

Z Zakładu Chemii Fizycznej Mat.-Fiz.-Chem. U. M. C. S.
Kierownik: prof. dr Andrzej Waksmundzki

Andrzej WAKSMUNDZKI, Jarosław OŚCIK

**Adsorpcja chromatograficzna niektórych
metylopo pochodnych pirydyny z roztworów wodnych
na węglu aktywnym**

**Хроматографическая адсорпция некоторых
метылопроисходных пиридина из водных
растворов на активном угле**

**The chromatographic adsorption of some pyridine
methylderivates from the aqueous solutions
on the active carbon**

Badania nad napięciami powierzchniowymi i potencjalami elektrycznymi powierzchni roztworów wodnych metylopo pochodnych pirydyny (1) ustaliły dużą powierzchnię aktywność tych związków. Zdolności adsorbowania się poszczególnych związków na granicy faz roztwór-powietrze wykazują między sobą znaczne różnice, zależnie od wielkości i budowy cząsteczek. Na podstawie wyników tych badań można przypuszczać, że i na innych granicach faz adsorpcja tych substancji zachodzić będzie również w różnym stopniu.

Celem niniejszej pracy było zbadanie adsorpcji tych związków z roztworów wodnych na węglu aktywnym. Adsorpcja metylopo pochodnych pirydyny z roztworów wodnych na węglu aktywnym przedstawia interesujący problem ze względu na możliwość ustalenia zdolności adsorbowania się tych związków oraz porównanie otrzymanych wyników z wynikami uzyskanymi podczas badań nad ich aktywnością powierzchniową na granicy faz roztwór-powietrze. W szczególności

miano na uwadze uszeregowanie badanych związków według ich zdolności adsorbowania się na węglu aktywnym i wykazanie wpływu rodzaju adsorbenta oraz wielkości i asymetrii cząsteczek na zmianę tych własności. Ponadto spodziewano się uzyskać pewne dane co do możliwości rozdzielenia metylopo pochodnych pirydyny na drodze selektywnej adsorpcji co miałyby duże znaczenie, ponieważ rozdział pewnych frakcji smoły pokoksowniczej, zawierających niektóre z nich (frakcja pikolinowa), jest nieosiągalny za pomocą frakcjonowanej destylacji, a dokonuje się go dość uciążliwymi metodami chemicznymi (2).

Część doświadczalna

1. Aparatura i metoda pomiarów

Pomiary adsorpcji przeprowadzono przy pomocy aparatu Tiseliusa-Claessona (3), typ LKB 3003-10. Pomiary te oparte są na badaniu zmian koncentracji roztworu przechodzącego przez kolumnę adsorbenta. Koncentrację wypływającego przesączu oznacza się interferometrycznie. Wypływający z kolumny przesącz przechodzi przez jeden z dwóch kanałów, napełnionych początkowo czystym rozpuszczalnikiem. Kanały te oświetlone są jednorodnym światłem dając dwie wiązki świetlne, które po przejściu przez soczewkę zbierającą interferują ze sobą i dają w polu widzenia lunetki prążki interferencyjne. Gdy w kanale przez który przechodzi przesącz, zajdzie zmiana koncentracji następuje przesunięcie prążków interferencyjnych, widoczne w lunecie. Przesunięcie to kompensuje się przez odpowiednie skrócenie za pomocą śruby mikrometrycznej płytki kompensatora. Wypływający przesącz zbiera się w kalibrowanych probówkach.

W przeprowadzonych badaniach posługiwano się metodą analizy czołowej (3). Metoda ta polega na przesączaniu badanego roztworu, przez uprzednio przemytą czystym rozpuszczalnikiem kolumnę adsorbenta, aż do całkowitego wysycenia jego powierzchni adsorbującą się substancją. W czasie sączenia czoło zaadsorbowanej substancji ulega powolnemu przesuwaniu się w dół kolumny. Wypływający przesącz początkowo nie zawiera rozpuszczonego składnika. Dopiero z chwilą całkowitego wysycenia powierzchni adsorbenta w całej kolumnie, substancja rozpuszczona nie adsorbuje się więcej i pojawia się w przesączu w koncentracji jaką posiadał pierwotny roztwór.

W czasie pomiaru odczytuje się objętość wypływającej z kolumny cieczy i wskazania śruby mikrometrycznej, która porusza płytkę kompensującą. Wyrażając graficznie zależność pomiędzy objętością przesączu a wskazaniami śruby mikrometrycznej otrzymujemy krzywą posiadającą jeden skok, gdy roztwór zawierał jeden składnik, dwa skoki gdy zawierał dwa składniki o różnej zdolności adsorbowania się itd. Objętość przesączu, którą uzyskuje się do chwili przechodzenia danego składnika do przesączu (odpowiadająca skokowi na krzywej), nazywamy objętością progową. Odejmując od tej objętości progowej objętość cieczy wypełniającej pory kolumny adsorbenta otrzymuje się tzw. poprawioną objętość progową. Z poprawionej objętości progowej (v) wyliczyć można ilość substancji zaadsorbowanej (a) według równania:

$$a = v \cdot c$$

gdzie c oznacza koncentrację roztworu. Dla 1 g adsorbenta piszemy:

$$a^{\circ} = v^{\circ} \cdot c$$

Jeżeli wartość a° przedstawimy jako funkcję stężenia roztworu otrzymamy izotermę adsorpcji.

Do badań użyto następujące związki:

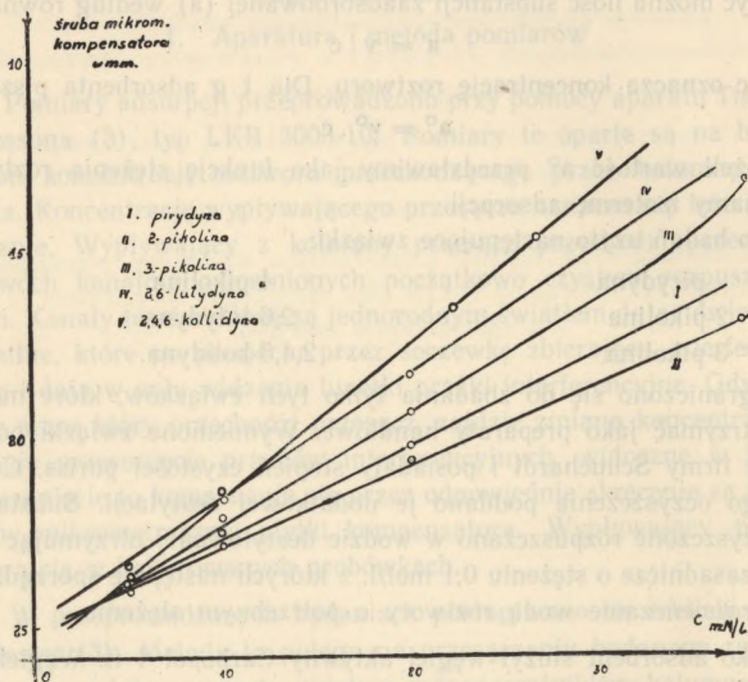
pirydyna	4-pikolina
2-pikolina	2,6-lutydyna
3-pikolina	2,4,6-kolidyna.

Ograniczono się do zbadania tylko tych związków, które można było otrzymać jako preparaty handlowe. Wymienione związki pochodziły z firmy Schuchardt i posiadały stopień czystości puriss. Celem lepszego oczyszczenia poddano je dodatkowej destylacji. Substancje tak oczyszczone rozpuszczano w wodzie destylowanej otrzymując roztwory zasadnicze o stężeniu 0,1 mol/l, z których następnie sporządzano przez rozcieńczanie wodą roztwory o potrzebnym stężeniu.

Jako adsorbent służył węgiel aktywny Carbolpol 4 ff. Węgiel ten poddano uprzednio dokładnemu wymyciu wodą destylowaną, a następnie alkoholem etylowym. Po wysuszeniu w temp. 110° C przechowywano go w słoju zamkniętym szczelnym korkiem.

Ze względu na to, że próbne pomiary wykazały silną adsorpcję badanych substancji na węglu, stosowano w pomiarach najmniejszy filtr o pojemności 50 π mm³. Adsorpcję przeprowadzano z roztworów o stężeniach od 0,005 m do 0,04 m.

Przed rozpoczęciem pomiarów przyrząd wycelowano. Cechowanie to polega na określaniu zależności współczynnika załamania światła od zmian koncentracji roztworu. Zamiast współczynnika załamania światła ograniczono się do podania przesunięć śruby mikrometrycznej kompensatora. Cechowanie przeprowadzono w ten sposób, że w jednym z kanałów opisanych wyżej, umieszczony był czysty rozpuszczalnik zaś do drugiego nalewano roztwór o znanej koncentracji. Przesunięcie prążków interferencyjnych kompensowano za pomocą odpowiedniego skręcenia śruby mikrometrycznej. Zależność przesunięć śruby w mm od koncentracji roztworu przedstawia się w postaci linii prawie prostej, jak to widać na załączonym wykresie.



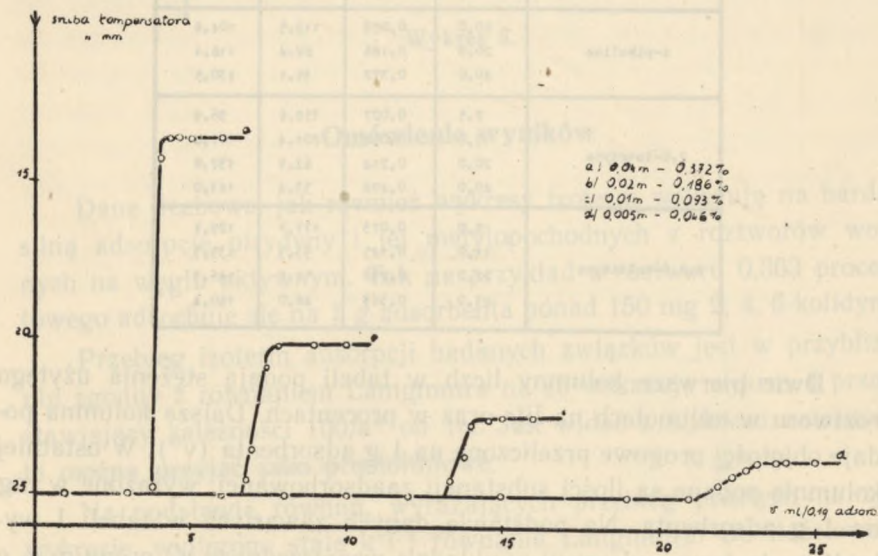
Wykres 1.

Pomiary adsorpcji wykonywano według opisanej wyżej metody analizy czołowej. Sposób postępowania był następujący:

Zważony filtr napełniano adsorbentem, który ubijano równomiernie tłoczkiem. Następnie określano przez ponowne ważenie ilość adsorbenta w filtrze i przemywano kolumnę czystym rozpuszczalnikiem

w celu usunięcia powietrza, którego bańki przeszkadzają w czasie pomiaru, gdy przechodzą przez kanał. Po przemyciu adsorbenta ważono filtr po raz trzeci, określając w ten sposób ilość rozpuszczalnika wypełniającego pory kolumny. Tak przygotowany filtr łączono z jednej strony z jednym z kanałów, z drugiej zaś strony ze zbiornikiem zawierającym roztwór. Cały ten zestaw umieszczano w termostacie, którego temperaturę ustalono na 23°C . Roztwór przechodził przez kolumnę pod ciśnieniem 3 atm., które powodowało wypływ ok. 0,5 ml przesączu na minutę.

Z chwilą zaczęcia przesączania roztworu przez kolumnę notowano bez przerwy objętość wypływającego przesączu i równocześnie odpowiadające jej wskazania śruby mikrometrycznej kompensatora, którą manipulowano dla utrzymania środkowego prążka na pionowej kresce w środku pola widzenia lunetki. W ten sposób postępowano za każdym razem, wykonując osobno pomiary dla każdego stężenia roztworu. Na podstawie tak uzyskanych danych sporządzano wykresy zależności pomiędzy wypływającą objętością przesączu, a przesunięciami śruby kompensatora. Kilka krzywych przedstawiających analizy czołowe roztworów 2-pikoliny o stężeniach od 0,005 m do 0,04 m na 0,1 g węgla aktywnego przedstawionych jest na wykresie 2.



Wykres 2.

Na podstawie tych wykresów odczytywano objętości progowe dla poszczególnych koncentracji, z których po odjęciu objętości cieczy wypełniającej pory kolumny otrzymywano poprawione objętości progowe przeliczane następnie na 1 g adsorbenta. Z tych objętości progowych (v°) obliczono ilości substancji zaadsorbowanej (a°).

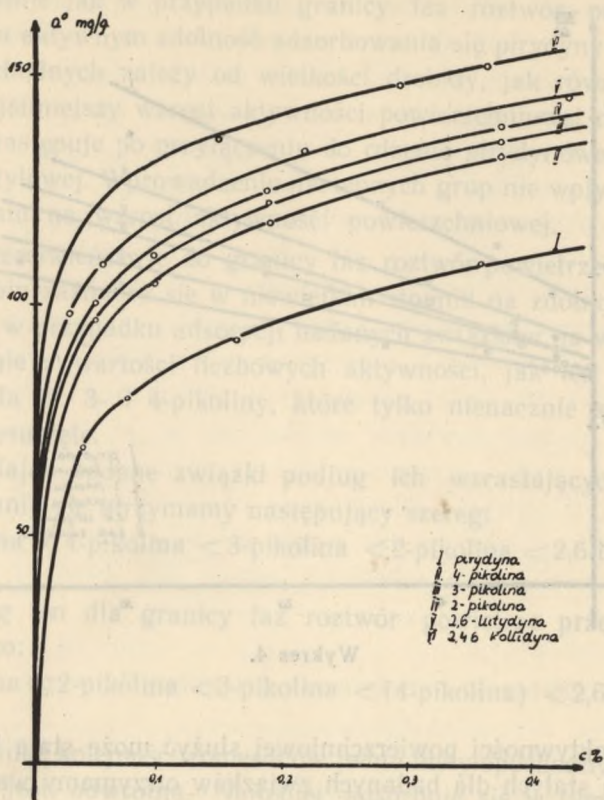
2. Wyniki pomiarów

Wyniki pomiarów adsorpcji dla poszczególnych substancji z roztworów o różnych stężeniach podaje tabela I.

Tab. I.

substancja	c mMol/l	c %	v° ml/g	a° mg/g
pirydyna	4,5	0,035	197,4	69,1
	9,0	0,071	111,7	79,3
	20,0	0,158	58,8	91,7
	45,0	0,355	29,7	106,5
2-pikolina	5,0	0,047	211,1	99,2
	20,0	0,186	66,6	123,9
	40,0	0,372	37,9	137,3
3-pikolina	5,0	0,047	181,2	95,2
	10,0	0,093	117,6	109,4
	20,0	0,186	64,9	120,7
	40,0	0,372	35,8	133,2
4-pikolina	10,0	0,093	112,5	104,6
	20,0	0,186	62,4	116,1
	40,0	0,372	35,1	130,5
2,6-lutydyna	2,5	0,027	358,6	96,9
	5,0	0,054	201,4	107,8
	20,0	0,214	62,9	132,0
	40,0	0,428	33,4	143,0
2,4,6-kollidyna	5,0	0,073	177,7	129,7
	11,0	0,145	93,3	135,3
	22,0	0,292	54,8	146,3
	27,0	0,363	46,0	150,4

Dwie pierwsze kolumny liczb w tabeli podają stężenia użytego roztworu w milimolach na liter oraz w procentach. Dalsza kolumna podaje objętości progowe przeliczone na 1 g adsorbenta (v°). W ostatniej kolumnie podane są ilości substancji zaadsorbowanej, wyrażone w mg na 1 g adsorbenta. Na podstawie danych zawartych w tabeli I wykreślono izotermy adsorpcji w układzie współrzędnych a° w mg/g — c w procentach, które przedstawia wykres 3.



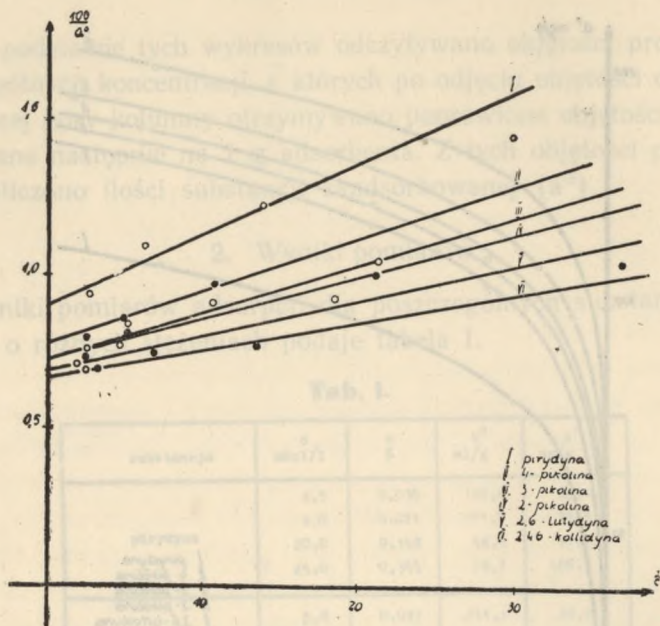
Wykres 3.

Omówienie wyników

Dane liczbowe, jak również wykresy izoterm wskazują na bardzo silną adsorpcję pirydyny i jej metylopochoдных z roztworów wodnych na węglu aktywnym. Tak na przykład z roztworu 0,363 procentowego adsorbują się na 1 g adsorbenta ponad 150 mg 2, 4, 6-kolidyny.

Przebieg izoterm adsorpcji badanych związków jest w przybliżeniu zgodny z równaniem Langmuira na co wskazuje wykres 4 przedstawiający zależności $100/a^\circ$ od $1/c$. Jak widać z wykresu zależności te można przyjąć jako prostoliniowe.

Na podstawie równań, wyrażających przebieg prostych na tym wykresie, wyliczono stałe k i l równania Langmuira. Do ilościowego



Wykres 4.

wyrażania aktywności powierzchniowej służyć może stała k . Tworząc ilorazy tych stałych dla badanych związków otrzymamy wartości, wyrażające nam zmianę aktywności powierzchniowej zachodzącą ze zmianą wielkości i asymetrii drobin. W tabeli II mamy zestawione wartości liczbowe tych ilorazów. Dla porównania w drugiej kolumnie umieszczono podobne wartości otrzymane z pomiarów napięć powierzchniowych, a odnoszące się do granicy faz roztwór - powietrze.

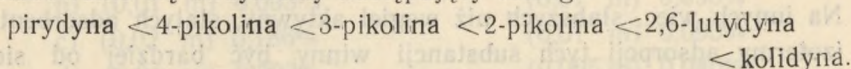
Tab. II.

	$\frac{k_{n+1}}{k_n}$	$\frac{\sigma_n}{\sigma_{n+1}}$
pirydyna - 2-pikolina	1,323	2,66
pirydyna - 3-pikolina	1,313	5,46
pirydyna - 2,6-lutydyna	1,863	7,13
pirydyna - 2,4,6-kollidyna	2,024	33,39
2-pikolina - 2,4,6-kollidyna	1,530	12,55
2,6-lutydyna - 2,4,6-kollidyna	1,086	4,68
2-pikolina - 3-pikolina	1,007	2,05
2-pikolina - 2,6-lutydyna	1,408	2,68

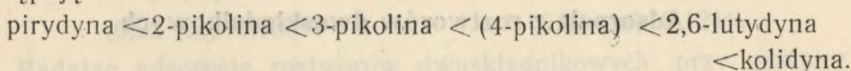
Podobnie jak w przypadku granicy faz roztwór - powietrze tak i na węglu aktywnym zdolność adsorbowania się pirydyny i szeregu jej metylopo pochodnych zależy od wielkości drobin, jak również jej asymetrii. Najsilniejszy wzrost aktywności powierzchniowej na węglu aktywnym następuje po przyłączeniu do rdzenia pirydynowego pierwszej grupy metylowej. Wprowadzenie następnych grup nie wpływa już w takim stopniu na wzrost aktywności powierzchniowej.

W przeciwieństwie do granicy faz roztwór-powietrze wpływ asymetrii drobin zaznacza się w niewielkim stopniu na zdolności adsorbowania się w przypadku adsorpcji badanych związków na węglu. Widać to wyraźnie z wartości liczbowych aktywności, jak też z przebiegu izoterm dla 2-, 3- i 4-pikoliny, które tylko nienacznie są względem siebie przesunięte.

Układając badane związki podług ich wzrastających zdolności adsorbowania się otrzymamy następujący szereg:



Szereg ten dla granicy faz roztwór - powietrze przedstawia się następująco:



Jak widać kolejność izomeronów jedno-metylopo pochodnych pirydyny na węglu jest odwrotna. Najlepiej adsorbuje się w tym przypadku 2-pikolina, podczas gdy na granicy faz roztwór-powietrze 2-pikolina jest najmniej aktywną. Tego rodzaju zmianę kolejności w szeregu adsorpcyjnym tłumaczyć można odmienną naturą granicy faz, a przede wszystkim faktem, że pochodne pirydyny zwilżają węgiel gdy natomiast nie jest on zwilżany przez wodę. Prawdopodobnie na adsorbentach o hydrofilnej powierzchni wystąpi kolejność w szeregu adsorpcyjnym taka jak na granicy faz roztwór-powietrze.

Porównując różnice zdolności adsorbowania się badanych związków na węglu i na granicy faz roztwór-powietrze można stwierdzić, że są one większe dla powierzchni roztworów, natomiast mało różniące się między sobą, gdy adsorpcja zachodzi na węglu. I tak stosunek

$\frac{O_n}{O_{n+1}}$ na granicy faz roztwór-powietrze dla pirydyny i 2-pikoliny

wynosi 2,66, podczas gdy stosunek $\frac{kn+1}{kn}$ na węglu aktywnym 1,323.

zaś dla pirydyny i 3-pikoliny na węglu 1,313, gdy na granicy faz roztwór-powietrze 5,46. Stosunek stałych k równań izoterm adsorpcji 3-pikoliny i 2-pikoliny wykazuje bardzo małe różnice aktywności podczas adsorpcji na węglu aktywnym, gdyż wynosi 1,007. Taki sam stosunek $\frac{O_{n+1}}{O_n}$ dla powierzchni roztworu wynosi 2,05.

Różnice aktywności powierzchniowej wykazują nam też odległości między izotermami adsorpcji. Analizując przebieg izoterm adsorpcji na węglu aktywnym widzimy, że izotermy te dla 2-, 3- i 4-pikoliny oraz 2,6-lutydyny leżą blisko siebie. Związki te są zbyt silnie i dlatego zbyt mało selektywnie adsorbowane na powierzchni węgla. Z porównania różnic zdolności adsorbowania się na węglu aktywnym i na granicy faz roztwór-powietrze wynika, że w przypadku słabszych adsorbentów (woda) występuje większa różnica zdolności adsorbowania się, czyli większa selektywność adsorpcji badanych związków. Na innych więc, słabszych niż węgiel aktywny, stałych adsorbentach izotermy adsorpcji tych substancji winny być bardziej od siebie oddalone.

Adsorpcja z roztworów dwuskładnikowych

Bliskie położenie względem siebie izoterm adsorpcji na węglu aktywnym wskazuje na małą możliwość rozdziału sąsiadujących ze sobą metylopo pochodnych pirydyny, a w szczególności 2-, 3- i 4-pikoliny, za pomocą selektywnej adsorpcji na tym adsorbencie przy stosowaniu wody jako rozpuszczalnika.

Chcąc przekonać się o słuszności wniosków wyprowadzonych na podstawie analizy izoterm adsorpcji badanych związków i ich różnic aktywności powierzchniowej, należało zbadać doświadczalnie możliwość rozdziału pirydynowców za pomocą selektywnej adsorpcji na węglu aktywnym z ich roztworów wodnych i ustalić stosunek stężeń składników w roztworze, przy którym zachodzi optymalny rozdział. W tym celu przeprowadzono szereg pomiarów adsorpcji metodą analizy czołowej z roztworów dwuskładnikowych.

Do doświadczeń wzięto przede wszystkim te związki, których izotermy adsorpcji sąsiadują ze sobą, a następnie związki położone dalej względem siebie w szeregu adsorpcyjnym. Roztwory danej pary zawierały zmienne ilości jednego składnika w stosunku do drugiego.

Stężenia poszczególnych roztworów dwuskładnikowych podaje poniższe zestawienie:

1.	pirydyna	2-pikolina
a)	(0,02 m) 0,158%	(0,02 m) 0,186%
b)	(0,01 m) 0,079%	(0,01 m) 0,093%
c)	(0,01 m) 0,079%	(0,02 m) 0,186%
d)	(0,005 m) 0,040%	(0,01 m) 0,093%
2.	3-pikolina	2,6-lutydyna
a)	(0,02 m) 0,186%	(0,02 m) 0,214%
b)	(0,02 m) 0,186%	(0,01 m) 0,107%
c)	(0,01 m) 0,093%	(0,01 m) 0,107%
3.	3-pikolina	2-pikolina
a)	(0,02 m) 0,186%	(0,02 m) 0,186%
b)	(0,01 m) 0,093%	(0,01 m) 0,093%
c)	(0,02 m) 0,186%	(0,01 m) 0,093%
d)	(0,01 m) 0,093%	(0,005 m) 0,040%
4.	pirydyna	2,4,6-kolidyna
	(0,02 m) 0,158%	(0,01 m) 0,121%

Badając adsorpcję roztworów dwuskładnikowych przy pomocy analizy czołowej otrzymuje się na wykresie o układzie współrzędnych c (stężenie przesączu) i v (objętość wypływającego przesączu) dwa skoki, odpowiadające dwóm składnikom, o ile ich zdolności adsorbowania się dostatecznie różniły się między sobą. Odczytując objętości progowe odpowiadające skokom na krzywej i po przeliczeniu ich na poprawione objętości progowe, można wyliczyć zaadsorbowane ilości składnika pierwszego i drugiego, według równań (3):

$$a_2 = v_2 \cdot c_2$$

$$a_1 = v_2 \cdot c_1 - (v_2 - v_1) \cdot c_{1,1}$$

$c_{1,1}$ oznacza koncentrację składnika w pierwszym skoku. Wartości a_1 i a_2 przeliczamy z kolei na wartości przypadające na 1g adsorbenta (a_1° i a_2°)

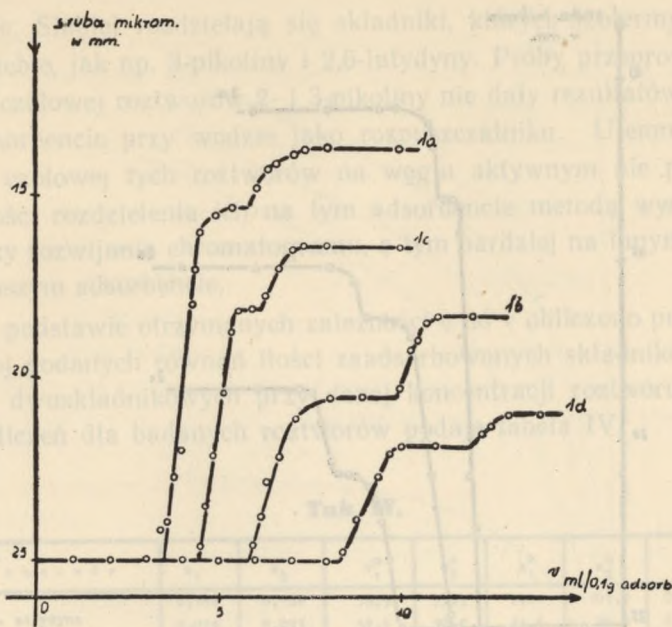
Załączone wykresy przedstawiają zależności koncentracji przesączu od jego objętości dla niektórych stężeń podanych par związków. Wykres 5 przedstawia przebieg analizy czołowej roztworów wodnych pirydyny i 2-pikoliny, wykres 6 odnosi się do przebiegu analizy czo-

łowej roztworów 3-pikoliny i 2,6-lutydyny, zaś wykres 7 do roztworu pirydyny i kolidyny. Dane liczbowe wykonanych pomiarów zawiera tabela III. W tabeli tej w kolumnach oznaczonych 1a, 1b, 1c, itd. podano objętości przesączu przeliczone na 0,1 g adsorbenta (v) oraz odpowiadające im odczyty na śrubie mikrometrycznej kompensatora (mm), dla roztworów o stężeniu składników podanych w zestawieniu pod literami a, b, c, itd.

Tab. III.

1 a		1 b		1 c		1 d	
v	mm	v	mm	v	mm	v	mm
0,0	25,00	0,0	25,00	0,0	25,00	0,0	25,00
1,0	-	1,0	-	1,0	-	1,0	-
3,0	-	5,0	-	4,0	-	6,0	-
3,4	24,20	6,0	24,60	4,5	24,69	8,0	-
3,6	24,03	6,2	23,80	4,7	23,52	8,4	24,77
3,8	22,75	6,4	22,86	4,9	22,18	8,8	23,85
4,0	22,03	6,7	22,18	5,2	20,41	9,4	22,64
4,3	18,04	7,2	21,13	5,4	18,80	9,7	22,05
4,4	17,14	7,7	20,78	5,6	18,12	10,0	21,80
4,5	16,05	8,1	20,58	6,0	-	11,0	-
5,0	15,59	9,0	-	6,3	17,75	12,3	21,52
5,4	15,38	10,0	20,31	6,7	17,05	12,5	21,30
6,1	14,81	10,3	19,26	7,1	16,47	13,0	20,95
6,4	14,32	10,5	18,98	7,4	16,43	14,0	-
6,6	14,20	10,8	18,51	8,0	-	16,0	-
7,1	13,95	11,1	18,30	10,0	-	-	-
7,4	13,75	12,0	-	-	-	-	-
8,0	-	14,0	-	-	-	-	-
10,0	-	-	-	-	-	-	-

2 a		2 b		2 c		2 d	
v	mm	v	mm	v	mm	v	mm
0,0	25,00	0,0	25,00	0,0	25,00	0,0	25,00
1,0	-	1,0	-	1,0	-	1,0	-
3,0	-	4,5	-	4,0	-	4,5	-
4,0	22,25	4,7	24,65	6,0	-	4,9	23,35
4,2	20,82	5,2	20,83	6,4	23,11	5,3	17,79
4,4	14,25	5,4	19,87	6,6	22,00	5,6	17,64
4,6	13,35	5,8	17,05	6,8	21,43	6,0	-
4,7	-	6,2	16,60	7,0	21,15	7,0	-
5,1	11,80	6,4	16,50	7,3	20,80	8,0	-
5,2	11,20	7,0	-	7,5	20,75	8,5	-
6,1	10,78	7,3	15,50	7,8	-	9,2	17,34
6,5	-	8,0	15,08	8,0	20,44	9,8	16,47
7,0	-	9,0	-	8,3	19,33	10,2	16,08
8,0	-	10,0	-	8,5	18,51	11,0	-
10,0	-	12,0	-	8,9	18,40	12,0	-
-	-	-	-	10,0	-	-	-
-	-	-	-	12,0	-	-	-

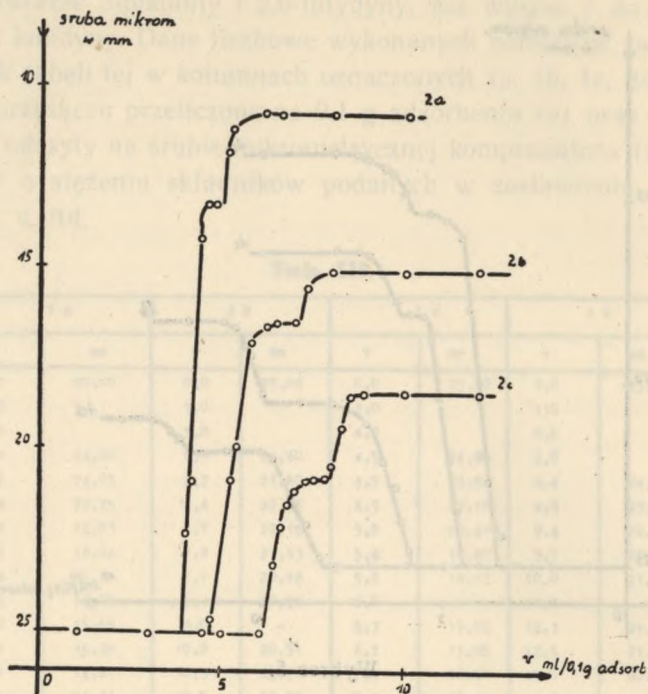


Wykres 5.

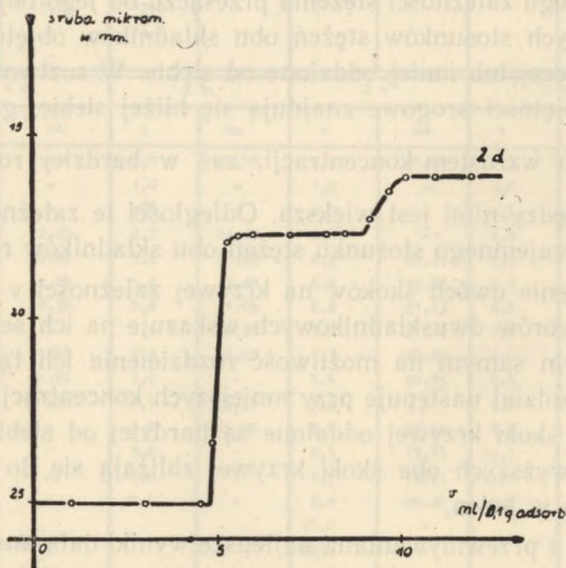
Z przebiegu zależności stężenia przesączu od jego objętości widać, że dla pewnych stosunków stężeń obu składników objętości progowe v_1 i v_2 są więcej lub mniej oddalone od siebie. W roztworach bardziej stężonych objętości progowe znajdują się bliżej siebie, gdyż stosunek $\frac{f(c)}{c}$ maleje ze wzrostem koncentracji, zaś w bardziej rozcieńczonych odległość między nimi jest większa. Odległości te zależne są również od zmiany wzajemnego stosunku stężeń obu składników roztworu.

Wystąpienie dwóch skoków na krzywej zależności v od c dla badanych roztworów dwuskładnikowych wskazuje na ich selektywną adsorpcję, a tym samym na możliwość rozdzielenia ich tą drogą. Wyraźniejszy rozdział następuje przy mniejszych koncentracjach roztworu gdy obydwa skoki krzywej oddalone są bardziej od siebie. Przy koncentracjach wyższych oba skoki krzywej zbliżają się do siebie dążąc do zlania się w jeden.

Zgodnie z przewidywaniami najlepsze wyniki dała analiza czołowa składników, których izotermi adsorpcji przebiegają w dalszej odległości



Wykres 6.



Wykres 7.

od siebie. Słabiej rozdzielają się składniki, których izotermy te leżą blisko siebie, jak np. 3-pikoliny i 2,6-lutydyny. Próby przeprowadzenia analizy czołowej roztworów 2- i 3-pikoliny nie dały rezultatów na użytych adsorbencie przy wodzie jako rozpuszczalniku. Ujemny wynik analizy czołowej tych roztworów na węglu aktywnym nie przesądza możliwości rozdzielenia ich na tym adsorbencie metodą wymywania, to znaczy rozwijania chromatogramu, a tym bardziej na innym zwłaszcza słabszym adsorbencie.

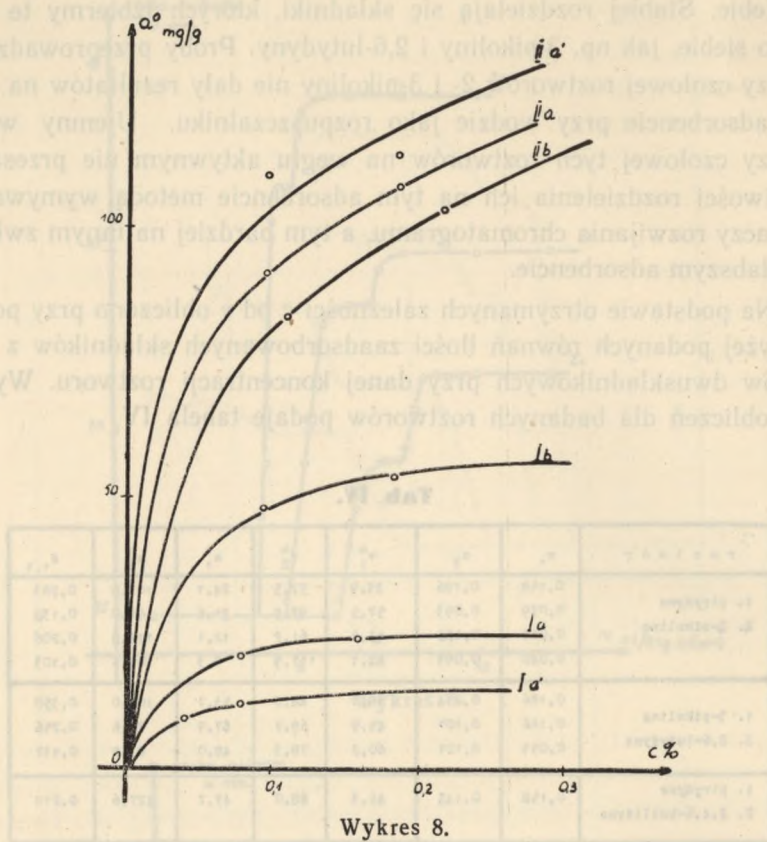
Na podstawie otrzymanych zależności c od v obliczono przy pomocy wyżej podanych równań ilości zaadsorbowanych składników z roztworów dwuskładnikowych przy danej koncentracji roztworu. Wyniki tych obliczeń dla badanych roztworów podaje tabela IV.

Tab. IV.

roztwór	c_1	c_2	v_1°	v_2°	a_1°	a_2°	$c_{1,1}$
1. pirydyna	0,158	0,186	33,9	57,5	24,1	107,0	0,283
2. 2-pikolina	0,079	0,093	57,5	97,8	21,6	91,0	0,130
	0,079	0,186	43,6	61,2	12,1	112,8	0,206
	0,040	0,093	82,1	117,9	9,3	109,6	0,103
1. 3-pikolina	0,186	0,214	38,1	48,6	53,7	104,0	0,350
2. 2,6-lutydyna	0,186	0,107	45,5	69,7	67,9	74,6	0,256
	0,093	0,107	60,2	78,3	48,0	83,8	0,137
1. pirydyna	0,158	0,145	46,3	88,0	47,7	127,6	0,219
2. 2,4,6-kollidyna							

Kolumny oznaczone c_1 i c_2 podają stężenia w procentach składnika pierwszego (1) i składnika drugiego (2), zaś v_1° i v_2° poprawione objętości progowe. Następne kolumny oznaczone a_1° i a_2° podają ilości zaadsorbowanego składnika pierwszego i drugiego w mg na 1 g adsorbenta, wreszcie $c_{1,1}$ podaje odpowiednie stężenia składnika pierwszego w pierwszym skoku krzywej.

Zależności ilości równocześnie zaadsorbowanych składników: mniej aktywnego a_1° i bardziej aktywnego a_2° od ich stężeń w roztworze dwuskładnikowym przedstawiono na wykresie 8 w postaci izoterm adsorpcji. Na wykresie tym podano izotermy pary składników znajdujących się równocześnie w roztworze. Izotermy składnika słabiej adsorbowanego oznacza cyfra I, zaś silniej adsorbowanego cyfra II.



Wykres 8.

Z przebiegu izoterm adsorpcji dla dwóch składników równocześnie widzimy, że wielkość ich adsorpcji jest dużo mniejsza niż przy adsorpcji z roztworów o jednym składniku rozpuszczonym. Szczególnie silnie obniżona jest adsorpcja składnika mniej aktywnego, gdyż jest on rugowany z powierzchni adsorbenta przez składnik bardziej aktywny.

L I T E R A T U R A

1. A. Waksmundzki — Annales U.M.C.S. Vol. III. AA 63, 1948.
2. W. Świętosławski, B. Penkala, H. Kulczycka. — Przem. Chem. 29, 591, 1950.
3. A. Tiselius. — Arkiv Kem. Mineral. Geol. 14 B, No. 22, 1940, Nr 32, 1941; Ibid. 15 B, No. 6, 1941. Science 94, 145, 1041 S. Claesson, Arkiv Kem. Mineral. Geol. 123 A, No. 1, 1946.

РЕЗЮМЕ

Употребляя аппарат Тизельюс-Клесон, тип L K B 3003—10 проведено методом фронтального анализа измерения адсорбции пиридина и некоторых его метилопроисходных из водных растворов на активном угле Карбополь 4ff (Carbopol 4ff) как адсорбенте.

Температуру измерений установлено 23° С. Были исследованы следующие соединения:

пиридин	4-пиколин
2-пиколин	2,6-лютидин
3-пиколин	коллидин сим.

Сначала были проведены измерения адсорбции однокомпонентных растворов разных концентраций данного компонента. Результаты измерений содержит таблица I, а ход изотерм адсорбции показывает диаграмма 3.

Адсорбция исследуемых соединений на активном угле проходит согласно с уравнением Лэнгмюра, что видно из простолнейной зависимости $\frac{1}{a^0}$ от $\frac{1}{c}$ (диаграмма 4).

На основании хода изотерм адсорбции можно констатировать, что адсорбируемость исследуемых соединений на активном угле зависит от величины и структуры частицы. Адсорбируемость увеличивается с увеличением частицы. Чтобы выразить разницы адсорбируемости было употреблено частное константных k исчислен для этих соединений из уравнения Лэнгмюра.

Размещая исследуемые соединения согласно их адсорбируемости получается следующий ряд:

пиридин < 4-пиколин < 3-пиколин < 2-пиколин < 2,6-лютидин
< коллидин.

Полученные результаты измерений были сравнены с результатами измерений адсорбции этих соединений на границе фаз раствор—воздух, проведенных А. Ваксмундским.

Для этой границы фаз он получил ряд адсорбции иной очереди, а именно:

пиридин < 2-пиколин < 3-пиколин < (4-пиколин) < 2,6-лютидин,
< коллидин.

Как видно, разницы происходят от иного состояния изомерических пиколинов. Поверхностная активность на угле увеличивается от 4-пиколина до 2-пиколина, но на границе фаз

раствор-воздух увеличение активности наступает от 2-пиколина до 4-пиколина

Различие очереди в ряду адсорбции для однометилпроисходных пиридина на активном угле объясняют авторы иным свойством границы фаз, а особенно этим, что уголь увлажняется растворенными веществами, но мало увлажняется растворителем.

Разницы адсорбируемости на угле и на границе фаз раствор-воздух характерны не только качественно но и количественно.

Сравнивая между собой отношения адсорбируемости исследуемых соединений, доказано, что для границы фаз раствор-воздух эти отношения больше чем для угля. Небольшие различия адсорбируемости отдельных соединений между собой во время адсорбции на активном угле указывают, что эти соединения слишком сильны и поэтому мало селективно подвергаются адсорбции. Их изотермы адсорбции находятся близко себя. На границе фаз раствор-воздух эти различия довольно значительны (таблица II). Из этого сравнения следует что на слабых адсорбентах могут оказаться большие различия адсорбируемости исследуемых соединений, а поэтому и большая селективность адсорбции, значит лучшие условия раздела.

Возможность раздела исследуемых соединений при помощи селективной адсорбции на активном угле, особенно этих соединений изотермы которых лежат близко себя, как например: 2—, 3— и 4— пиколина — мало вероятно.

Был проведен также фронтальный анализ для двухкомпонентных растворов при разных пропорциях одного компонента к другому. Таблица III и диаграммы 5, 6 и 7 представляют результаты этих измерений. Фронтальный анализ двухкомпонентных растворов доказывает, что величина задерживающего объема V_1 (для компонента 1) и V_2 (для компонента 2) зависит от величины $f(c_1)$ и $f(c_2)$. По мере того, как концентрация увеличивается, объемы V_1 и V_2 приближаются к себе, потому что $f(c)$ в этих условиях увеличивается медленно. По этим причинам для 2 и 3— пиколина происходит соединение обоих скачков и их раздел на угле не происходит.

Полученные изотермы адсорбции в случае адсорбции из двухкомпонентных растворов показаны на диаграмме 8. По их ходу видно, что адсорбция менее активного компонента сильно понижена потому что он удаляется с поверхности более активным компонентом.

S U M M A R Y

With the aid of the Tiselius-Claesson apparatus (type LKB 3003-10) the pyridine adsorption measurements and some its methyl-derivates from aqueous solutions, on the active carbon (Carbopol 4ff) as an adsorbent, have been made. The measurements have been carried out at the temp. of 23° C.

The following compounds have been examined:

pyridine	4-picoline
2-picoline	2,6-lutidine
3-picoline	sym. collidine

At the initial stages of these investigations the adsorption measurements of one-solute solutions in various concentrations have been carried out. These results are shown in Table I, whereas diagram 3 gives graphical presentation of adsorption isotherms. It may be seen that the curves of adsorption of the investigated compounds on the active carbon runs according to the Langmuir's adsorption equation what is shown by rectilinear relationship between $\frac{1}{a^0}$ and $\frac{1}{c}$. On the basis of these course isotherms for each compound separately, it is evident that the adsorbability of investigated substances increase with the magnitude of the molecules and depend also on its structure.

In order to express the differences in the adsorbability of the investigated compounds, a quotient of constants k computed for each of them from the Langmuir's equation, was used.

Arranging these compounds according to their adsorbability the following series was obtained:

pyridine < 4-picoline < 3-picoline < 2-picoline < 2,6-lutidine
< collidine.

These results were then compared with those of the adsorption measurements carried out for the solution-air surface by A. Waksmundzki. For this surface an adsorption series of another succession was obtained, namely:

pyridine < 2-picoline < 3-picoline < (4-picoline) < 2,6-lutidine
< collidine.

Thus, it is evident that the behaviour of picoline isomers is different on the solution-air surface from that on the active carbon. On the latter the surface activity increases from 4-picoline to 2-picoline whereas on the solution-air surface an increase in the activity from 2-picoline to 4-picoline, may be observed. Reversed succession of the adsorption series for the monomethylpyridine isomers on the carbon surface is to be explained according to authors opinion by different nature of the phase boundary and especially by the fact that the carbon surface is well wetted by the solutes, and only slightly by the solvent.

The differences between the adsorptive capacities on the carbon and on the solution-air surface are not only of qualitative but also of quantitative character.

It was shown, comparing the quotients of $\frac{K_{n+1}}{K_n}$ and $\frac{O_n}{O_{n+1}}$ expressing the surface activity of the investigated substances taken in comparison with each other, that the values for the solution-air surface were much higher than those for the carbon. Small differences in the adsorption power of individual methylpyridine derivatives when being adsorbed on the active carbon show that these compounds were adsorbed too intensively and in consequence not selectively enough. Their adsorption isotherms are running close to each other.

On the other hand, on the solution-air surface these differences are quite considerable (Table II).

It may be seen that on weaker adsorbents there will appear greater differences in adsorbability of the investigated compounds and, at the same time — greater selectivity of adsorption, thus creating better conditions for separation.

The possibility of the separation of the investigated compounds, especially of those the isotherms of which run in close proximity e. g. 2-, 3- and 4-picoline — seems to be of little probability.

The frontal analysis for the bi-component solutions has also been carried out, with various concentration ratios of the components. The results have been presented in Table III and on diagrams 5, 6, 7.

The course of the frontal analysis of the two-solute solutions shows that the value of the retention volumes v_1 (for the 1-st component) and v_2 (for the 2-nd component) are dependent on the values of $f(c_1)$ and

$f(c_2)$. With an increase of the concentration of the two solutes, volumes v_1 and v_2 approximate to each other for $f(c)$ slowly rise up. For that the separation cannot take place. The adsorption isotherms obtained in case twocomponent solutions are presented in Fig. 8. Their course shows that the adsorption of the less active component is considerably reduced owing to its being removed from the surface by more active component.

Wpływ pH roztworu na selektywną adsorpcję pirydyny i jej metylwzrostków na węgiel aktywny

Влияние pH раствора на селективную адсорбцию пиридина и его метилпроизводных на активированный углерод

Effect of pH of solution on the selective adsorption of pyridine and its methylderivates on the active carbon

W pracy opisano selektywną adsorpcję pirydyny i jej metylwzrostków na węgiel aktywny w zależności od pH roztworu. Wyniki badań przedstawiono w postaci krzywych adsorpcyjnych i krzywych przesunięć. Wykazuje się, że przy zwiększaniu pH roztworu selektywność adsorpcji pirydyny i jej metylwzrostków na węgiel aktywny zmniejsza się.

W pracy opisano selektywną adsorpcję pirydyny i jej metylwzrostków na węgiel aktywny w zależności od pH roztworu. Wyniki badań przedstawiono w postaci krzywych adsorpcyjnych i krzywych przesunięć. Wykazuje się, że przy zwiększaniu pH roztworu selektywność adsorpcji pirydyny i jej metylwzrostków na węgiel aktywny zmniejsza się. Wyniki badań przedstawiono w postaci krzywych adsorpcyjnych i krzywych przesunięć. Wykazuje się, że przy zwiększaniu pH roztworu selektywność adsorpcji pirydyny i jej metylwzrostków na węgiel aktywny zmniejsza się.

