации органических молекул установлено как потенциометрическим титрованием, так и фотохимически ^(7,8). В предыдущей работе ⁽⁵⁾ нами была приведена спектральная кривая синей окраски на огланлыкском бентоните, снятая в отражении после адсорбции на нем паров дифениламина, обнаруживающая максимумы поглощения у λ около 400, 500 и 680 м μ . Последний характерен именно для положительного иона дифениламина, полученного фотоокислением в растворе ⁽⁷⁾. Максимум 500 м μ , повидимому, следует приписать нейтральным молекулам дифениламина, сильно деформированным в результате активированной адсорбции. Максимум $\lambda < 400$ м μ представляет собой ожидавшийся сдвиг в сторону больших длин волн нормального спектра поглощения молекулы дифениламина при физической чисто когезионной адсорбции. Там же мы привели кривые поглощения синего продукта глубокого окисления дифениламина с максимумом поглощения, лежащим в пределах от 550 до 600 м μ , который мы считаем характерным для красителя, получающегося из дифениламина.

В настоящей работе мы приводим ряд спектральных кривых, подтверждающих правильность высказанных в ⁽⁵⁾ соображений.

Для измерений спектров света, рассеянного от слабо окрашенных слоев, нами была сконструирована высокочувствительная спектрофотометрическая установка, позволившая промерять образцы непосредственно под вакуумной откачкой. В установке использованы сурьмяно-цезиевый и оксидно-цезиевый фотоэлементы, токи которых усиливались усилителем постоянного тока с коэффициентом усиления порядка 500 000. Свет от мощной лампы накаливания, питаемой стабильным источником

напряжения, проходит через светосильный стеклянный монохроматор собственной конструкции с двумя составными полупризмами и падает нормально на вертикально расположенный образец окрашенного порошка в тонкостенной стеклянной кювете. Рассеянный свет наблюдается под углом порядка 45° . В качестве эталона использовалась серая керамическая пластинка с практически постоянным в видимой области коэффициентом отражения (последний плавно возрастает на 3% от 400 до 800 м μ). Эталонная пластинка при помощи специального устройства ставится на пути лучей в положение, точно соответствующее расположению образца. Каждая точка нашей спектральной кривой соответствует отношению I/I_0 , где I — интенсивность света, рассеянного образцом, а I_0 — интенсивность света, рассеянного эталоном. При этом полосы поглощения изображаются в виде минимумов на плавной кривой. Для удобства кривые на рисунках приводятся

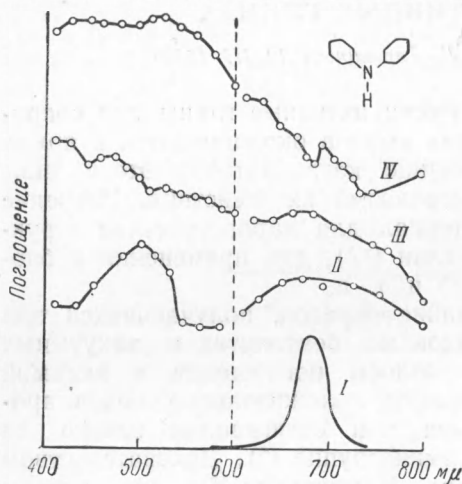


Рис. 1. Спектральные кривые окрасок, получающихся при адсорбции дифениламина: II — на бентоните, III — на CeO_2 , IV — на BiCl_3 при -180° . Кривая I приводится для сравнения и соответствует спектру поглощения иона дифениламина, полученного фотоокислением в растворе (7)

наблюдаются и у CeO_2 . При напуске паров дифениламина на возогнанный слой BiCl_3 , охлажденный до -180° , появляется пурпурная окраска, обратимо исчезающая при нагревании до комнатной температуры.

На спектральной кривой BiCl_3 , снятой при температуре жидкого воздуха, отчетливо виден максимум у 680 м μ , что говорит о появлении и в этом случае иона дифениламина*. Несмотря на высокую чувствительность нашей установки, дающей отчетливые максимумы на кривых, снятых с окрасок, едва заметных для глаза, нам не удалось обнаружить надежных указаний на присутствие тех же максимумов поглощения на спектральных кривых, снятых для обезвоженного CuSO_4 , окрашенного в результате соприкосновения с парами дифениламина. Наши попытки усилить окраску введением ионов Cu в силикагель из

в перевернутом виде, т. е. отложены значения I_0/I , так что полосам поглощения соответствуют максимумы кривой. Различные кривые с сохранением масштаба смещены для наглядности относительно друг друга по оси ординат. Точность отсчета монохроматора была порядка 3 м μ в желтой части спектра и порядка 1 м μ в синей. Ошибка в I/I_0 была от 0,5 до 1%. Разрыв кривых у 600 м μ вызван переходом при измерениях от сурьмяно-цезиевого фотоэлемента, применявшегося от 400 до 600 м μ , к оксидно-цезиевому — в области от 600 до 800 м μ .

В предыдущей работе нами указывалось (5), что адсорбция паров дифениламина приводит к появлению окраски не только на бентоните, но также на CeO_2 , на безводном CuSO_4 и на возогнанном слое BiCl_3 . На рис. 1 приводятся спектральные промеры этих окрасок. Отчетливые максимумы 500 и 680 м μ синей окраски на бентоните слабо

* Согласно нашей предыдущей работе (5), при напуске паров дифениламина на слой BiCl_3 , находящийся при температуре 20° , получается желтая окраска. По данным работы (9) существует комплексное соединение $\text{BiCl}_3 \cdot (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$ желтого и зеленого цвета. Наблюденное нами окрашивание при температуре жидкого воздуха отчетливо пурпурное, т. е. явно другого происхождения.

раствора с последующей адсорбцией в вакууме дифениламина также не дали положительного результата.

Для доказательства чисто адсорбционного происхождения окраски мы испытывали возможность ее удаления путем дополнительной адсорбции сильно адсорбирующихся молекул аммиака, считая, что при этом молекулы аммиака вытесняют большие молекулы ароматических аминов. Нами получены спектральные кривые, наглядно иллюстрирующие исчезновение характерных максимумов 500 и 680 м μ после адсорбции паров аммиака упругостью 20 мм.

Как мы упоминали выше, максимум поглощения у 600 м μ , по данным ряда исследователей, а также нашим собственным ⁽⁵⁾, принадлежит красителю, образующемуся при взаимодействии нескольких молекул дифениламина. Мы проследили спектроскопически за превращением неустойчивых ионов (семихинонов) дифениламина в устойчивую форму красителя. Соответствующие кривые приведены на рис. 2.

Полученный в вакууме адсорбат дифениламина на бентоните обнаруживает обычные максимумы 500 и 680 м μ (кривая I). При вынесении на воздух он быстро меняет на глаз оттенок окраски. Кривая II, снятая через 7 час. после напуска воздуха в сосуд, обнаруживает значительное ослабление максимумов иона. Через 3 суток максимум иона 680 м μ исчез вовсе, а максимум 500 м μ едва заметен и намечается появление нового максимума у 600 м μ (кривая III). Наконец, на кривой IV, снятой через 7 суток пребывания бентонита на воздухе, отчетливо проявляется максимум 600 м μ , который и остается на длительное время и характерен для весьма устойчивой окраски, принадлежащей, очевидно, красителю*.

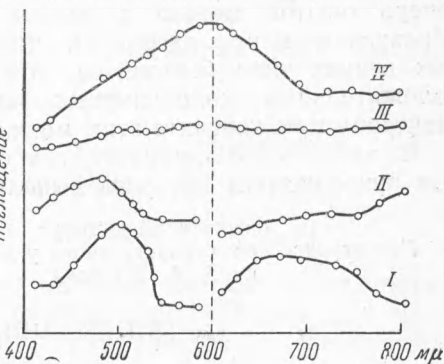


Рис. 2. Спектральное доказательство перехода иона дифениламина в устойчивую форму красителя: I — спектр иона дифениламина на бентоните в вакууме, II — снята через 7 час. после вынесения бентонита на воздух, III — через 3 суток, IV — через 7 суток

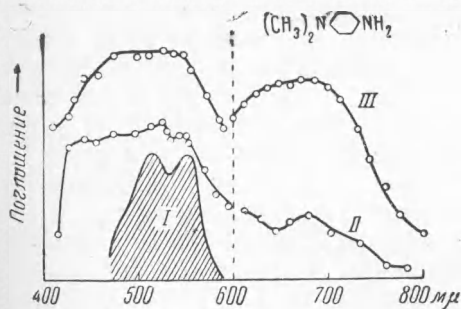


Рис. 3. Спектр поглощения иона диметилпарафенилендиамин на бентоните: I — спектр иона, полученного окислением в растворе ⁽⁸⁾; II — спектр иона, образовавшегося при адсорбции; III — спектр того же окрашенного бентонита, снятый через 6 суток после вынесения на воздух

Кроме дифениламина, мы исследовали также диметилпарафенилендиамин $(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{NH}_2$, так как его положительный ион обладает характерным спектром с двойным максимумом поглощения в области 515—550 м μ ⁽⁸⁾. После адсорбции паров диметилпарафенилендиамин на огланьском бентоните в вакуумных условиях мы получили интенсивное розовое окрашивание. Про-

* Следует отметить, что в некоторых, правда, весьма редких, случаях бентонит с адсорбированным на нем в вакууме дифениламином после длительного пребывания на воздухе приобретал не ярко синюю, а зеленоватую окраску. Мы промерили спектр такого окрашивания и обнаружили, что, наряду с ясно выраженным максимумом красителя у 600 м μ , сохранился и максимум у 470 м μ , что, вероятно, есть смещенный максимум 500 м μ . Объяснить это явление пока затруднительно.

меры спектральной кривой дали ясно выраженный двойной максимум, хорошо совпадающий по очертаниям со спектром иона диметилпарафенилендиамин (рис. 3). Этот ион, так же как и ион дифениламина, устойчив только в вакууме (кривая I) и на воздухе претерпевает какие-то изменения (кривая II).

Таким образом, на основании проведенных ранее и дополненных теперь опытов можно с несомненностью утверждать, что окраски, образующиеся при адсорбции паров ароматических аминов на активных глинах типа бентонитов, обязаны на первой стадии образованию положительных молекулярных ионов аминов, т. е. процессу отрыва электрона при контакте этих молекул с адсорбентом.

В заключение приношу глубокую благодарность А. Н. Теренину, под руководством которого выполнялась эта работа.

Физический институт
Ленинградского государственного университета
им. А. А. Жданова

Поступило
10 II 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ E. Hauser and M. Legget, Journ. Am. Chem. Soc., **62**, 1811 (1940); P. Meunier, C. R., **217**, 449 (1943); D. Krüger u. F. Oberlies, Naturwiss., **7/8**, 92 (1943). ² Н. Е. Веденеева, ЖФХ, **21**, 881 (1947); Вестн. АН СССР, № 4, 81 (1949). ³ H. Weil-Malherb u. J. Weiss, Journ. Chem. Soc., 2164, Dec. (1948). ⁴ А. С. Вечер, Биохимия, **13**, в. 6, 501 (1948). ⁵ А. И. Сидорова и А. Н. Теренин, Изв. АН СССР, ОХН, № 2 (1950). ⁶ А. Н. Теренин, Фотохимия красителей, изд. АН СССР, 1947, гл. 8, § 30. ⁷ G. Lewis and D. Lipkin, Journ. Am. Chem. Soc., **64**, 2801 (1942). ⁸ L. Michaelis, M. Schubert and S. Grannick, *ibid.*, **61**, 1981 (1939). ⁹ L. Vanino u. F. Hartle, Arch. Pharm., **244**, 216 (1906).