

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

Andrzej WAKSMUNDZKI — Jarosław OŚCIK

**Wpływ pH roztworu na adsorpcję selektywną pirydyny
i jej metylopo pochodnych na węglu aktywnym**

**Влияние pH раствора на селективную адсорбцию
пиридина и его метилопроисходных на активном
угле**

**Effect of pH of solution on the selective adsorption
of pyridine and its methyl derivatives on the active carbon**

W poprzedniej pracy dotyczącej adsorpcji chromatograficznej metylopo pochodnych pirydyny z roztworów wodnych na węglu aktywnym wykazano ¹⁾, że niektóre z nich, jak na przykład 2-, 3- i 4-pikolina różnią się bardzo mało pod względem swych aktywności powierzchniowych. Ich izotermy adsorpcji przebiegają tak blisko siebie, że trudno jest uzyskać rozdzielenie ich na drodze chromatograficznej. Prace nad aktywnością powierzchniową roztworów wodnych pirydyny i jej metylopo pochodnych ²⁾ wykazały jednak, że chlorowodorki tych zasad są powierzchniowo prawie nieaktywne i nie adsorbują się na granicy faz roztwór-powietrze. Ze względu na to, że zasady te posiadają różne stałe dysocjacji, można przez odpowiedni dodatek kwasu solnego do ich mieszaniny przeprowadzić silniejsze z nich w mało aktywne sole, słabsze zaś pozostaną jako wolne zasady adsorbujące się silniej na powierzchni granicznej.

Wykorzystując różnice stałych dysocjacji zasad pirydynowych wydaje się możliwym zmienić ich aktywność powierzchniową przez przeprowadzenie jednych w sole, podczas gdy drugie pozostaną jako

wolne zasady i w ten sposób zwiększyć możliwość ich rozdzielania przy pomocy selektywnej adsorpcji. Pogląd ten słuszny dla granicy faz roztwór-powietrze należało sprawdzić doświadczalnie dla węgla aktywnego jako adsorbenta.

W tym celu przeprowadzono pomiary adsorpcji wymienionych poniżej związków z jednoskładnikowych wodnych roztworów o różnych wartościach pH.

Część doświadczalna

1. Aparatura i metoda pomiarów

Do badań użyto następujące związki:

pirydyna

2-pikolina

2,6-lutydyna

sym. kolidyna

Pomiary wykonano metodą analizy czołowej przy pomocy aparatu Tiseliusa Claessona typ LKB 3003-10³).

Roztwory o odpowiednich wartościach pH sporządzano przez dodanie odpowiedniej ilości 0,1 n HCl do zawsze jednakowej ilości 0,1 m roztworu wodnego wolnej zasady, dopełniając następnie wodą do objętości 50 ml. Wszystkie w ten sposób sporządzone roztwory posiadały stężenia 0,02 mol/l. pH badanych roztworów oznaczano potencjometrycznie przy użyciu elektrody szklanej.

Jako adsorbent służył węgiel aktywny Carbopol 4ff, uprzednio dobrze przemyty wodą destylowaną i alkoholem, a następnie wysuszony w temperaturze 110° C. Adsorbentem tym napełniano kolumnę o objętości 50 π mm³ ubijając go równomiernie tłoczkiem. Temperatura pomiaru wynosiła 23°C.

Pomiar adsorpcji polegał na mierzeniu objętości wypływającego z kolumny przesącza i równocześnie zachodzących w nim zmian koncentracji, które wykazywano za pomocą interferometru.

2. Wyniki pomiarów

Uzyskane wyniki pomiarów dla poszczególnych związków przy różnych wartościowych pH roztworu podają tabele I, II, III i IV.

Tab. I.
pirydyna

2,000		1,552		1,035		0,779		0,517		0,000	
1,8		2,6		3,4		4,5		5,4		7,4	
v	mm	v	mm	v	mm	v	mm	v	mm	v	mm
0,0	25,00	0,0	25,00	0,0	25,00	0,0	25,00	0,0	25,00	0,0	25,00
0,5	17,80	0,5	19,70	0,5	21,16	0,6	21,31	0,6	23,11	1,0	-
1,0	17,10	1,0	18,25	1,5	20,00	1,0	20,52	1,5	22,70	5,0	-
1,5	16,75	1,5	17,77	4,0	-	1,5	20,25	4,0	-	6,1	24,30
2,0	-	1,7	-	4,3	19,20	4,0	-	5,7	-	6,6	21,61
3,0	16,05	3,0	-	4,5	18,50	5,2	19,53	6,1	22,06	7,0	20,41
3,3	13,35	3,8	14,41	4,8	17,88	5,6	18,80	6,5	19,82	7,5	20,27
3,8	11,50	4,4	13,50	5,0	17,43	6,1	18,27	7,1	18,53	8,0	-
4,3	10,95	4,9	13,10	5,4	16,90	7,1	17,42	7,5	18,45	10,0	-
4,8	10,70	5,7	12,75	5,8	16,70	7,8	16,90	8,0	-	-	-
6,0	-	6,0	-	6,4	16,50	8,4	16,78	10,0	-	-	-
8,0	-	8,0	-	7,5	16,40	9,0	16,75	-	-	-	-
10,0	-	10,0	-	8,0	16,35	10,0	-	-	-	-	-
				8,7	15,90	-	-	-	-	-	-
				9,0	15,75	-	-	-	-	-	-
				10,0	-	-	-	-	-	-	-

Tab. II.
2-pikolina

2,000		1,552		1,035		0,828		0,724		0,414		0,000	
1,75		2,6		3,4		4,8		5,3		6,3		7,5	
v	mm	v	mm	v	mm	v	mm	v	mm	v	mm	v	mm
0,0	25,00	0,0	25,00	0,0	25,00	0,0	25,00	0,0	25,00	0,0	25,00	0,0	25,00
0,4	18,50	0,4	20,32	0,4	21,55	0,4	22,10	0,4	22,85	0,4	23,40	1,0	-
1,0	17,50	1,1	18,52	1,1	20,70	1,0	20,70	0,8	21,33	0,7	23,00	4,0	-
1,5	17,40	1,6	18,00	1,8	20,00	1,5	20,55	1,2	20,75	1,2	22,85	6,0	-
2,0	-	3,0	-	2,4	19,85	2,0	-	5,0	-	5,0	-	6,8	24,52
3,3	15,60	3,6	17,32	4,0	-	3,0	-	5,9	20,47	6,4	-	7,0	23,55
3,7	13,00	4,2	13,80	4,5	19,45	4,5	-	6,1	20,05	6,8	21,75	7,4	20,95
4,1	12,22	4,9	12,93	4,9	17,58	5,1	19,25	6,5	19,30	7,1	19,52	7,8	20,55
4,4	11,80	6,4	12,14	5,4	16,61	5,4	18,20	7,0	19,05	8,0	18,38	9,0	-
4,7	11,40	7,0	-	6,1	16,30	5,8	17,60	7,3	18,35	8,9	17,98	10,0	-
5,3	11,00	9,0	-	7,0	-	6,4	17,50	8,1	17,50	9,8	17,95	12,0	-
6,8	10,70	11,0	-	8,0	15,90	7,5	17,30	8,7	16,73	11,0	-	-	-
7,0	-	-	-	9,0	15,50	8,1	16,80	9,4	16,45	12,0	-	-	-
10,0	-	-	-	10,0	-	9,0	16,20	10,0	-	-	-	-	-
12,0	-	-	-	12,0	-	10,0	16,00	12,0	-	-	-	-	-
						12,0	-	-	-	-	-	-	-

Tab. III.
2,6-lutydyna

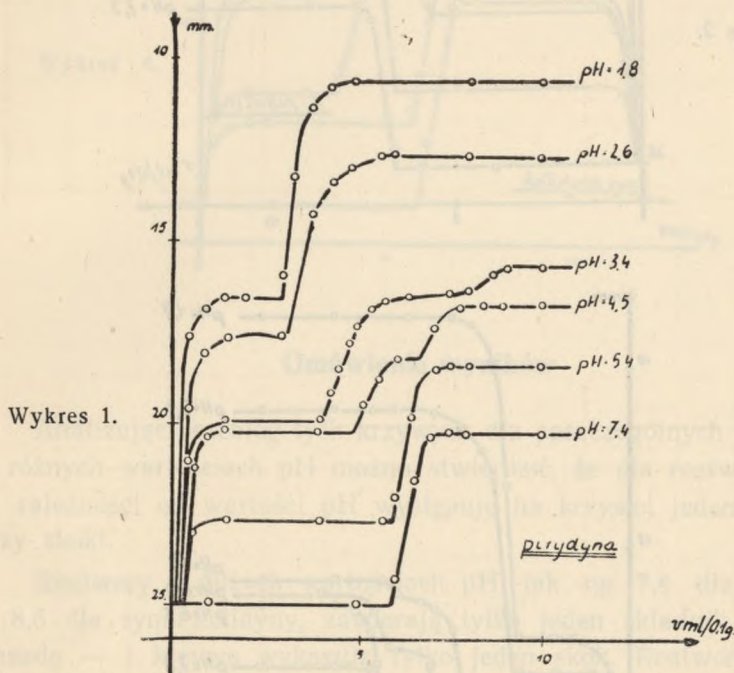
2,000		1,551		0,951		0,724		0,414		0,000	
1,7		2,1		5,2		6,0		6,7		7,8	
v	mm	v	mm	v	mm	v	mm	v	mm	v	mm
0,0	25,00	0,0	25,00	0,0	25,00	0,0	25,00	0,0	25,00	0,0	25,00
0,5	18,55	0,4	20,85	0,4	22,18	0,4	22,68	0,4	23,39	1,0	-
1,2	17,65	1,0	18,45	1,1	20,97	0,8	22,18	0,6	23,05	5,7	-
1,5	17,50	2,0	-	1,6	20,80	1,5	21,65	1,2	22,75	6,1	24,58
2,0	17,45	3,0	-	3,0	-	4,0	-	2,0	-	6,3	24,30
3,0	-	3,4	16,75	4,2	20,30	4,7	21,27	5,0	-	6,5	18,80
3,3	13,35	3,7	13,17	4,5	18,58	5,1	19,88	6,1	22,65	7,2	19,40
3,8	9,95	4,1	12,50	4,8	17,23	5,5	18,20	6,5	22,40	7,6	18,28
4,3	8,90	4,6	11,76	5,3	16,65	6,6	17,70	6,9	18,20	8,0	-
4,8	8,70	5,4	11,55	5,7	16,48	7,0	16,75	7,1	17,17	10,0	-
6,0	-	6,5	11,25	6,3	16,25	8,4	16,30	7,5	16,73	12,0	-
8,0	-	7,0	-	6,8	15,90	9,0	-	8,0	16,50	-	-
10,0	-	8,0	-	8,0	-	10,0	-	10,0	-	-	-
		10,0	-	10,0	-	12,0	-	12,0	-	-	-
				12,0	-						

Tab. IV.
2,4,6-kolidyna

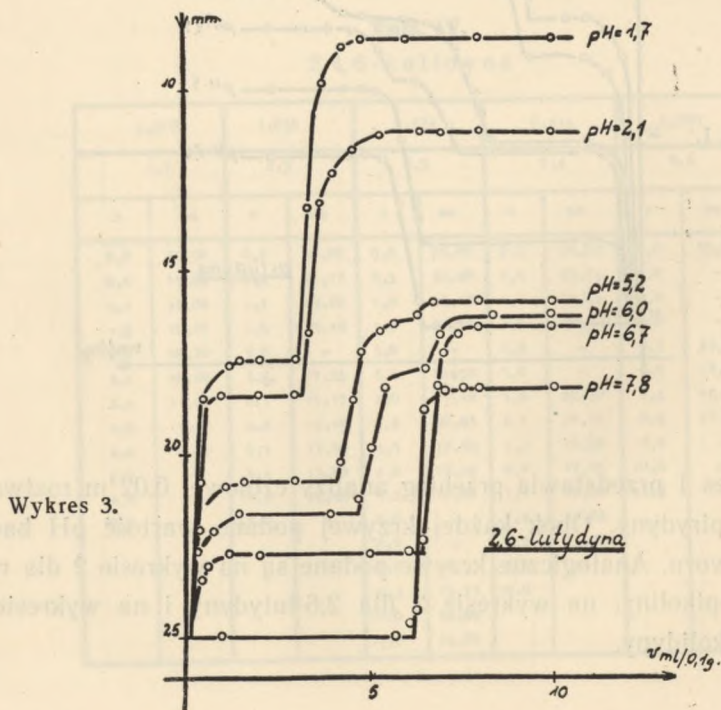
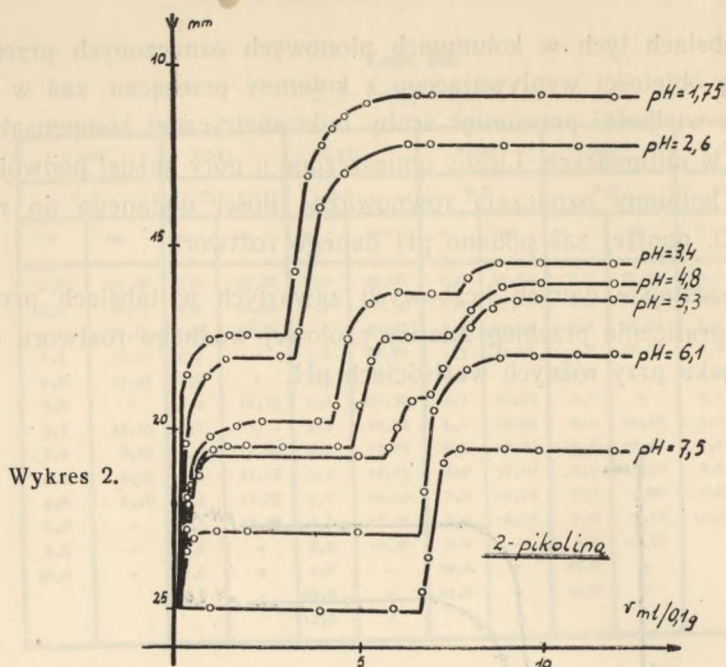
2,000		1,035		0,724		0,414		0,000	
1,7		2,9		6,5		7,4		8,6	
v	mm	v	mm	v	mm	v	mm	v	mm
0,0	25,00	0,0	25,00	0,0	25,00	0,0	25,00	0,0	25,00
0,6	19,85	0,6	21,72	0,5	22,80	0,5	23,24	1,0	-
1,1	19,00	1,1	19,80	1,0	22,10	1,0	22,65	3,0	-
1,5	18,75	1,5	19,18	1,5	21,90	1,5	22,20	5,0	-
2,0	18,70	3,0	-	3,0	-	2,0	-	6,3	23,15
3,1	16,80	3,6	17,25	3,8	21,50	5,0	-	6,9	19,53
3,4	11,85	4,1	15,17	4,0	21,10	5,8	22,30	7,4	18,15
3,9	9,90	4,4	14,80	4,2	20,83	6,1	21,35	8,4	17,90
4,4	9,60	5,1	13,50	4,5	19,52	6,3	19,90	9,0	-
6,0	-	6,4	13,00	4,8	17,98	6,7	17,75	10,0	-
8,0	-	10,2	12,80	5,2	17,80	7,1	16,30	11,0	-
10,0	-	11,0	-	6,0	-	7,4	16,05	-	-
				6,8	-	8,0	15,95		
				8,0	16,95	9,0	-		
				9,3	15,73	10,0	-		
				10,0	15,25				
				11,0	15,00				

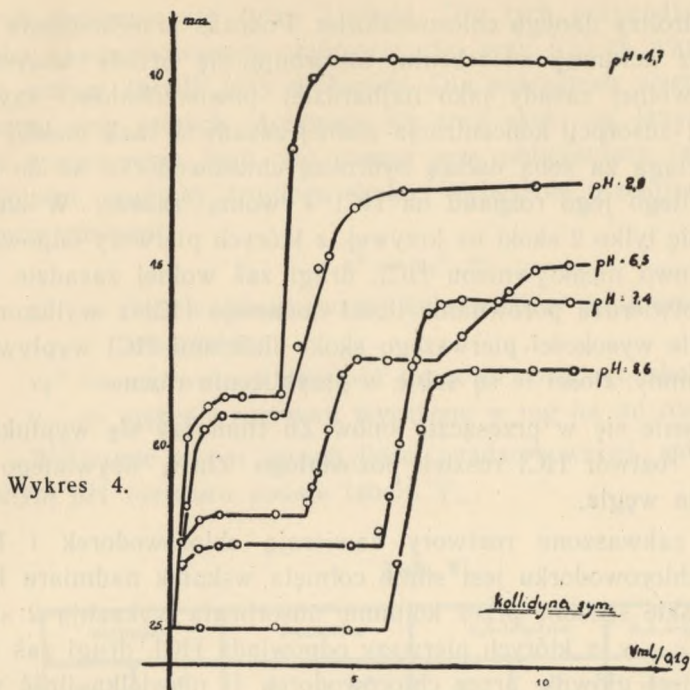
W tabelach tych w kolumnach pionowych oznaczonych przez v podane są objętości wypływającego z kolumny przesącza, zaś w rubryce mm wielkości przesunięć śruby mikrometrycznej kompensatora wyrażone w milimetrach. Liczby umieszczone u góry każdej podwójnej pionowej kolumny oznaczają równoważne ilości dodanego do roztworu HCl, poniżej zaś podano pH danego roztworu.

Na podstawie danych liczbowych zawartych w tabelach przedstawiono graficznie przebieg analizy czołowej wodnego roztworu danego związku przy różnych wartościach pH.



Wykres 1 przedstawia przebieg analizy czołowej 0,02 m roztworu wodnego pirydyny. Obok każdej krzywej podano wartość pH badanego roztworu. Analogiczne krzywe podane są na wykresie 2 dla roztworów 2-pikoliny, na wykresie 3 dla 2,6-lutydyny i na wykresie 4 dla sym. kolidyny.





Omówienie wyników

Analizując przebieg tych krzywych dla poszczególnych roztworów o różnych wartościach pH można stwierdzić, że dla roztworów tych w zależności od wartości pH występuje na krzywej jeden, dwa lub trzy skoki.

Roztwory o dużych wartościach pH, jak np. 7,4 dla pirydyny a 8,6 dla sym. kolidyny, zawierają tylko jeden składnik — wolną zasadę — i krzywe wykazują tylko jeden skok. Roztwory o nieco niższej wartości pH zawierają wolną zasadę i jej chlorowoderek, który jest częściowo zhydrolizowany na wolną zasadę i HCl. Roztwór taki badany metodą analizy czołowej wykazuje tylko 2 skoki na krzywej. Analiza frakcji przesączu, zebranej przed pojawieniem się drugiego skoku, wykazała obecność HCl i śladów jonów Zn. Pojawienie się tylko 2 skoków na krzywej w przypadku roztworów zawierających niewielkie ilości chlorowodoru, tłumaczyć należy naruszeniem rów-

nowagi hydrolizy danego chlorowodoru. Podczas przechodzenia roztworu przez kolumnę adsorbenta, adsorbują się przede wszystkim cząsteczki wolnej zasady jako najbardziej powierzchniowo czynne. Wskutek tej adsorpcji koncentracja wolnej zasady w fazie ciekłej maleje, co pociąga za sobą dalszą hydrolizę chlorowodoru aż do prawie całkowitego jego rozpadu na HCl i wolną zasadę. W efekcie otrzymuje się tylko 2 skoki na krzywej, z których pierwszy odpowiada powierzchniowo nieaktywnemu HCl, drugi zaś wolnej zasadzie. Pogląd ten potwierdza porównanie ilości dodanego HCl z wyliczonymi na podstawie wysokości pierwszego skoku ilościami HCl wpływającymi z kolumny. Ilości te są sobie w przybliżeniu równe.

Pojawienie się w przesączu jonów Zn tłumaczy się wypłukiwaniem przez roztwór HCl resztek pozostałego $ZnCl_2$ używanego do aktywowania węgla.

Silnie zakwaszone roztwory zawierają chlorowodorek i HCl. Hydroliza chlorowodoru jest silnie cofnięta wskutek nadmiaru HCl. Roztwory takie sączone przez kolumnę adsorbenta wykazują 2 skoki na krzywej $c - v$, z których pierwszy odpowiada HCl, drugi zaś spowodowany jest głównie przez chlorowodorek (i niewielką ilość wolnej zasady, która adsorbuje się równocześnie).

Trzy skoki na krzywej otrzymanej za pomocą analizy czołowej wykazują roztwory o pośrednich wartościach pH. W roztworach tych znajdują się 3 substancje w równowadze ze sobą: HCl, chlorowodorek i wolna zasada. Pierwszy skok, występujący przy bardzo małej objętości progowej, odpowiada nieulegającemu prawie adsorpcji HCl, co potwierdza analiza. Drugi skok tworzy chlorowodorek zasady (+HCl), trzeci zaś odpowiada wolnej zasadzie (+ chlorowodorek +HCl).

Na podstawie wyżej omówionego przebiegu analizy czołowej badanych roztworów o różnych koncentracjach jonów wodorowych można wywnioskować, że chlorowodorki zasad pirydynowych posiadają, podobnie jak przy adsorpcji na granicy faz roztwór-powietrze, dużo mniejszą powierzchniową aktywność aniżeli wolne zasady także przy ich adsorpcji na węglu aktywnym.

Ilościowy przebieg adsorpcji badanych substancji można uzyskać przedstawiając zależność ilości zaadsorbowanych substancji od stężenia jonów wodorowych (pH). Zagadnienie to można najprościej rozwiązać, biorąc pod uwagę objętości progowe drugiego skoku krzy-

wych wykazujących tylko 2 skoki. Dla tych przypadków obliczono ilości zaadsorbowanego chlorowodoru przy niskich wartościach pH, zaś wolnej zasady przy wyższych. Dla pośrednich wartości pH roztworu, przy których otrzymuje się trzy skoki na krzywej, przyjęto dla uproszczenia brać pod uwagę przy obliczeniach także wielkość objętości progowej drugiego skoku. Wyliczenie przeprowadzono przy użyciu równania.

$$a^{\circ} = v_2^{\circ} \cdot c$$

a° = ilość zaadsorbowanej substancji w miligramach na gram adsorbenta;

v_2° = poprawiona objętość progowa drugiego skoku;

c = stężenie roztworu wyrażone w mg na ml roztworu.

Wyliczone w ten sposób ilości zaadsorbowanej substancji przy danym pH roztworu podaje tabela V.

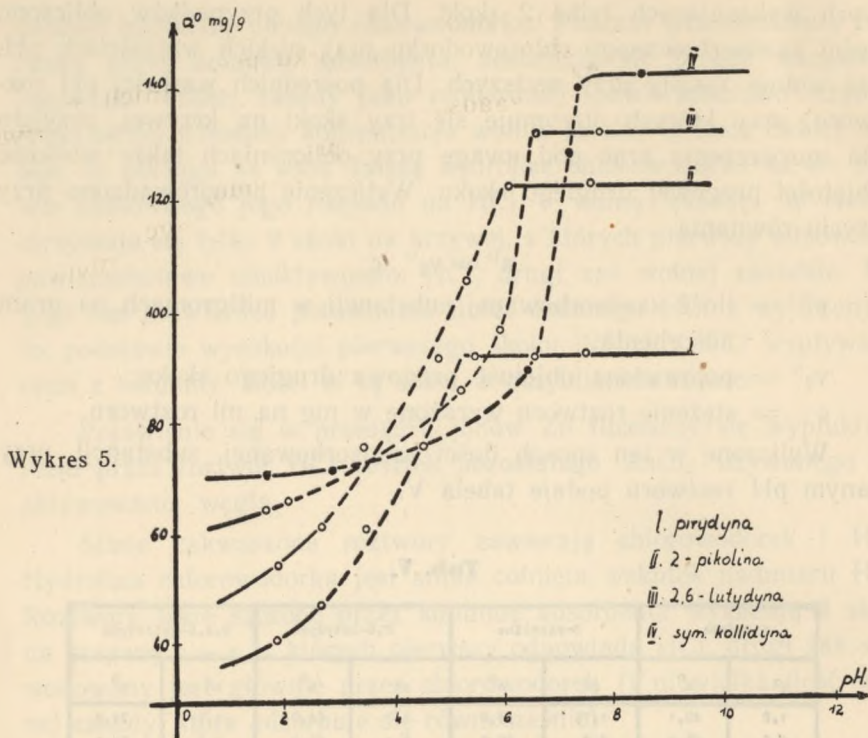
Tab. V.

pirydyna		2-pikoliny		2,6-lutydyna		2,4,6-kolidyna	
pH	a°	pH	a°	pH	a°	pH	a°
1,8	40,1	1,75	53,8	1,7	64,0	1,7	71,1
2,6	46,9	2,6	60,7	2,1	65,9	2,9	71,1
3,4	61,5	3,4	77,2	3,2	85,6	6,5	87,9
4,5	76,0	4,5	91,0	6,0	96,5	7,4	140,1
5,4	91,7	5,3	105,5	6,7	132,2	8,6	142,4
7,4	91,7	6,7	122,5	7,8	132,0		
		7,5	123,0				

Na podstawie otrzymanych danych zawartych w tej tabeli przedstawiono graficznie zależności adsorpcji badanych substancji od pH roztworu. Zależności te przedstawia wykres 5.

Przerywane części krzywych na tym wykresie łączą wartości adsorpcji obliczone według wyżej podanego równania i przy uproszczeniu biorącym pod uwagę tylko wartość drugiego skoku na krzywych otrzymanych na podstawie analizy czołowej roztworów o pośrednich wartościach pH.

Przebieg krzywych zależności adsorpcji badanych zasad od zmian pH roztworu wykazuje, że w roztworach kwaśnych zachodzi stosunkowo niewielka adsorpcja, co wskazuje na małą powierzchnię



aktywność chlorowodorków badanych zasad. W miarę wzrostu wartości pH roztworu wielkość adsorpcji rośnie początkowo wolno, a następnie bardzo gwałtownie, aż do pewnej granicznej wartości, którą uzyskuje się dla danej zasady przy określonym pH roztworu. Od tego momentu przy dalszym wzroście pH wielkość adsorpcji nie ulega zmianie.

Początkowy wzrost adsorpcji przy wzroście pH roztworu świadczy o tym, że dolna część krzywej nie odpowiada adsorpcji tylko samego chlorowodorku, lecz także i pewnej ilości wolnej zasady powstającej na skutek hydrolizy. Na krzywej otrzymanej przy pomocy analizy czołowej nie pojawia się jednak trzeci skok, o obecności jej świadczy jednak dość silne rozciągnięcie górnej części drugiego skoku. Nakładanie się obu skoków odpowiadających chlorowodorkowi i wolnej zasadzie wynika stąd, że przy tych koncentracjach obu składników wy-

rażenia $\frac{f(c)}{c}$ dla obu substancji niewiele różnią się między sobą.

Za tym, że adsorpcja wolnej zasady może zachodzić też z roztworów kwaśnych przemawia fakt, że wielkość adsorpcji rośnie w miarę wzrostu pH roztworu, gdyż koncentracja wolnej zasady wzrasta wskutek coraz mniejszego dodatku HCl do roztworu. Interpretacja przebiegu krzywych analizy czołowej, jaka nasunęła się początkowo, a mianowicie, że w przypadku roztworów o niskich wartościach pH drugi skok odpowiada wyłącznie adsorpcji chlorowodoru, nie jest więc jednak zupełnie słuszną.

Gdy zostanie osiągnięta taka wartość pH roztworu, przy którym adsorpcja osiąga maksymalną wartość nie zwiększającą się za dalszym wzrostem pH, można przypuszczać, że od tego momentu adsorbuje się tylko wolna zasada, czyli że w tych warunkach chlorowodorek jest całkowicie zhydrolizowany. Roztwory o takim pH, przy którym osiągnana jest graniczna wielkość adsorpcji, są (jak to widać z tab. V) roztworami zawierającymi około 0,5 równoważnej ilości HCl, czyli do połowy zobojętnionymi.

W takich warunkach chlorowodorek jest tylko częściowo zhydrolizowany, lecz adsorpcja wolnej zasady powoduje przesunięcie się równowagi aż do całkowitej jego hydrolizy. Wartości pH, od których począwszy uzyskuje się graniczną wartość adsorpcji, równe są co do wielkości wartościom pH, jakie odpowiadają punktom przegięcia krzywych zależności σ od pH roztworu. Na podstawie tych wartości pH, jak to wykazał B. Kamiński⁴⁾, można oznaczyć wielkości stałych dysocjacji badanych zasad.

Ponieważ wartości stałych dysocjacji badanych zasad są różne dlatego wartości pH roztworu do połowy zobojętnionego, przy których adsorpcja osiąga graniczną wartość, jest dla każdej zasady inna. Dla zasad silniejszych własność ta występuje przy wyższych pH, dla słabszych zaś przy niższych. Krzywe zależności wielkości adsorpcji od pH roztworu dla szeregu badanych zasad są więc przesunięte względem osi pH (wykres 5). Dla kolidyny jako zasady o najwyższej wartości stałej dysocjacji wartość maksymalnej adsorpcji przypada przy $\text{pH} = 7,4$, zaś dla pirydyny przy $\text{pH} = 5,4$.

Wartości granicznej adsorpcji dla poszczególnych zasad nie są jednakowe, gdyż zasady te różnią się aktywnością powierzchniową

i w danych warunkach adsorbują się silniej lub słabiej. Z roztworów o jednakowym stężeniu najsilniej adsorbuje się kolidyna, słabiej 2,6-lutydyna, następnie 2-pikolina, a najsłabiej pirydyna.

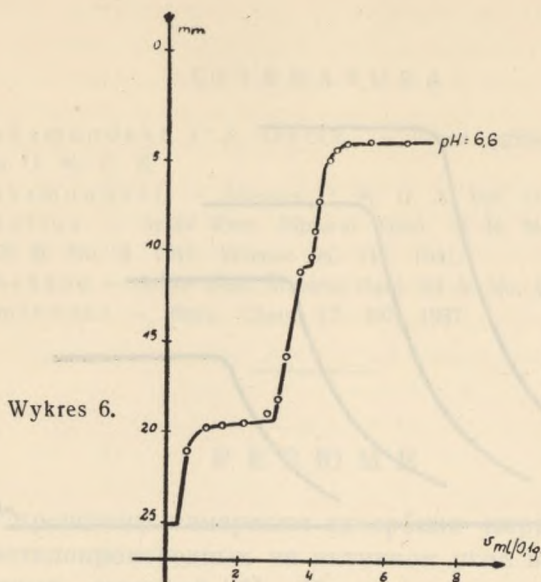
Zestawienie krzywych zależności wielkości adsorpcji od pH roztworu dla badanych związków może dać odpowiedź na pytanie, w jakim stopniu dobór odpowiedniego pH może zwiększyć selektywność rozdzielu chromatograficznego. Z wykresu 5 widać, że możliwość taka istnieje tylko wtedy, gdy przy danej wartości pH roztworu jedna zasada znajduje się w postaci chlorowodoru, druga zaś w postaci powierzchniowo aktywnej wolnej zasady. W przypadku badanych zasad dla $\text{pH} = 6,5$, 2,6-lutydyna adsorbuje się silniej, aniżeli kolidyna, zaś przy $\text{pH} = 6,0$, 2-pikolina jest silniej adsorbowana od 2,6-lutydyny.

Celem potwierdzenia przewidywań opartych na podstawie wykresu 5, przeprowadzono analizę czołową roztworu dwuskładnikowego, składającego się z 0,02 m kolidyny i 0,02 m 2,6-lutydyny, którego wartość pH ustalono na 6,6. Wynik analizy czołowej tego roztworu przedstawia wykres 6, na którym krzywa posiada trzy skoki. Pierwszy z nich odpowiada HCl, drugi przypuszczalnie chlorowodorowi kolidyny, trzeci zaś lutydynie. Słabe zaznaczenie się trzeciego skoku na krzywej wskazuje na to, że rozdzielanie jest niedostateczne, ponieważ przy $\text{pH} = 6,6$ chlorowodorek kolidyny jest częściowo zhydrolizowany. Powstała dzięki temu wolna kolidyna jako bardziej powierzchniowo aktywna ruguje w pewnym stopniu z powierzchni 2,6-lutydynę.

Na podstawie wyżej stwierdzonych faktów można się spodziewać, że bardzo dobry rozdział dwóch zasad uzyskać można przez odpowiednią zmianę pH roztworu w takim przypadku, w którym jedna zasada o mniejszej stałej dysocjacji będzie równocześnie bardziej powierzchniowo aktywną od drugiej o mniejszej aktywności, lecz o większej stałej dysocjacji. Przypadek taki nie zachodzi dla badanych zasad pirydynowych. Przypadki takiego zachowania się zasad są dość rzadkie (np. piperydyna i pirydyna).

Uogólniając wyniki przeprowadzonych badań można wysnuć następujące wnioski:

Ponieważ aktywność powierzchniowa soli na granicy faz adsorbent stały — roztwór jest dużo mniejsza niż wolnych kwasów i zasad więc przez dobór odpowiedniej wartości pH roztworu można obniżyć powierzchniową aktywność niektórych kwasów i zasad znajdujących się w roztworze, podczas gdy dla innych pozostanie ona niezmienną.

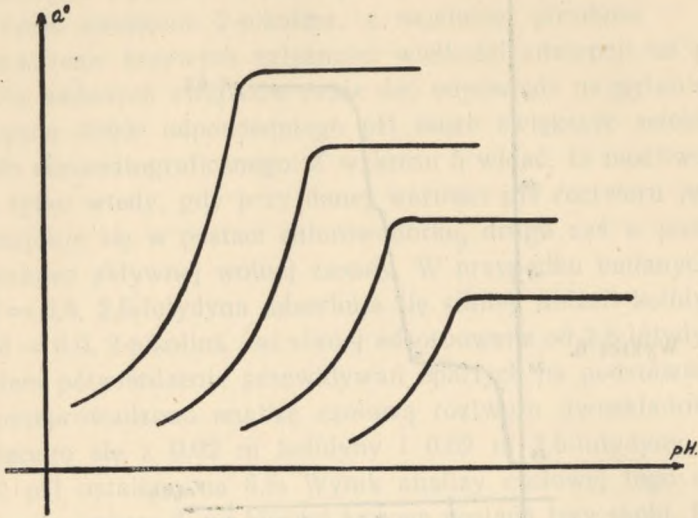


Metodę tą stosować można z powodzeniem tylko wtedy, gdy składniki różnią się znacznie wartościami stałych dysocjacji. Korzystanie z tej zasady do zwiększania selektywności rozdzielania chromatograficznego może mieć powodzenie tylko w pewnych przypadkach, a mianowicie:

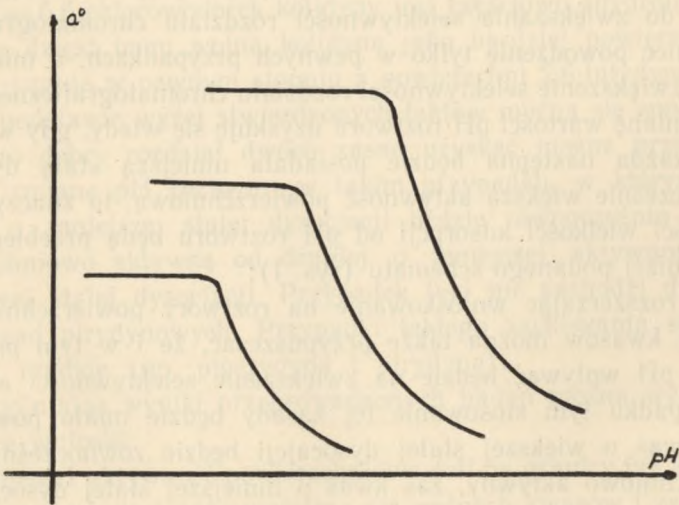
a) zwiększenie selektywności rozdzielania chromatograficznego zasad przez zmianę wartości pH roztworu uzyskuje się wtedy, gdy w szeregu zasad każda następną będzie posiadała mniejszą stałą dysocjacji, a jednocześnie większą aktywność powierzchniową, to znaczy krzywe zależności wielkości adsorpcji od pH roztworu będą przebiegały według poniżej podanego schematu (rys. 1);

b) rozszerzając wnioskowanie na roztwory powierzchniowo aktywnych kwasów można także przypuszczać, że i w tym przypadku zmiana pH wpływać będzie na zwiększenie selektywności adsorpcji. W przypadku tym stosowanie tej zasady będzie miało powodzenie, jeżeli kwas o większej stałej dysocjacji będzie równocześnie mniej powierzchniowo aktywny, zaś kwas o mniejszej stałej dysocjacji będzie silnie adsorbowany przez adsorbent. Krzywe zależności wielkości adsorpcji od zmian pH będą miały wtedy przebieg pokazany na rys. 2.

Tego rodzaju przebieg adsorpcji na granicy faz roztwór-powietrze wykazują kwasy tłuszczowe.



Rys. 1.



Rys 2.

L I T E R A T U R A

1. A. Waksmundzki i J. Ościk. — Praca ogłoszona w tym tomie Annales U. M. C. S.
2. A. Waksmundzki. — Annales U. M. C. S. Vol. III. AA 63, 1948.
3. A. Tiselius. — Arkiv Kem. Mineral. Geol. 14 B, No. 22, 1940, Nr. 32, 1941. 15 B, No. 6, 1941. Science 94, 145, 1941.
S. Claesson — Arkiv Kem. Mineral. Geol. 23 A, No. 1, 1946.
4. B. Kamiński. — Roczn. Chem. 17, 497, 1937.

Р Е З Ю М Е

Были проведены измерения адсорбции пиридина и некоторых его метилопроизводных на активном угле из водных растворов разных значений pH. Применено метод фронтального анализа. pH раствора был переменен прибавкой к раствору основания соответствующего количества HCl. Ход фронтального анализа исследуемых соединений в растворах разных значений pH представляют диаграммы 1, 2, 3 и 4.

Для растворов щелочного pH полученные кривые показывают 1 скачок причиненный свободным основанием.

Растворы, содержащие полунейтрализованное HCl основание, дают два скачка на кривой, хотя они содержат три вещества (HCl, HNCI и HON). Появление только двух скачков объясняется полным гидролитическим распадом солянокислого на HCl и свободное основание. Этот распад происходит благодаря передвижению равновесия гидролиза вызванного исчезновением из жидкой фазы молекул свободного основания, которые как поверхностно активные адсорбируются на поверхности адсорбента.

В растворах сильно закисленных гидролиз солянокислого почти прекращён и на кривой, полученной при помощи фронтального анализа получаются два скачка соответствующие HCl и HNCI.

Растворы средних значений pH обнаруживают на кривой три скачка вызванные очередным переходом через колонну адсорбента HCl, солянокислого в свободное основание.

Основываясь на мощностях задерживающего объема второго скачка, вычислены количества адсорбированного вещества из растворов о разных значениях рН. Зависимость величины адсорбции от рН представляет диаграмм 5, из которого видно, что при малом значении рН раствора адсорбция пропорционально невелика (солянокислые основания поверхностно мало активные).

С увеличением значения рН раствора величина адсорбции сначала увеличивается медленно, а потом стремительно возрастает вплоть до предельного значения, которого достигает при рН раствора содержащего полунейтрализованное основание. Эти предельные значения адсорбции равны значениям адсорбции, которые обнаруживают свободные основания.

Так как константы диссоциации одиночных оснований вообще различны, то значение рН при которых адсорбция достигает предела—для каждого основания иные (кривые зависимости адсорбции от рН передвинуты относительно оси рН).

Из проведенных исследований следует, что поверхностная активность соли значительно меньше чем поверхностная активность чистых оснований или кислот и поэтому соответственным подбором рН раствора, содержащего смесь оснований или кислот, можно понизить поверхностную активность некоторых компонентов в то время когда другие компоненты остаются в неизменённом состоянии, сохраняя адсорбтивное значение.

Метод понижения поверхностной активности можно применять успешно только тогда, когда компоненты смеси отличаются значительно величинами констант диссоциации. Использование этого метода для увеличения селективности хроматографического раздела может дать хороший результат в определённых случаях, которые представлены схематически на чертеже 1 (для оснований) и черт. 2 (для кислот).

Изменение кислотности раствора влияет значительно на увеличение селективности адсорбции когда у ряда оснований (кислот) каждая следующая содержит большую константу диссоциации и одновременно меньшую поверхностную активность.

S U M M A R Y

The adsorption of pyridine and some of its methyl-derivates on the activated carbon from aqueous solutions has been measured, with the aid of frontal analysis at different pH values. The pH of solution was changed by addition of a suitable quantity of 0,1 n HCl to basic solutions. The obtained results for the investigated compounds at different pH of solutions are presented in diagrams 1, 2, 3 and 4.

In alkaline solutions there appears one step caused by free base. The solutions containing half-neutralized base by addition of 0,5 grammequivalent HCl show two steps on the curve although they contain three compounds (HCl, BHCl, BOH). The occurrence of two steps only is to be explained by complete decomposition of hydrochlorides due to the hydrolysis into HCl and free base. A complete decomposition of BHCl takes place due to the breaking of hydrolysis equilibrium brought about by disappearance of free base molecules from liquid phase, which being strongly surface active are adsorbed on the adsorbent surface.

In strongly acidified solutions the hydrolysis of hydrochloride is completely retracted, and the graph obtained by means of a frontal analysis shows two steps corresponding to HCl and BHCl present in the solution.

The solutions with intermediate pH values show three steps on the curve, brought by successive passing of HCl, hydrochloride and free base through the adsorbent column.

Using the retention volume values (v°) for the second step, the quantity of adsorbed substances, in different H^+ ion concentration has been calculated, according to the equation.

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

The relationship between the amounts of adsorbed substances and the pH of solutions is presented graphically in the diagram 5. It is evident that the adsorption from the solutions with small pH values is comparatively low (the hydrochloride of investigated base being little active).

With an increase of pH of the solution the adsorption increases slowly at first and then very rapidly till to a certain limit value at which pH denoting presence of the half neutralized base is attained.

The adsorption limit values correspond to the values exhibited by a free base. As the dissociation constants for individual bases are generally different therefore the pH values at which adsorption attains its limit value are also different (the curves illustrating the dependence of adsorption from pH values are displaced with respect to the pH axis).

On the basis of the carried out experiments it may be seen that the surface activity of salts is much lower than that of pure bases or acids.

By appropriate choice of the pH value of the solution containing a mixture of bases or acids a decrease in the surface activity of some of the components may be brought about, leaving the adsorption power of the others unchanged.

This method of reducing the surface activity may be applied successfully only under condition that the mixture components considerably differ in their dissociation constants. The utilization of this method for increasing the selectivity of chromatographic separation may give good results in the instances illustrated schematically in Fig. 1 (bases) and Fig. 2 (acids).

The change in acidity of the solution will considerably increase the adsorption selectivity if in the acid (base) series every next acid (base) will possess higher dissociation constant and at the same time lesser surface activity.