

Z Katedry Chemii Fizycznej Wydziału Mat. Fiz. Chem. UMCS  
Kierownik: prof. dr Andrzej Waksmundzki

Andrzej WAKSMUNDZKI, Jarosław OŚCIK,  
Romuald NASUTO i Jan RÓŻYŁO

**Własności adsorpcyjne żeli krzemionkowych otrzymanych  
w obecności niektórych amin**

Адсорбционные свойства гелей кремневой кислоты,  
полученных в присутствии некоторых аминов

Adsorption Properties of Silica Gels Obtained in the Presence of some Amines

W jednej z poprzednich naszych prac [1] podane zostały dwa kierunki badań specyficznych żeli krzemionkowych. Podkreślono, że jeden z tych kierunków zmierza do wyjaśnienia istoty procesu specyficznej adsorpcji (jej mechanizmu), natomiast celem drugiego kierunku badań jest poszukiwanie substancji lub grup substancji chemicznych, które silniej uaktywniałyby żel krzemionkowy.

Tematem jednej z poprzednich naszych prac [2] było zbadanie adsorpcji pirydyny z różnych rozpuszczalników na żelach krzemionkowych uaktywnionych pirydyną. W pracy tej wykazano, że wielkość adsorpcji pirydyny na uaktywnionym na nią żelu krzemionkowym zależy od rodzaju rozpuszczalnika, a względna zdolność adsorpcyjna  $\frac{\Delta x^{(v)}}{x^{(v)}}$  zmniejsza się wraz ze zmniejszaniem się wielkości adsorpcji pirydyny z poszczególnych rozpuszczalników. ( $\Delta x^{(v)}$  — oznacza różnicę wartości  $x^{(v)}$  na żelu uaktywnionym, zmniejszoną o wartość  $x^{(v)}$  na żelu porównawczym).

Na podstawie dotychczasowych wyników badań nie można jeszcze dać konkretnej odpowiedzi co do mechanizmu procesu uaktywnienia oraz przewidzieć, które substancje powodują uaktywnienie, a które nie uaktywniają żelu krzemionkowego. Nie można również przewidzieć, które grupy związków chemicznych mogą wywołać silniejsze, a które słabsze uaktywnienie.

Wynika z tego, że do chwili obecnej nie zebrano jeszcze odpowiedniej ilości materiału doświadczalnego, na którego podstawie można by było budować teoretyczne przewidywania.

W dotychczasowych pracach wykazano [1, 3, 4], że żele krzemionkowe można uaktywnić na zasady heterocykliczne (pochodne pirydyny, chinoliny i akrydyny), w słabszym stopniu — na fenole, natomiast cukry nie powodowały zupełnie uaktywnienia.

Przedłożona praca jest kontynuacją kierunku poszukiwania substancji lub grupy substancji chemicznych powodujących uaktywnienie żelu krzemionkowego. Poza tym postawiono sobie za cel wykazanie wpływu rodzaju rozpuszczalnika na wielkość adsorpcji substancji na uaktywnionych żelach krzemionkowych. W tym przypadku badano zdolność uaktywniania żelu przez aminy.

#### CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA

Stosowane żele krzemionkowe były uaktywniane metodą już opisaną [5, 6]. Żele oznaczano za pomocą symboli, w których pierwsza litera oznacza metodę aktywowania, następująca po niej cyfra — ilość uaktywniającej substancji, zaś następna litera — symbol związku uaktywniającego, ostatnia cyfra — kolejną serię otrzymanywanych żeli.

Adsorpcję prowadzono metodą statyczną. Ilość zaadsorbowanej substancji oznaczano ze zmiany stężenia roztworu. Stężenia roztworów mierzono przy pomocy refraktometru firmy Zeiss (Jena) po dwugodzinnym kontakcie roztworu z adsorbentem.

Ponieważ już w poprzednich badaniach stwierdzono, że stan równowagi adsorpcyjnej w tego typu układach ustala się bardzo szybko, dlatego też w tej pracy nie uwzględniano kinetyki adsorpcji.

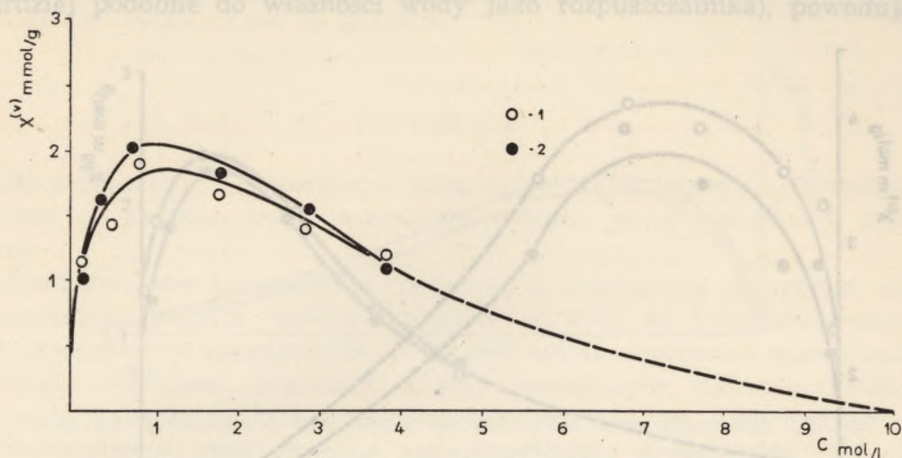
Wielkość adsorpcji, wyrażoną jako nadmiar stężenia substancji na powierzchni żelu w stosunku do stężenia w fazie objętościowej, obliczano z równania [7]:

$$x^{(v)} = \frac{v(c_0 - c)}{m}$$

w którym:  $x^{(v)}$  — nadmiar stężenia substancji zaadsorbowanej na powierzchni 1 g adsorbenta w porównaniu ze stężeniem tej substancji w fazie objętościowej (mol/g),  $c_0$  i  $c$  — stężenia roztworów wyjściowego i równowagowego w mol/l,  $m$  — masa użytego adsorbenta.

Na otrzymanych żelach, porównawczym i uaktywnianym n-butyloaminą, zmierzono adsorpcję n-butyloaminy z roztworów wodnych i z cykloheksanu. Natomiast na żelu porównawczym i uaktywnianym cyklo-

heksyloaminą adsorpcję cykloheksyloaminy mierzono z wody, z benzenu i z alkoholu n-propylowego. Wyniki pomiarów przedstawiono w postaci izoterm adsorpcji (ryc. 1—5).



Ryc. 1. Adsorpcja butyloaminy z wody na żelu aktywowanym butyloaminą; 1 — żel standartowy, 2 — żel aktywowany

#### OMÓWIENIE WYNIKÓW I WNIOSKI

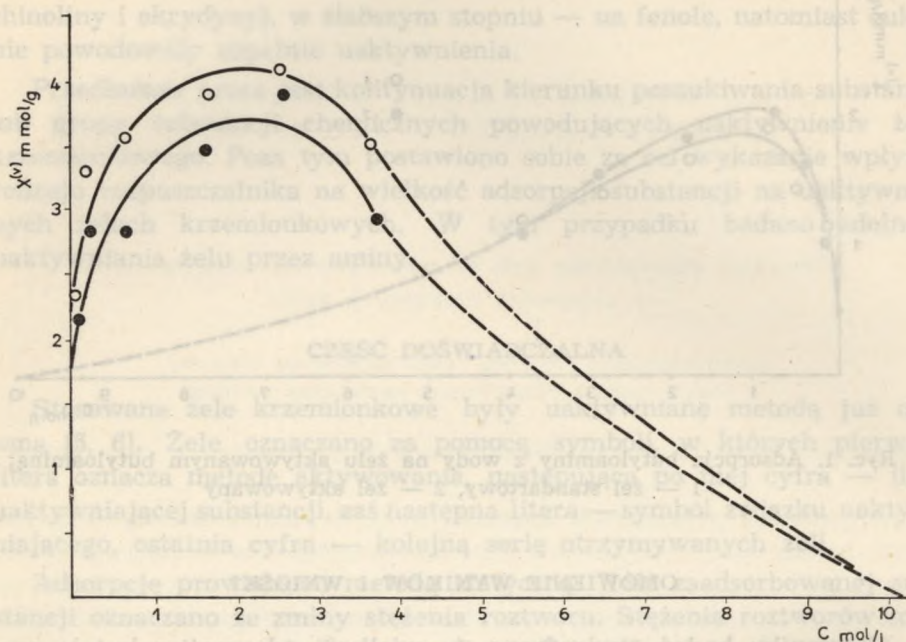
W wyniku badań stwierdzono, że wielkość adsorpcji n-butyloaminy z roztworów wodnych na uaktywnianym na nią żelu krzemionkowym jest większa niż na żelu porównawczym (ryc. 1), natomiast adsorpcja tej aminy z roztworów w cykloheksanie na uaktywnionym na nią żelu jest mniejsza w odniesieniu do wartości adsorpcji na żelu porównawczym (ryc. 2).

Zaobserwowany fakt uaktywnienia może być prawdopodobnie spowodowany tym, że żel współstrącający z n-butyloaminą posiada strukturę bardziej odpowiednią dla adsorpcji cząsteczek cykloheksanu niż dla cząsteczek wody. W związku z tym cykloheksan wykazuje większe powinowactwo adsorpcji do uaktywnianego żelu niż do żelu porównawczego. Ta właśnie konkurencja w procesie adsorpcji cząsteczek cykloheksanu z cząsteczkami n-butyloaminy może być przyczyną mniejszej adsorpcji n-butyloaminy z cykloheksanu na żelu uaktywnionym na tę substancję niż na żelu porównawczym.

Izoterm adsorpcji cykloheksyloaminy z roztworów wodnych (ryc. 3), z benzenowych (ryc. 4) oraz z roztworów w alkoholu propylowym (ryc. 5) na żelach uaktywnionych na te substancje wskazują na nieco

inny efekt uaktywnienia powierzchni żelu krzemionkowego cykloheksyloaminą niż n-butyloaminą.

Obecność niewielkiej ilości cykloheksyloaminy w procesie współstrącania żelu powoduje niewątpliwie utworzenie bardziej sprzyjającej

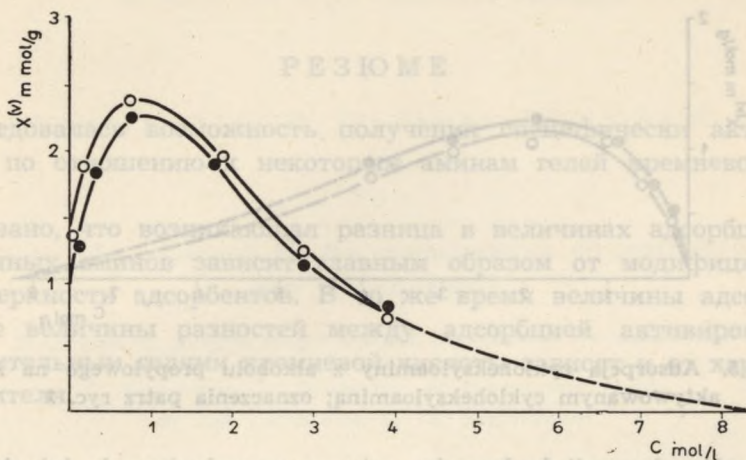


Ryc. 2. Adsorpcja butyloaminy z cykloheksanu na żelu aktywowanym butyloaminą; oznaczenia patrz na ryc. 1

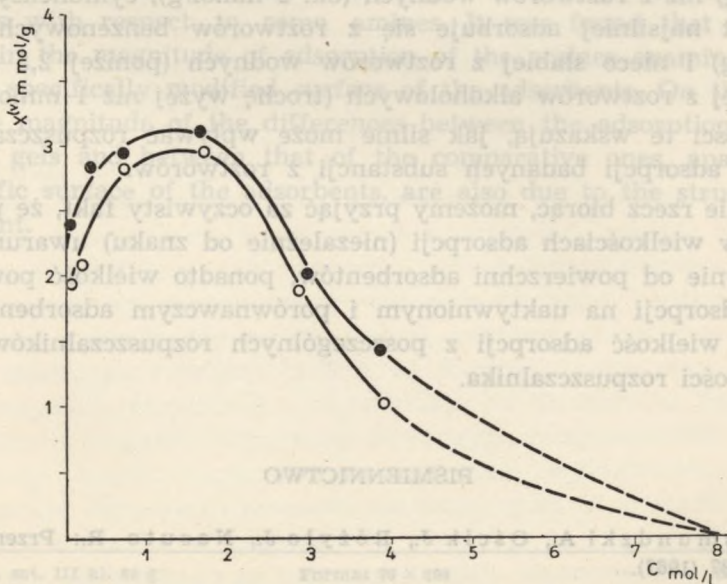
struktury powierzchni tego żelu dla adsorpcji cząsteczek wody niż dla cząsteczek rozpuszczalnika węglowodorowego (odwrotne zjawisko zaobserwowano w przypadku uaktywnienia n-butyloaminą). Fakt ten prawdopodobnie winien być przyczyną większej adsorpcji cykloheksyloaminy z roztworów wodnych na żelu porównawczym niż na żelu uaktywnianym na tę aminę (ryc. 3).

O powstaniu takiej struktury powierzchni żelu uaktywnianego heksyloaminą świadczy większa wartość adsorpcji tej aminy z benzenowych i alkoholowych roztworów na żelu uaktywnianym niż na żelu porównawczym, przy czym wielkość efektu uaktywnienia silniej zaznacza się dla adsorpcji z benzenu niż z propanolu. „Niesprzyjająca” struktura uaktywnianego żelu dla adsorpcji węglowodorowego rozpuszczalnika powoduje zmniejszenie wielkości oddziaływania między jego

powierzchnią a cząsteczkami benzenu i dlatego adsorpcja cykloheksyloaminy na tym adsorbencie jest większa niż na żelu porównawczym. Natomiast wpływ „niesprzyjającej” struktury adsorbenta zmniejsza się dla cząsteczek propanolu posiadającego grupy OH (własności propanolu są bardziej podobne do własności wody jako rozpuszczalnika), powodując

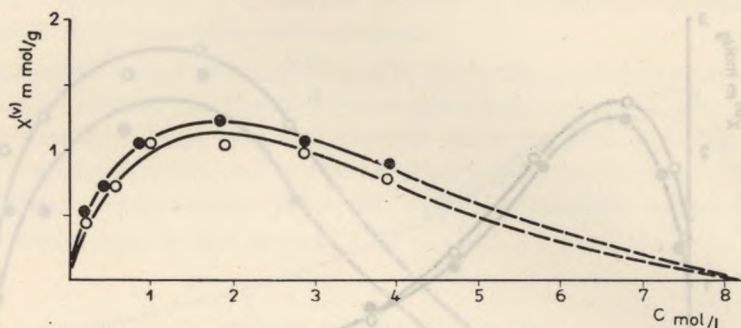


Ryc. 3. Adsorpcja cykloheksyloaminy z wody na żelu aktywowanym cykloheksyloaminą; oznaczenia patrz ryc. 1



Ryc. 4. Adsorpcja cykloheksyloaminy z benzenu na żelu aktywowanym cykloheksyloaminą; oznaczenia patrz ryc. 1

zmniejszenie zróżnicowań w wartościach adsorpcji na obu żelach krzemionkowych, uaktywnianym i porównawczym. Adsorpcja cykloheksyloaminy z wodnych roztworów na uaktywnianym na nią żelu, jak już wspomniano wykazuje mniejsze wartości adsorpcji w porównaniu z wartościami adsorpcji tej substancji na żelu porównawczym.



Ryc. 5. Adsorpcja cykloheksyloaminy z alkoholu propylowego na żelu aktywowanym cykloheksyloaminą; oznaczenia patrz ryc. 1

Wielkość adsorpcji badanych amin na wymienionych żelach z poszczególnych rozpuszczalników przebiega następująco: adsorpcja n-butyloaminy z roztworów w cykloheksanie jest dwukrotnie większa (ok. 4 mmol/g) niż z roztworów wodnych (ok. 2 mmol/g), cykloheksyloamina natomiast najsilniej adsorbuje się z roztworów benzenowych (ponad 3 mmol/g) i nieco słabiej z roztworów wodnych (poniżej 2,5 mmol/g) i najmniej z roztworów alkoholowych (trochę wyżej niż 1 mmol/g).

Wartości te wskazują, jak silnie może wpływać rozpuszczalnik na wielkość adsorpcji badanych substancji z roztworów.

Ogólnie rzecz biorąc, możemy przyjąć za oczywisty fakt, że powstała różnica w wielkościach adsorpcji (niezależnie od znaku) uwarunkowana jest głównie od powierzchni adsorbentów; ponadto wielkość powstałych różnic adsorpcji na uaktywnionym i porównawczym adsorbencie oraz w ogóle wielkość adsorpcji z poszczególnych rozpuszczalników zależy od własności rozpuszczalnika.

#### PIŚMIENICTWO

1. Waksmundzki A., Ościk J., Różyło J., Nasuto R.: Przem. Chem., 46/5, 287 (1967).
2. Waksmundzki A., Ościk J., Różyło J., Nasuto R.: Ann. Univ. Mariae Curie-Skłodowska, Lublin, sectio AA, XIX, 2 (1964).

3. Waksmundzki A., Ościk J., Nasuto R., Różyło J.: Przem. Chem., 42, 4—5, 193 (1963).
4. Waksmundzki A., Wawrzynowicz T., Wolski T.: Ann. Univ. Mariae Curie-Skłodowska, Lublin, sectio AA, XVII, 4, 27 (1962).
5. Waksmundzki A.: Roczniki Chem., 32, 323 (1958).
6. Waksmundzki A., Ościk J., Matusewicz J., Nasuto R., Różyło R.: Przem. Chem., 40, 38 (1961).

## РЕЗЮМЕ

Исследовалась возможность получения специфически активированных по отношению к некоторым аминам гелей кремневой кислоты.

Доказано, что возникающая разница в величинах адсорбции исследованных аминов зависит главным образом от модифицированной поверхности адсорбентов. В то же время величины адсорбций, а также величины разностей между адсорбцией активированным и сравнительным гелями кремневой кислоты зависят и от характера растворителя.

## SUMMARY

Attempts were made to obtain silica-gels having specific adsorption properties with respect to some amines. It was found that the differences in the magnitude of adsorption of the amines examined were due to a specifically modified surface of the adsorbents. On the other hand, the magnitude of the differences between the adsorption on the activated gels and between that of the comparative ones, apart from the specific surface of the adsorbents, are also due to the structure of the solvent.

1. Wiskonski, A., and J. W. Wiskonski. *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **10**, 2312 (1972).
2. Wiskonski, A., and J. W. Wiskonski. *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **10**, 2312 (1972).
3. Wiskonski, A., and J. W. Wiskonski. *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **10**, 2312 (1972).
4. Wiskonski, A., and J. W. Wiskonski. *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **10**, 2312 (1972).
5. Wiskonski, A., and J. W. Wiskonski. *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **10**, 2312 (1972).
6. Wiskonski, A., and J. W. Wiskonski. *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **10**, 2312 (1972).

## RESUME

It was found that the adsorption of organic compounds on activated carbon is dependent on the nature of the adsorbate and the nature of the adsorbent. The adsorption of organic compounds on activated carbon is dependent on the nature of the adsorbate and the nature of the adsorbent. The adsorption of organic compounds on activated carbon is dependent on the nature of the adsorbate and the nature of the adsorbent.

Wieloletnie badania wykazały, że adsorpcja związków organicznych na węgiel aktywny zależy od natury adsorbentu i adsorbentu. Wskazano, że adsorpcja związków organicznych na węgiel aktywny zależy od natury adsorbentu i adsorbentu. Wskazano, że adsorpcja związków organicznych na węgiel aktywny zależy od natury adsorbentu i adsorbentu.

Attempts were made to obtain a general relationship between the properties of the adsorbate and the adsorbent. It was found that the adsorption of organic compounds on activated carbon is dependent on the nature of the adsorbate and the nature of the adsorbent. The adsorption of organic compounds on activated carbon is dependent on the nature of the adsorbate and the nature of the adsorbent.

## REFERENCES

1. Wiskonski, A., and J. W. Wiskonski. *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **10**, 2312 (1972).
2. Wiskonski, A., and J. W. Wiskonski. *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **10**, 2312 (1972).
3. Wiskonski, A., and J. W. Wiskonski. *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **10**, 2312 (1972).
4. Wiskonski, A., and J. W. Wiskonski. *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **10**, 2312 (1972).
5. Wiskonski, A., and J. W. Wiskonski. *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **10**, 2312 (1972).
6. Wiskonski, A., and J. W. Wiskonski. *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **10**, 2312 (1972).