





## CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Rozpuszczalniki o czystości cz.d.a. produkcji POCz Gliwice osuszano żelom krzemionkowym i używano bez dalszego oczyszczenia. Adsorbentem był żel krzemionkowy firmy Merck o powierzchni właściwej  $a_s(\text{BET}) = 292 \text{ m}^2/\text{g}$ , którą wyznaczono w aparacie firmy Carlo Erba. Pomiar izoterm adsorpcji alkoholi przeprowadzono metodą statyczną w temp. 298 K w sposób opisany w poprzedniej pracy [23]. Żel krzemionkowy był suszony przed pomiarem w 453 K przez 12 h. Stężenie równowagowe roztworów oznaczano metodą GC (kolumna 100 cm x 4 mm z wypełnieniem Chromosorb-AW DMCS 3%, gaz nośny - wodór, detektor - katarometryczny).

## WYNIKI I DYSKUSJA

## 1. Adsorpcja normalnych alkoholi alifatycznych

Zmiana stężenia składnika 1 roztworu  $\Delta x_1$ , spowodowana jego adsorpcją, pozwala obliczyć nadmiar powierzchniowy ze wzoru:  $n^0 \Delta x_1 / m = n_1^{5(h)}$ , gdzie  $n^0$  jest całkowitą liczbą moli roztworu będącego w kontakcie z "m" gramami adsorbentu.

Zgodnie z teorią adsorpcji roztworów na powierzchniach heterogenicznych ułamek molowy składnika 1 w warstwie powierzchniowej można wyrazić w następujący sposób [5]:

$$x_1^s = \exp \left[ -B \left( \ln \frac{f_1 x_1}{\alpha} \right)^2 \right] \quad (1)$$

gdzie  $x = x_1/x_2$ ,  $f = f_1/f_2$ ,  $f_1$  jest współczynnikiem aktywności składnika "1" w fazie objętościowej,  $x_1$  jest ułamkiem molowym tego składnika w fazie objętościowej, "B" jest parametrem związanym z niejednorodnością energetyczną powierzchni, natomiast  $\alpha$  jest stałą charakterystyczną dla danego układu, związaną z różnicą energii adsorpcji obu składników.

Biorąc pod uwagę, że:

$$n_1^{5(h)} = n^s (x_1^s - x_1)$$



równanie (1) można przedstawić w następującej formie liniowej:

$$\left[ - \ln \left( \frac{n_1^{S(n)}}{n^S} + x_1 \right) \right]^{1/2} = B^{1/2} \ln f x - B^{1/2} \ln \alpha \quad (2)$$

W oparciu o równanie (2) można obliczyć wartości pojemności warstwy powierzchniowej  $n^S$ . Dokładna metoda obliczeń została opisana [5].

Otrzymane wartości  $n^S$  dla układów: alkohol + benzen + żel krzemionkowy zebrano w tab. 1. Eksperymentalne i teoretyczne izotermy nadmiarowej adsorpcji badanych alkoholi przedstawiono na ryc. 1 - 4Ab. Współczynniki aktywności składników roztworów w fazie objętościowej w przypadku alkoholu etylowego i propylowego wzięto z pracy Hwanga i Robinsona [11]. Przybliżone współczynniki aktywności dla roztworów n-butanolu w benzenie i n-pentanolu w benzenie otrzymano przez ekstrapolację odpowiednich wartości dla roztworów dwuskładnikowych: metanol + benzen, etanol + benzen i propanol + benzen [11].

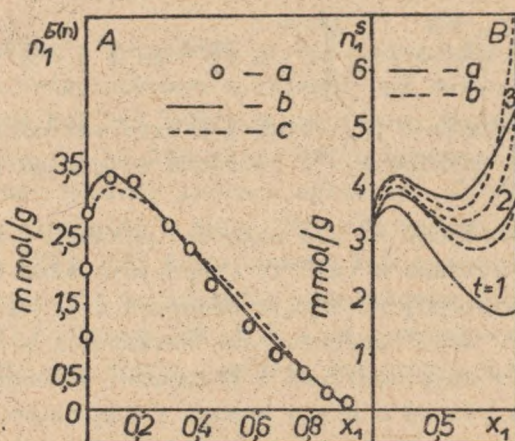
W taki sam sposób jak poprzednio obliczono izotermy teoretyczne przy założeniu idealności roztworów objętościowych (ryc. 1 - 4Ac). Odpowiadające im wartości parametru  $n^S$  zestawiono w tab. 1. Jak widać, uwzględnienie nieidealności roztworów objętościowych prowadzi do lepszego dopasowania obliczonych izoterm do punktów eksperymentalnych. Jednocześnie pojemności warstw powierzchniowych są w tym przypadku niższe.

Wysokie wartości  $n^S$  wskazują na możliwość wielowarstwowej adsorpcji alkoholi na żelu krzemionkowym z benzenu. Grubość warstw powierzchniowych powstających w procesie adsorpcji badanych alkoholi można określić przy pomocy odpowiedniego testu monowarstwowości. Test zaproponowany przez nas oparty jest na równaniach (3) i (4) opisujących bilans materiałowy między fazą powierzchniową i objętościową [13,22]:

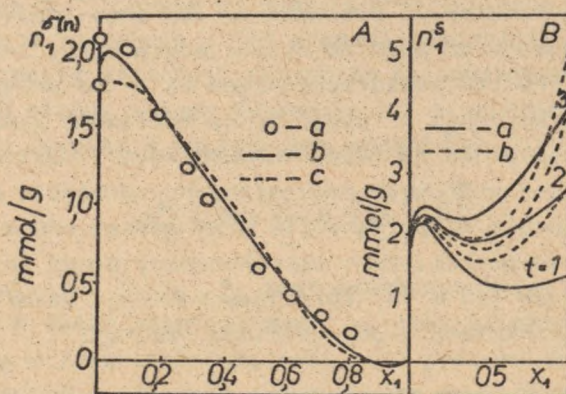
$$n^0 \Delta x_1 / m = n_1^S (1 - x_1) - n_2^S x_1 \quad (3)$$

$$\frac{n_1^S}{n_{1,m}^S} + \frac{n_2^S}{n_{2,m}^S} = 1 \quad (4)$$



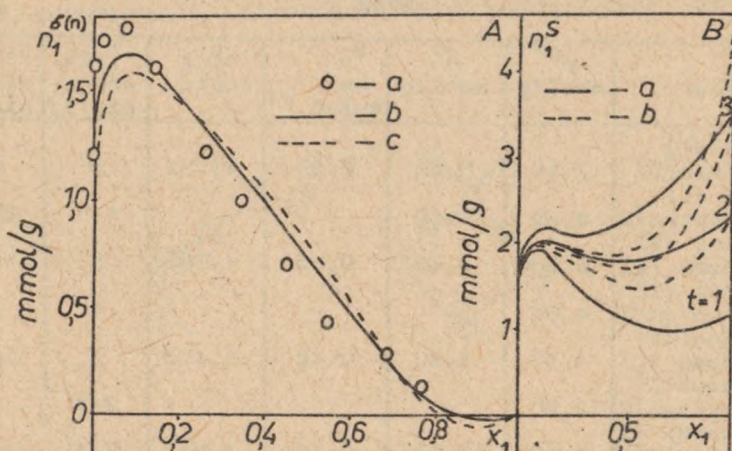


Ryc. 1. Adsorpcja etanolu (1) z roztworów w benzynie (2) na żelu krzemionkowym w temp. 298 K; A - izoterma nadmiarowej adsorpcji; a - punkty doświadczalne; izotermy teoretyczne wykreślono zgodnie z równaniem (2): b - dla nieidealnej fazy objętościowej, c - dla idealnej fazy objętościowej; B -  $n_1^s$  jako funkcja  $x_{1t}$  wykreślona zgodnie z równaniem (5) dla różnych wartości  $n_{1m}^s$ ; a - wielowarstwowa adsorpcja alkoholu i benzenu, b - wielowarstwowa adsorpcja alkoholu i monowarstwowa benzenu

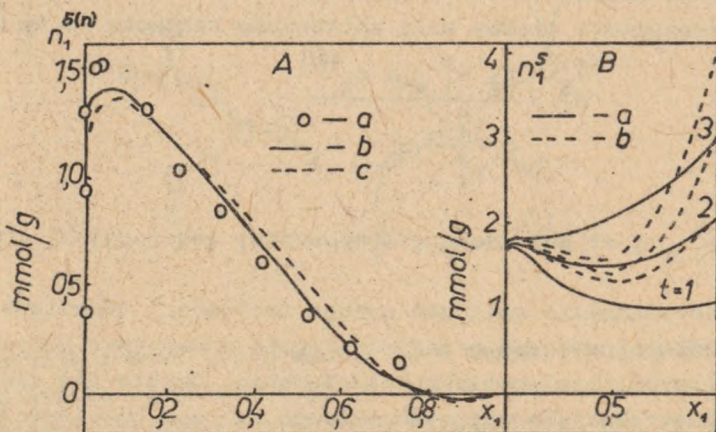


Ryc. 2. Adsorpcja propanolu (1) z roztworów w benzynie (2) na żelu krzemionkowym w temp. 298 K; oznaczenia takie jak na ryc. 1.





Ryc. 3. Adsorpcja n-butanolu (1) z roztworów w benzenie (2) na żelu krzemionkowym w temp. 298 K; oznaczenia takie jak na ryc. 1



Ryc. 4. Adsorpcja n-pentanolu (1) z roztworów w benzenie (2) na żelu krzemionkowym w temp. 298 K; oznaczenia takie jak na ryc. 1



Tabela 1

Roztwór	$n_i^{s*}$ mmol/g	$n_i^s$ mmol/g	$a_1$ nm <sup>2</sup> molek. <sup>-1</sup>	$n_{i,m}^s$ mmol/g	$t_{\text{min.}}$ równa- nie(5)	$t_{\text{min.}}$ równa- nie(6)
Etanol (1) + benzen (2)	7,10	5,05	0,28	1,732	3	2
Etanol (1) + n-heptan (2)	9,20	6,10			4-5	2-3
Propanol (1) + benzen (2)	5,20	4,30	0,35	1,386	3	1-2
Propanol (1) + n-heptan (2)	4,80	-			4	2
N-butanol (1) + benzen (2)	4,50	3,60	0,42	1,155	3	1-2
N-butanol (1) + n-heptan (2)	3,90	-			2-3	2
N-pentanol (1) + benzen (2)	3,20	2,85	0,48	1,011	2-3	1-2
N-pentanol (1) + n-heptan (2)	3,75	-			1-2	2

\*Wartości obliczone przy założeniu idealności fazy powierzchniowej i objętościowej.

Połączenie równań (3) i (4) pozwala obliczyć wartości  $n_1^s$  i  $n_2^s$ , tzn. rzeczywiste liczby moli składników roztworu ze wzoru:

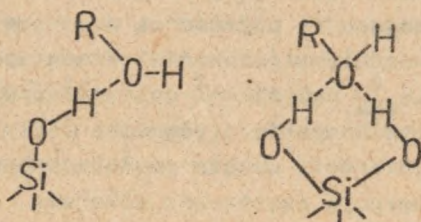
$$n_i^s = \frac{x_i \cdot n_{j,m}^s + n_i^{E(n)}}{\frac{n_{j,m}^s}{n_{i,m}^s} x_i + x_j} \quad (5)$$

gdzie  $n_{i,m}^s$  jest pojemnością monowarstwy adsorpcyjnej składnika "i".

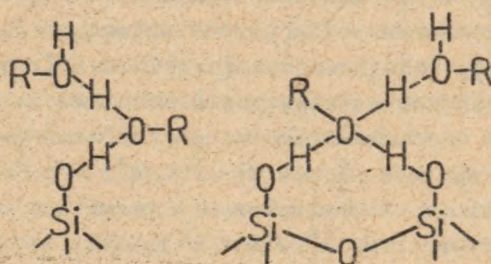
Przeprowadzenie obliczeń wymaga znajomości odpowiednich powierzchni zajmowanych przez cząsteczki w warstwie powierzchniowej, czyli tzw. powierzchni siadania. Często dla cząsteczek alkoholi, także dla wyższych członów szeregu homologicznego, przyjmuje się powierzchnię siadania  $a_{\text{ads.}} = 0,20 \text{ nm}^2 \cdot \text{molek.}^{-1}$ , która, jak wiadomo, odpowiada ich idealnie prostopadłej orientacji na powierzchni adsorbentu. Wiele faktów przemawia jednak za inną orientacją cząsteczek alkoholi i większymi powierzchniami siadania. Przytoczyć tu należy wyniki badań Balandina [29] i Ganiczenki [9]. Pewnych informacji na ten temat dostarczają również badania adsorpcji alkoholi z fazy gazowej, przeprowadzone metodą spektroskopii w podczerwieni. W wielu przy-



padkach stwierdzono tworzenie struktur powierzchniowych, które można przedstawić schematycznie w następujący sposób [10, 12, 14]:



Równocześnie zdolność cząsteczek alkoholi do asocjacji w roztworach może być pogłębiona przez oddziaływania z powierzchnią żelu krzemionkowego. W tym przypadku powierzchniowe struktury warstw adsorpcyjnych można przedstawić następująco [12]:



Borello i wsp. [3,4] sądzą, że w temperaturze pokojowej wszystkie te struktury mogą istnieć równocześnie, uzyskując odpowiednie ilościowe proporcje w zależności od topografii miejsc aktywnych na powierzchni. Formowanie polimerycznych struktur powierzchniowych jest możliwe znacznie wcześniej niż osiągnięte zostanie pełne pokrycie adsorbentu. Liczba cząsteczek asocjujących jest zależna od stopnia tego pokrycia, malejąc wraz ze zmniejszeniem zapełnienia powierzchni. Jednocześnie w roztworach objętościowych można mówić o formie monomerycznej jedynie przy bardzo małych stężeniach alkoholu [27].



W związku z przedstawionymi modelami adsorpcji, zasocjowanym cząsteczkom alkoholi należy przypisać powierzchnie siadania większe niż  $0,20 \text{ nm}^2 \cdot \text{molek.}^{-1}$ . W naszych rozważaniach wykorzystaliśmy powierzchnie obliczone w oparciu o empiryczne równanie McClellana i Harnsbergera [19]. Otrzymane wartości powierzchni oraz odpowiadające im pojemności monowarstw adsorpcyjnych zebrano w tab. 1. Dla cząsteczek benzenu przyjęliśmy powierzchnię siadania  $a_{\text{ads.}} = 0,41 \text{ nm}^2 \cdot \text{molek.}^{-1}$  [19].

Test monowarstwowości oparty o równanie (5) przeprowadziliśmy dla dwóch różnych modeli warstw powierzchniowych:

(i) zakładając adsorpcję cząsteczek alkoholi na powierzchni żelu krzemionkowego w postaci asocjatów, natomiast dla benzenu - monowarstwową adsorpcję; przestrzeń między kompleksami cząsteczek alkoholi powyżej monowarstwy benzenu wypełniona jest roztworem objętościowym;

(ii) przyjmując zarówno dla cząsteczek alkoholi, jak i benzenu adsorpcję wielowarstwową; grubość warstwy adsorpcyjnej węgłowodoru jest w tym przypadku równa wysokości odpowiedniego asocjatu alkoholu.

Zależności  $n_1^s$  od  $x_1$  dla obu modeli warstw powierzchniowych, obliczone według równania (5), przedstawiono na ryc. 1-4 B. Krzywe odpowiadają kolejno mono- ( $t=1$ ), dwu- ( $t=2$ ) i trójcząsteczkowej ( $t=3$ ) grubości warstwy powierzchniowej w całym zakresie stężeń roztworów - odpowiednio zwielokrotnione wartości  $n_{1,m}^s$  w równaniu (5). Wartość  $n_1^s$  dla dowolnego  $t > 1$  nie może być niższa przy dowolnym ułamku molowym składnika 1 w roztworze objętościowym od wartości  $n_1^s$  dla  $t = 1$ . Stąd minimalna liczba monomolekularnych warstw powierzchniowych odpowiada wartości "t", dla której minimum na krzywej  $n_1^s = f(x_1)$ ,  $t > 1$  zrówna się lub przekroczy maksimum na krzywej  $n_1^s = f(x_1)$ ,  $t = 1$ . Warunek ten musi być spełniony. Jak stwierdził Rusanow [26], z termodynamicznego punktu widzenia konieczne jest, aby  $(dx_1^s/dx_2)_{T,p} \geq 0$  w całym zakresie stężeń roztworów. Z kryterium Rusanowa wynika, że izotermy rzeczywistej adsorpcji, odpowiadające wszystkim typom izoterm adsorpcji, nie mogą mieć punktów ekstremalnych.

Jak wynika z ryc. 1-4B, we wszystkich przypadkach dla modelu (i) i dla  $x_1 > 0,3$  mamy cztero- lub nawet pięćcząsteczkową grubość warstwy powierzchniowej, czyli zbyt dużą, jeśli



weźmiemy pod uwagę odpowiednie wartości  $n^S$ . Dlatego, naszym zdaniem, drugi model warstwy powierzchniowej jest bardziej realny. Otrzymana dla wszystkich badanych układów wartość  $t_{\min.} = 3$ , zestawiona z odpowiednimi wartościami  $n^S$ , wskazuje na to, że takie grubości warstw powierzchniowych przy wyższych stężeniach równowagowych są bliskie ich rzeczywistej, średniej grubości. Jednocześnie stwierdziliśmy, że we wszystkich przypadkach przy założeniu  $t = 1$  wartości  $n_2^S$ , czyli liczby moli benzenu w warstwach adsorpcyjnych są mniejsze od zera, co dodatkowo potwierdza wielowarstwowy charakter adsorpcji badanych roztworów.

W rozważanych układach warstwa powierzchniowa przy wyższych stężeniach równowagowych składa się więc z asocjatów alkoholi alifatycznych o średniej grubości równej długości trzech cząsteczek, pomiędzy którymi znajdują się cząsteczki benzenu, również w postaci wielowarstwy. W przestrzeni międzyalkoholowej w warstwie adsorpcyjnej cząsteczki alkoholu fazy objętościowej są nieobecne, zgodnie z wymogami entropowymi [16]. Na obecność pewnej ilości benzenu w fazie powierzchniowej, nawet przy wyższych stężeniach równowagowych alkoholi, mimo ich wyraźnej preferencyjnej adsorpcji, wskazuje kształt izoterm nadmiarowej adsorpcji typu III, według klasyfikacji Schaya-Nagya [8,21]. Jeśli przyjąć bowiem liniowość izoterm w pewnym zakresie stężeń i zastosować ekstrapolacyjną metodę obliczania rzeczywistej adsorpcji Schaya-Nagya [20,28], otrzymamy dla  $x_1 = 1$  dodatnie wartości  $n_1^S$ . Wartości te nie zostały podane w tabli ze względu na znaczną niedokładność takich obliczeń, związaną z małym zakresem liniowości izoterm.

Otrzymane przez nas rezultaty odpowiadają w pewien sposób wynikom obszernych badań nad asocjatom alkoholi  $C_3 - C_8$  w roztworach czterochlorku węgla [1]. Stwierdzono między innymi, że najbardziej prawdopodobnymi asocjatom tych alkoholi są dimery i tetramery. Podobny sposób asocjacji alkoholi alifatycznych w roztworach benzenowych może prowadzić do tworzenia struktur powierzchniowych o średniej grubości, równej 3 cząsteczkom.

Analogiczne rozważania przeprowadziliśmy dla danych adsorpcji tych samych alkoholi z roztworów w n-heptanie. Odpowiednie izotermy nadmiarowej adsorpcji przedstawione są na ryc.

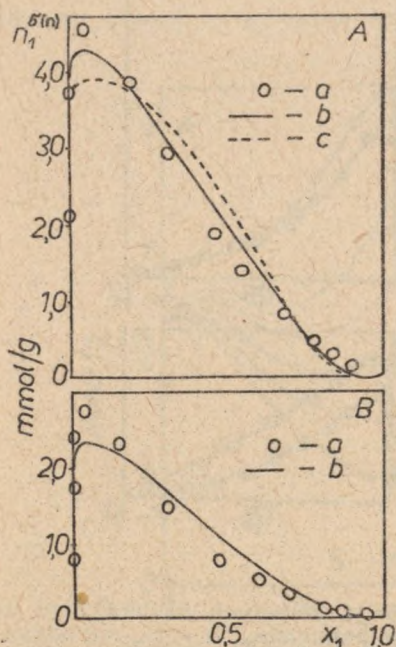


5 i 6. Wartości  $n^s$ , obliczone w oparciu o relację (2), zebrano w tab. 1. Współczynniki aktywności składników w fazie objętościowej zostały uwzględnione tylko dla roztworów etanol + n-heptan [24,25]. Wyniki testu monowarstwowości przy założeniu takich samych powierzchni siadania cząsteczek alkoholi jak poprzednio, dla cząsteczek n-heptanu przyjęto powierzchnię siadania  $a_{ads.} = 0,56 \text{ nm}^2 \cdot \text{molek.}^{-1}$  (tab. 1). Minimalna grubość warstw powierzchniowych dla badanych układów maleje od  $t \approx 4-5$  dla etanolu do  $t \approx 2$  dla alkoholu amyłowego. Zmniejszanie się wartości  $t_{min.}$  przy przejściu do wyższych alkoholi związane jest z jednej strony z malejącą wartością nadmiarowej adsorpcji kolejnych alkoholi, z drugiej zaś - na taki wynik testu ma wpływ zanik przegięcia na opadających odcinkach izoterm. Zmiany w kształcie izoterm adsorpcji są związane ze zmianą własności roztworów objętościowych oraz konkurencyjnym charakterem procesu adsorpcji.

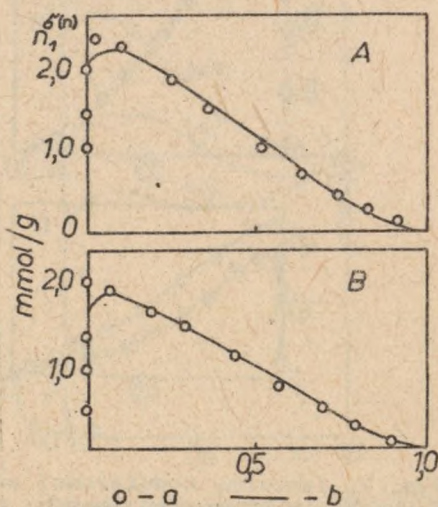
Kształt izoterm nadmiarowej adsorpcji alkoholi z roztworów w n-heptanie wskazuje również na obecność cząsteczek n-heptanu w warstwie powierzchniowej w przeważającym zakresie stężeń. Mniejsze przegięcia izoterm wyższych alkoholi w porównaniu z izotermami adsorpcji roztworów benzenowych związane są z mniejszą konkurencją cząsteczek n-heptanu do powierzchni żelu krzemionkowego. Wpływ rozpuszczalnika jest najwyraźniej widoczny na przykładach izoterm adsorpcji tych samych alkoholi z roztworów w benzenie i n-heptanie (ryc. 7).

Widać wyraźnie różnicowanie się wartości nadmiarowej adsorpcji przy przejściu do wyższych członów szeregu homologicznego. Tak wyraźny wpływ rozpuszczalnika w całym zakresie stężeń przemawia za równoległą do powierzchni żelu orientacją cząsteczek alkoholi. Konkurencja składników roztworów sprowadza się w tej sytuacji w dużej mierze do konkurencji rozpuszczalnik - rodnik alkilowy alkoholu. Zbliżona do płaskiej orientacja cząsteczek alkoholi związana jest, zgodnie z przyjętym modelem adsorpcji, z prostopadłą do powierzchni asocjacja cząsteczek. Dodatkowym potwierdzeniem słuszności przyjętego modelu adsorpcji może być fakt, że konkurencja cząsteczek rozpuszczalnika jest najwyraźniej widoczna w przypadku alkoholu amyłowego i maleje w kierunku etanolu - alkoholu, którego cząsteczki posiadają najkrótszy rodnik.



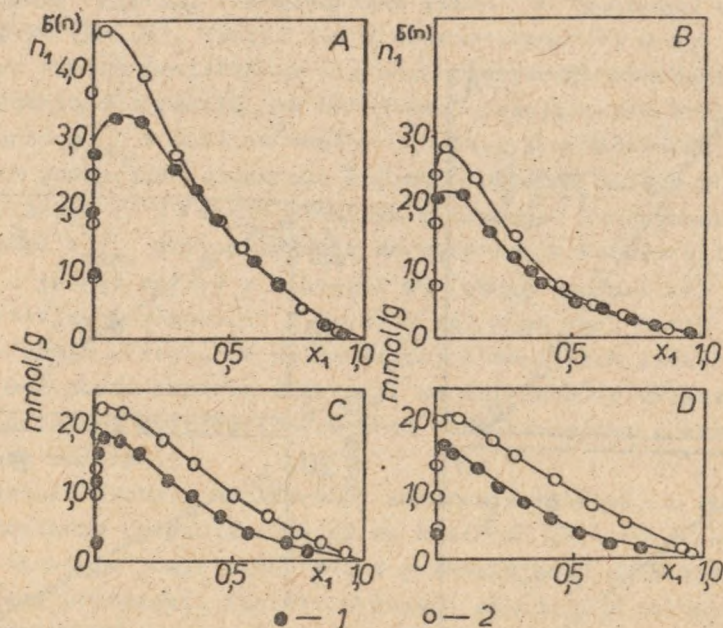


Ryc. 5. A - izoterma nadmiarowej adsorpcji etanolu (1) z roztworów w n-heptanie (2) na żelu krzemionkowym w temperaturze 298 K; a - punkty doświadczalne, b - izoterma teoretyczna obliczona wg równania (2) dla nieidealnej fazy objętościowej, c - izoterma teoretyczna obliczona wg równania (2) przy założeniu idealności fazy objętościowej; B - izoterma nadmiarowej adsorpcji propanolu (1) z roztworów w n-heptanie (2) na żelu krzemionkowym w temperaturze 298 K; a - punkty doświadczalne, b - izoterma teoretyczna obliczona wg równania (2) dla idealnej fazy objętościowej



Ryc. 6. A - izoterma nadmiarowej adsorpcji n-butanolu (1) z roztworów w n-heptanie (2) na żelu krzemionkowym w temperaturze 298 K; B - izoterma nadmiarowej adsorpcji n-pentanolu (1) z roztworów w n-heptanie (2) na żelu krzemionkowym w temp. 298 K; a - punkty doświadczalne, b - izoterma teoretyczna obliczona wg równania (2) dla idealnej fazy objętościowej





Ryc. 7. Izotermy nadmiarowej adsorpcji badanych alkoholi na żelu krzemionkowym z roztworów: 1 - w benzenie, 2 - w n-heptanie, A - etanol, B - propanol, C - n-butanol, D - n-pentanol

W tab. 1 zebrano wyniki testu na grubość warstw powierzchniowych badanych przez nas układów, zaproponowanego przez Everetta [6], według którego minimalną grubość warstwy powierzchniowej można określić w oparciu o zależność:

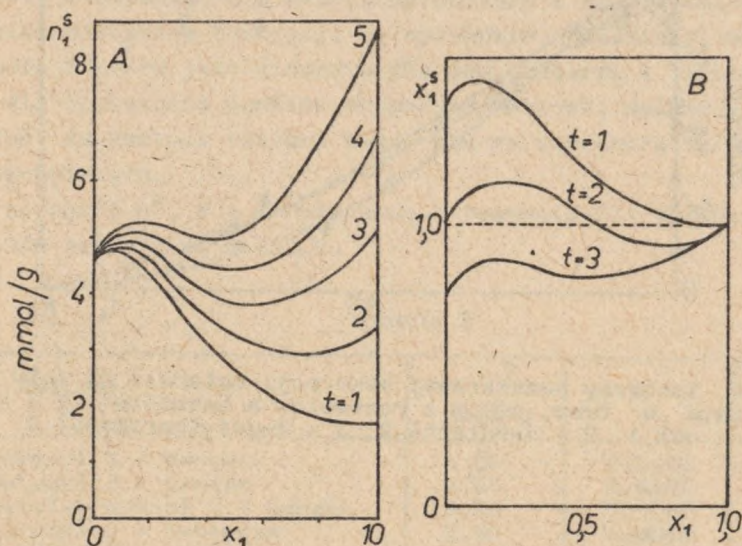
$$x_1^s = \frac{t \cdot x_1 + a_2 \Gamma_1^{(n)}}{t - (a_1 - a_2) \Gamma_1^{(n)}} \quad (6)$$

gdzie  $\Gamma_1^{(n)} = n^0 \Delta x_1 / m \cdot a_s$ ,  $a_s$  jest powierzchnią właściwą adsorbentu. Wartość  $t_{\min}$  odpowiada takiej wartości "t", dla której spełniony jest warunek  $x_1^s \leq 1$  w całym zakresie stężeń roztworów.

Z porównania wartości zestawionych w tab. 1 wynika, że metoda przez nas zaproponowana daje większe grubości warstw powierzchniowych w porównaniu z metodą Everetta, a więc bliższe ich rzeczywistej grubości. Ogólnie można stwierdzić, że obie metody pokrywają się w przypadku izoterm typu I i II, według



klasyfikacji Schaya-Nagya. W pozostałych przypadkach grubości warstw adsorpcyjnych, otrzymane z równania (5), są wyższe od grubości otrzymanych z równania (6). Efektownym tego przykładem może być porównanie wyników otrzymanych obydwoma metodami dla układu etanol - n-heptan - żel krzemionkowy, pokazane na ryc. 8.

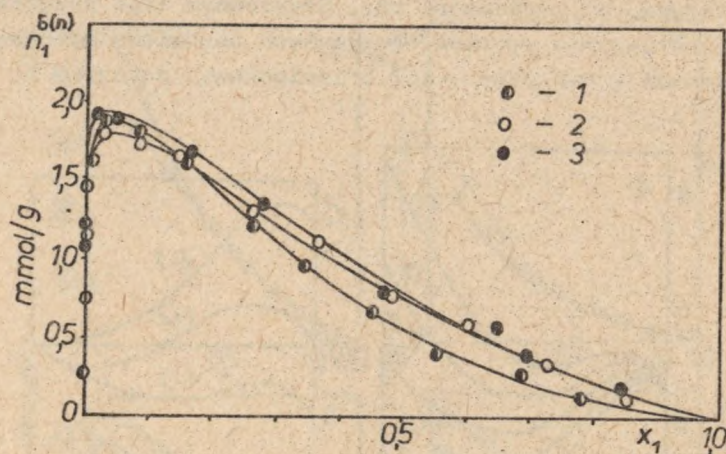


Ryc. 8. Wyniki testu na grubość warstwy adsorpcyjnej dla układu: etanol + n-heptan + żel krzemionkowy; A - test oparty o równanie (5), B - test Everetta

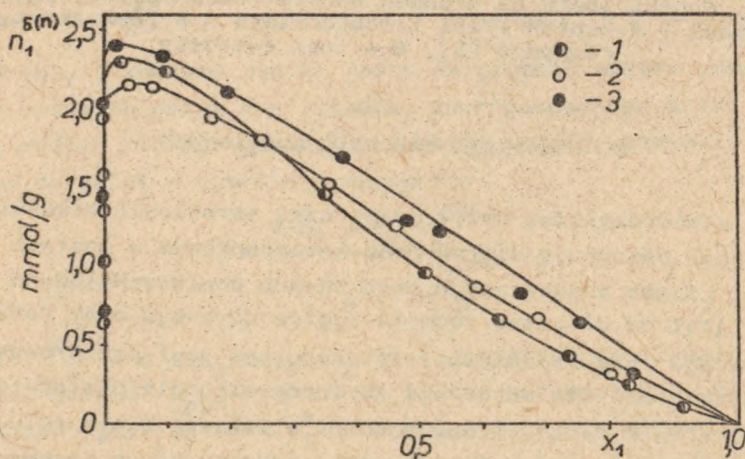
## 2. Adsorpcja alkoholi butylowych

Jak stwierdziliśmy wyżej, cząsteczki normalnych alkoholi alifatycznych adsorbują się na żelu krzemionkowym w postaci asocjatów. Liczba cząsteczek w kompleksach powierzchniowych uzależniona jest od długości rodniczka węglowodorowego oraz rodzaju stosowanego rozpuszczalnika. Interesujące jest przeprowadzenie podobnych badań dla adsorpcji izomerów alkoholi posiadających w cząsteczkach rozgałęzione rodniczki alkilowe. W tym celu zmierzaliśmy izotermy adsorpcji na żelu krzemionkowym izomerycznych alkoholi butylowych z roztworów w benzenie i n-heptanie. Pomiar adsorpcji przeprowadzono analogicznie jak dla normalnych alkoholi. Otrzymane izotermy nadmiarowej adsorpcji pokazane są na ryc. 9 i 10.





Ryc. 9. Izotermy nadmiarowej adsorpcji butanoli na żelu krzemionkowym w temp. 298 K z roztworów w benzenie: 1 - n-butanol 1, 2 - n-butanol 2, 3 - 2-metylopropanol 2



Ryc. 10. Izotermy nadmiarowej adsorpcji butanoli na żelu krzemionkowym w temp. 298 K z roztworów w n-heptanie; 1 - n-butanol 1, 2 - n-butanol 2, 3 - 2-metylopropanol 2



Widać z ryc. 9 i 10, że wielkość adsorpcji izomerów jest prawie jednakowa. Kształt izoterm wykazuje jednak różnicowanie. Dla *n*-butanolu 1 adsorbowanego z roztworów w benzenie można zaobserwować przy wyższych stężeniach równowagowych wyraźne przegięcie izotermy w kierunku osi  $x_1$ . Opadające odcinki izoterm *n*-butanolu 2 i 2-metylopropanolu 2 są prostoliniowe. Różnice wielkości adsorpcji są wprawdzie niewielkie, ale liniowość izoterm jest widoczna dla obu izomerów i potwierdza się dla większości punktów eksperymentalnych. Należy przypuszczać, że kształt izoterm wiąże się ze strukturą warstw powierzchniowych.

Parametry  $n^s$ ,  $\beta$  i  $\alpha$  obliczone z równania (2) dla badanych układów zebrane są w tab. 2.

Tabela 2

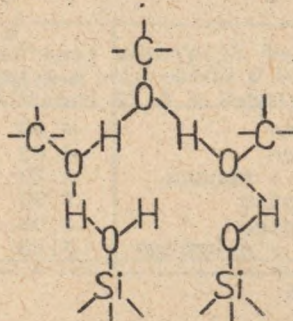
Roztwór	$n^s$ mmol/g	$\beta$	$\alpha$
N-butanol 1 + benzen	4,50	0,0134	249
N-butanol 2 + benzen	3,85	0,0107	131
2-metylopropanol 2 + benzen	3,70	0,0142	144
N-butanol 1 + <i>n</i> -heptan	3,90	0,0062	399
N-butanol 2 + <i>n</i> -heptan	4,05	0,0079	124
2-metylopropanol 2 + <i>n</i> -heptan	3,95	0,0083	181

Bardzo bliskie wartości liczbowe parametrów równania (2) dla 3 izomerów, zarówno dla roztworów w benzenie, jak i *n*-heptanie, wskazują na podobny mechanizm ich adsorpcji. Trudno jednak przyjąć, że struktury warstw powierzchniowych są jednakowe, ze względu na krańcowo różne struktury cząsteczek adsorbatów. Jak stwierdziliśmy wcześniej, minimalna grubość warstwy powierzchniowej *n*-butanolu 1 adsorbowanego z roztworów w benzenie i *n*-heptanie równa jest w przybliżeniu 3 cząsteczkom. Mimo trudności asocjowania cząsteczek *n*-butanolu 2, a zwłaszcza 2-metylopropanu 2, wynikających ze względów sterycznych jak i samego charakteru cząsteczek alkoholi, warstwy powierzchniowe nie są monocząsteczkowej grubości. Jeżeli przyjmiemy dla omawianych izomerów powierzchnie siadania obliczone metodą McClellana-Harnsbergera równe:  $a_1 = 0,42 \text{ nm}^2 \text{ molek.}^{-1}$  (*n*-butanol 2) i  $a_1 = 0,43 \text{ nm}^2 \text{ molek.}^{-1}$  (2-metylopropanol 2) oraz uwzględnimy odpowied-



nie pojemności warstw powierzchniowych, otrzymane w obydwu przypadkach średnią dwucząsteczkową grubość faz powierzchniowych. Otrzymana wartość  $t \approx 2$  nie może wynikać z przyjęcia niewłaściwych powierzchni siadania cząsteczek alkoholi. Obliczone metodą McClellana-Harnsbergera wartości  $a_1$  są realne. W żadnym wypadku nie można dla badanych alkoholi przyjąć powierzchni  $a_1 = 0,20 \text{ nm}^2 \text{molek.}^{-1}$  (wynik testu dałby wtedy monowarstwową adsorpcję) ze względu na obecność w cząsteczkach rozgałęzionego rodnika. Dotyczy to zwłaszcza cząsteczek 2-metylopropanolu 2, posiadających kształt kulisty.

Biorąc pod uwagę wielowarstwowy charakter adsorpcji i niemożliwość liniowej asocjacji drugo- i trzeciorzędowego butanolu, można przyjąć, że na powierzchni żelu krzemionkowego znajdują się struktury cykliczne typu:



Liczby cząsteczek alkoholi w zamkniętych asocjatach są prawdopodobnie różne ze względu na geometryczną i energetyczną niejednorodność powierzchni adsorbentu. Otrzymuje się średnią dwucząsteczkową grubość warstwy powierzchniowej. Ze względu na niewielki stopień asocjacji cząsteczek, określony względami sterycznymi, struktury tego typu ustalają się już dla  $x_1 > 0,1$  w przeciwieństwie do procesu adsorpcji *n*-butanolu, gdzie liczba cząsteczek tworzących liniowe asocjaty, otwarte od strony roztworu, zmienia się w większym zakresie stężeń. Tłumaczyłoby to prostoliniowość opadających części izoterm nadmiarowej adsorpcji *n*-butanolu 2 i 2-metylopropanolu 2 z roztworów w *n*-heptanie. Ta sama struktura osiągnana jest prawdopodobnie w przypadku adsorpcji z benzenu, ale przy wyższych stężeniach równowagowych - ze względu na większą konkurencję rozpuszczalnika.



Termodynamiczną analizę procesu adsorpcji izomerów alkoholu butylowego na graficie przeprowadzili Awgul i wsp. [2]. Podobna analiza dla wymienionych adsorbatów oraz żelū krzemionkowego jest trudniejsza ze względu na sumowanie się efektów energetycznych adsorpcji i asocjacji w warstwie powierzchniowej.

Z przeprowadzonych badań [2] wynika, że cząsteczki n-butanolu 1 tworzą liniowe asocjaty w roztworach i w takiej postaci są adsorbowane na powierzchni grafitu. Tworzenie podobnych kompleksów cząsteczek 2-metylopropanolu 2 jest niemożliwe, ale wielkość adsorpcji wskazuje na wielowarstwową adsorpcję tego alkoholu. Zdaniem autorów, II- i III-rzędowy butanol tworzy zamknięte asocjaty. Obliczona z danych adsorpcyjnych, powierzchnia siadania cząsteczek 2-metylopropanolu 2 wynosi  $0,175 \text{ nm}^2 \text{ molek.}^{-1}$ . Taka mała powierzchnia nie ma fizycznego sensu dla cząsteczek tego izomeru. Warstwę powierzchniową można sobie wyobrazić w tym przypadku jako biwarstwę cząsteczek alkoholu powiązanych mostkiem wodorowym w kierunku prostopadłym do powierzchni adsorbentu. Taki model warstwy adsorpcyjnej jest zbliżony do zaproponowanego przez nas. Rzeczywista powierzchnia siadania cząsteczek III-rzędowego butanolu wynosi więc ok.  $0,35 \text{ nm}^2 \text{ molek.}^{-1}$ . Powierzchnia zajmowana przez cząsteczki tego alkoholu w warstwie adsorpcyjnej na graficie jest więc bliska wartości  $0,43 \text{ nm}^2 \text{ molek.}^{-1}$ , przyjętej w naszych obliczeniach. Kulisty kształt cząsteczek 2-metylopropanolu 2 powoduje, że ich powierzchnia siadania nie zależy od charakteru powierzchni adsorbentu, a więc i orientacji.

#### WNIOSKI

1. Adsorpcja cząsteczek alkoholi związana jest z formowaniem wielowarstwy powierzchniowej.
2. Grubość powstających warstw adsorpcyjnych uzależniona jest od wielkości cząsteczki alkoholu oraz charakteru rozpuszczalnika.
3. Dla normalnych alkoholi alifatycznych formowanie wielowarstwy powierzchniowej związane jest z adsorpcją asocjatów ich cząsteczek, przy czym liczba cząsteczek tworzących asocjaty może być różna i waha się w granicach 2-4.



4. Cząsteczki alkoholi o wyższej rzędowości mogą adsorbować się w postaci kompleksów zamkniętych od strony roztworu objętościowego. Odmienne w porównaniu z normalnymi alkoholami struktura warstw powierzchniowych znajduje odbicie w kształcie izoterm nadmiarowej adsorpcji.

5. Równanie (2) dobrze opisuje badane układy adsorpcyjne. Wykorzystanie tego równania do obliczania pojemności warstw powierzchniowych wymaga jednak uwzględnienia współczynników aktywności składników roztworów objętościowych.

6. Zaproponowany test monowarstwowości pozwala dobrze określić minimalną grubość warstwy powierzchniowej.

#### PIŚMIENICTWO

1. Aarna A., Wlikna A., Moldier L.: Izv. AN Est. SSSR 23, 299 (1974).
2. Awgul N.N., Kisielow A.W., Łygina I.A.: Kolloidnyj Ž. 23, 513 (1961).
3. Borello E., Zecchina A., Morterra C.: J. Phys. Chem. 71, 2938 (1967).
4. Borello E., Zecchina A., Morterra C., Ghiotti G.: J. Phys. Chem. 71, 2945 (1967).
5. Dąbrowski A., Jaroniec M.: Acta Chim. Hung. 99, 255 (1979).
6. Everett D.H.: Specialist Periodical Report, Colloid Science. Chem. Soc. London 1973.
7. Folman M., Yates D.J.C.: Trans. Faraday Soc. 54, 1658 (1958).
8. Foti G., Nagy L.G., Schay G.: Acta Chim. Hung. 76, 269 (1973).
9. Ganiczenko L.G., Kisielow W.F., Krasilnikow K.G.: Dokł. AN SSSR 125, 1275 (1959).
10. Hair M.L.: Infrared Spectroscopy in Surface Chemistry. Marcell Dekker Inc., New York 1967.
11. Hwang S. Ch., Robinson R.L.; J. Chem. Eng. Data 22, 319 (1977).
12. Jezirkowski H., Knözinger H., Meye W., Müller H. D.: Trans. Faraday Soc. 69, 1744 (1973).
13. Kipling J. J.: Adsorption from Solutions of Non-electrolytes. Academic Press, New York 1965.
14. Little L.H.: Infrared Spectra of Adsorbed Species. Academic Press, London, New York 1967.
15. Low M. J. D., Harano Y.: J. Res. Inst. Hokkaido Univ. 16, 271 (1968).
16. Mackor E.L., Van der Waals J. H.: J. Colloid. Sci. 7, 535 (1952).
17. Matayo D. R., Wightman J. P.: J. Colloid. Interf. Sci. 35, 254 (1971).
18. Matayo D. R., Wightman J. P.: J. Colloid Interf. Sci. 44, 162 (1973).
19. McClellan A. L., Harnsberger H.F.: J. Colloid Interf. Sci. 23, 577 (1967).
20. Nagy L. G., Schay G.: Magyar Kemi. Folyoirat 66, 31 (1960).



21. Nagy L. G., Schay.: *Acta Chim. Hung.* **39**, 365 (1963).
22. Ostwald W., Izaguirre R.: *Koll. Z.* **29**, 103 (1921).
23. Ościk J., Goworek J.: *Pol. J. Chem.* **52**, 775 (1978).
24. Pollock P., Cave G. C. B.: *Canad. J. Chem.* **45**, 3089 (1967).
25. Ramatho R. S., Delmas J.: *J. Chem. Eng. Data* **13**, 161 (1968).
26. Rusanow A. I.: *Progress in Surface and Membrane Science* **4**, (1971).
27. Salamon T., Liszi J., Ratkovics F.: *Acta Chim. Hung.* **87**, 137 (1975).
28. Schay G., Nagy L. G., Szekrenyesy T.: *Periodica Polytech.* **4**, 95 (1960).
29. Wassierberg W. E., Balandin A. A., Maksimowa M. P.: *Izv. AN SSSR, ser. chim.* 363 (1959).

### Резюме

Исследовалась адсорбция бинарных растворов алифатических спиртов и их изомеров в бензоле и n-гептане на силикагеле в температуре 298 К. На основании теории адсорбции из растворов на гетерогенных поверхностях вычислялась величина истинной адсорбции. Принимая во внимание поверхности занимаемые молекулами компонентов на поверхности адсорбента проверялась возможность формирования многослойной адсорбционной фазы. Представлены соответствующие модели структуры поверхностного слоя исследуемых систем.

### SUMMARY

The adsorption of binary solutions of aliphatic alcohols and its isomers in benzene and n-heptane on silica gel have been studied at 298 K. Surface layer capacities have been calculated on the basis of the theory of adsorption from solutions on heterogenous solid surfaces. Taking into account the molecular areas occupied by the components in the adsorbed phase the possibility of adsorption multilayer formation has been tested. The appropriate models of surface layer structures for investigated systems have been proposed.



