

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. В. КИСЕЛЕВ и В. В. КУЛИЧЕНКО

**АДСОРБЦИЯ ТРИЭТИЛАМИНА ИЗ ПАРОВ И ИЗ РАСТВОРОВ  
НА СИЛИКАГЕЛЯХ РАЗНОЙ СТРУКТУРЫ**

(Представлено академиком М. М. Дубининым 3 IX 1953)

Исследование адсорбции триэтиламина на силикагеле представляет интерес в связи с возможностью проявления при этом основных свойств триэтиламина и водородной связи его азота с гидроксильными группами силикагеля, которые должны привести к повышенной удерживающей способности силикагелей по отношению к этому веществу. Кроме того, триэтиламин удобен для сравнения изотерм адсорбции одного и того же вещества из паров и из растворов; такого сравнения, насколько нам известно, сделано не было, за исключением наших работ, где сопоставлялась адсорбция триэтиламина из паров и из водных растворов на углях <sup>(1)</sup> и адсорбция метилового спирта из паров и из растворов в  $CCl_4$  на силикагеле <sup>(2)</sup>.

Адсорбция паров различных органических оснований на силикагелях изучалась в ряде работ <sup>(3-7)</sup>; в <sup>(4,5)</sup> был применен, в частности, и триэтиламин. В <sup>(3)</sup> исследовались теплоты адсорбции метиламинов, в основном в области больших адсорбированных количеств (2 мМ/г). В <sup>(4)</sup> адсорбция исследовалась лишь в области больших заполнений и совсем нет десорбционных точек; перед измерениями применялось многократное „промывание“ силикагеля парами оснований, которое могло привести к отравлению поверхности в результате необратимой адсорбции <sup>(8)</sup>. В <sup>(5,6)</sup> измерения начинались также лишь с больших заполнений. Адсорбционно-десорбционные изотермы паров трех аминов более подробно были исследованы в <sup>(7)</sup> на крупнопористом силикагеле; авторы наблюдали быстрый рост адсорбции при малых давлениях и приняли во внимание возможность хемосорбции, однако в работе нет указаний на то, производилось ли предварительное „промывание“ силикагеля парами аминов.

В настоящей работе исследованы адсорбционно-десорбционные изотермы для паров триэтиламина на двух ранее исследованных силикагелях разных структурных типов <sup>(9)</sup>: второго (однородно-крупнопористый образец *E* <sup>(10,11)</sup>) и третьего (однородно-тонкопористый образец *C-200* <sup>(11,12)</sup>). На этих же образцах были сняты изотермы адсорбции триэтиламина из растворов в гептане и в воде. Структурные характеристики силикагелей приведены в табл. 1.

Перед опытами по адсорбции паров силикагели откачивались на

Таблица 1  
Структурные характеристики  
примененных силикагелей

Образец	Удельн. пор. верхн. $\epsilon$ , м <sup>2</sup> /г	Общ. объем пор. $v_g$ , см <sup>3</sup> /г	Наиболее вероятн. эффектив. диаметр пор $D$ , Å
<i>E</i>	315	1,70	200
<i>C-200</i>	750	0,36	24

чашечках кварцевых весов установки (13) при 320° до давления  $p < 10^{-5}$  мм. Перед опытами по адсорбции из растворов силикагели после откачки запаивались в ампулы. Концентрация растворов определялась при помощи интерферометра.

Изотермы адсорбции и десорбции паров триэтиламина на обоих силикагелях приведены на рис. 1. В верхней части рисунка даны их начальные участки, снятые с большей точностью при помощи больших

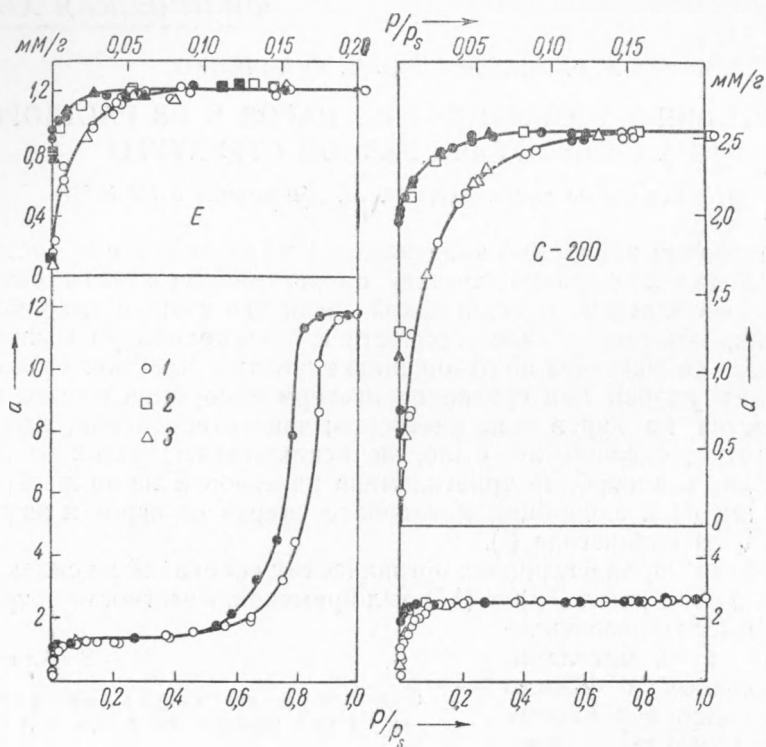


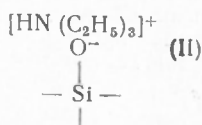
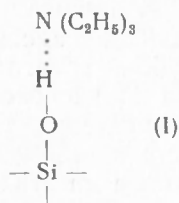
Рис. 1. Изотермы адсорбции паров триэтиламина на крупнопористом и тонкопористом силикагелях. Вверху — начальные участки этих изотерм. 1 — первичная адсорбция; 2 — адсорбция, снятая сразу после первой десорбции; 3 — адсорбция, снятая после второй десорбции и откачки при нагревании; соответствующие черные точки — десорбция

навесок. Из рисунка видно, что в области больших относительных давлений  $p/p_s$  на крупнопористом образце *E* имеется воспроизводимый гистерезис, вызванный капиллярной конденсацией (величина  $v_s = 1,67$  см<sup>3</sup>/г). В случае тонкопористого образца *C-200* гистерезиса в этой области нет, весь объем пор ( $v_s = 0,37$  см<sup>3</sup>/г) заполняется уже в первичном адсорбционном процессе, так же как и при адсорбции изопентана (11). Однако, в отличие от адсорбции паров углеводородов (14), в области малых  $p/p_s$ , т. е. в области формирования мономолекулярного слоя, изотерма не является обратимой. Десорбционная ветвь проходит выше первичной адсорбционной, и триэтиламин длительно удерживается в мономолекулярном слое при весьма малых  $p/p_s$ . Новые адсорбционные точки, полученные после десорбции без предварительной откачки с нагреванием, ложатся на десорбционную ветвь. Только откачка с нагреванием до 320° приводила поверхность силикагеля в прежнее состояние, и снятые затем адсорбционные точки ложились на первоначальную адсорбционную ветвь\*. Этот

\* При измерении адсорбции и десорбции на этом участке пары триэтиламина находились в соприкосновении с силикагелем при каждом значении  $p/p_s$  от 6 до 14 час.

невоспроизводимый гистерезис в начальной области изотермы аналогичен наблюдаемому в случае адсорбции на силикагеле воды<sup>(15,14)</sup> и метилового спирта<sup>(8,14)</sup>, но выражен сильнее, чем в случае спирта.

Обращает на себя внимание резкое замедление подъема изотермы в области сравнительно небольших  $p/p_s$  (до 0,1), после чего до  $p/p_s = 0,4$  изотерма даже для крупнопористого силикагеля поднимается лишь очень слабо. Очевидно, в последнем случае это соответствует образованию плотного мономолекулярного слоя триэтиламина; емкость этого слоя  $a_m = 1,22$  мм/г, а площадь, занятая в нем одной молекулой,  $\omega_0 = s/a_m = 43 \text{ \AA}^2$ . Быстрому росту полимолекулярной адсорбции препятствует хорошее экранирование поверхности силикагеля первым слоем молекул триэтиламина. Эти молекулы ориентированы азотом к гидроксилам силикагеля, образуя с ними водородные связи (схема I); основной характер триэтиламина способствует также частичному образованию поверхностного химического соединения (схема II):



Эти связи и вызывают большую удерживающую способность силикагеля по отношению к триэтилмину. Наружная поверхность этого плотного мономолекулярного слоя образована этильными группами, так же как и в случае жидкого триэтиламина. Эти группы в большей степени, чем метильные (например, в случае адсорбции метилового спирта), экранируют адсорбционное поле силикагеля, поэтому образование полимолекулярного слоя заметно лишь при достаточно высоких  $p/p_s$  ( $> 0,4$ ).

На рис. 2 представлены изотермы адсорбции триэтиламина на тех же образцах силикагеля из растворов в гептане. В этом случае неограниченной взаимной растворимости жидкостей изотермы адсорбции  $x$  (избытка триэтиламина в адсорбционном объеме по сравнению с его содержанием в равном объеме равновесного раствора) проходят через максимум<sup>(16)</sup>. Природа адсорбционной связи здесь та же, что и при адсорбции из паров. Большая энергия адсорбции приводит к тому, что максимум изотермы  $x(c)$  достигается в области небольших концентраций  $c$  (до 200 мм/л). Падающая линейно после максимума

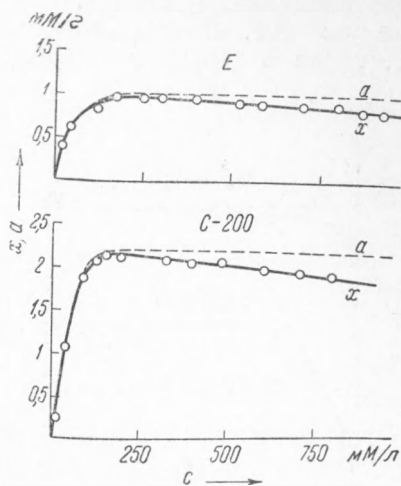


Рис. 2. Изотермы адсорбции  $x$  и полного содержания  $a$  триэтиламина на крупнопористом и тонкопористом силикагелях из растворов в гептане

Таблица 2

Сопоставление величин адсорбции триэтиламина из паров  $a_{0,1}$  ( $p/p_s = 0,1$ ) и предельных величин полного содержания триэтиламина в адсорбционном слое при его адсорбции из растворов в гептане  $a_\infty$  (мм/г)

Образец	$a_{0,1}$	$a_\infty$
E	1,22	1,03
C-200	2,53	2,23

ветвь изотермы  $x(c)$  позволяет оценить величину адсорбционного объема  $v_a = -\partial x / \partial c$  (17) и перейти к полному содержанию в нем триэтиламина  $a = x + v_a c$ . Соответствующие изотермы  $a(c)$ , приведенные на рис. 2 пунктирными линиями, в охваченном измерениями интервале  $c$  достигают предела. В табл. 2 сопоставлены величины

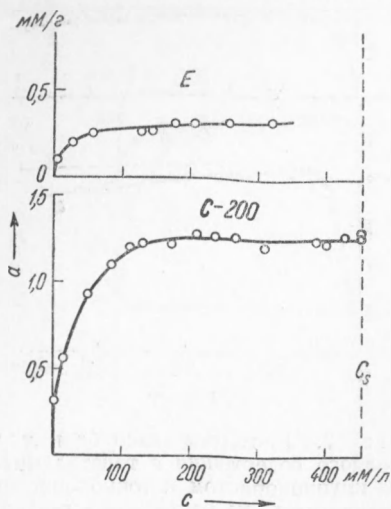


Рис. 3. Изотермы адсорбции триэтиламина на крупнопористом и тонкопористом силикагелях из водных растворов. Вертикальный пунктир — концентрация насыщенного раствора  $c_s$

этих предельных значений  $a_\infty$  с величинами  $a_{0,1}$  адсорбции триэтиламина из паров, соответствующими  $p/p_s = 0,1$ \*. Из таблицы видно, что эти величины близки между собой для обоих силикагелей.

Так как величина  $a_{0,1}$  для крупнопористого образца  $E$  представляет емкость мономолекулярного слоя, то близость этих величин показывает, что из растворов в гептане на крупнопористом силикагеле триэтиламин адсорбируется также плотным мономолекулярным слоем. Присутствие смешивающегося с триэтиламином слабо адсорбирующегося растворителя — гептана — приводит лишь к невозможности капиллярной сорбции — капиллярного расслаивания, характерного для адсорбции триэтиламина из водных растворов на крупнопористом угле (1). В случае тонкопористого силикагеля  $C-200$  адсорбционная ветвь при адсорбции триэтиламина из паров и изотерма  $a(c)$  из растворов в гептане вполне сходны, так как в этом

лучае капиллярная сорбция не имеет места и при адсорбции паров.

На рис. 3 показана адсорбция триэтиламина на этих силикагелях из водных растворов (при  $40,6^\circ$ ). Из рисунка видно, что, несмотря на конкуренцию сильно адсорбирующегося на силикагеле растворителя — воды (дипольный момент у воды больше, чем у триэтиламина), адсорбция триэтиламина все же имеет место и в этом случае, хотя и в меньшей степени. Очевидно, эта адсорбция возможна, главным образом, благодаря основному характеру триэтиламина (схема II).

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступило  
23 VII 1953

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- 1 А. В. Киселев, В. В. Куличенко, ДАН, 82, 89 (1952). 2 А. В. Киселев, Сборн. Методы исследования структуры высокодисперсных тел, изд. АН СССР, 1953, стр. 86. 3 W. A. Felsing, C. T. Ashby, J. Am. Chem. Soc., 56, 2226 (1934). 4 B. Guani, J. Chem. Soc. (London), 1950, 1521. 5 A. G. Foster, J. Phys. Coll. Chem., 55, 638 (1951). 6 M. J. Brown, A. G. Foster, J. Phys. Chem., 56, 733 (1952). 7 F. E. Bartell, D. G. Dokey, J. Am. Chem. Soc., 72, 4388 (1950). 8 Н. Н. Авгуль, О. М. Джигит и др., ДАН, 70, 441 (1950). 9 А. В. Киселев, ЖФХ, 23, 452 (1949). 10 Н. Н. Авгуль, О. М. Джигит и др., ДАН, 76, 855 (1951). 11 В. П. Древинг, А. В. Киселев, Ю. А. Эльтеков, ДАН, 86, 349 (1952). 12 Н. Н. Авгуль, О. М. Джигит и др., ДАН, 77, 77 (1951). 13 А. В. Киселев, Н. Н. Микос и др., ЖФХ, 21, 1223 (1947). 14 Н. Н. Авгуль, О. М. Джигит и др., ЖФХ, 26, 977 (1952). 15 С. П. Жданов, ДАН, 61, 853 (1948). 16 А. В. Киселев, ДАН, 61, 657 (1948). 17 К. Д. Щербакова, А. В. Киселев, Сборн. работ по физической химии, изд. АН СССР, 1947, стр. 225.

\* В случае тонкопористого образца величины  $a_{0,1}$  и  $a_\infty$  соответствуют заполнению всего объема пор.