

ANNALES
UNIVERSITATIS MARIAE CURIE - SKŁODOWSKA
LUBLIN--POLONIA

VOL. VII, 1.

SECTIO AA

1952

Z Zakładu Chemii Fizycznej Wydziału Mat.-Fiz.-Chem. U. M. C. S. w Lublinie.

Kierownik: prof. dr Andrzej Waksmundzki

Jarosław OŚCIK

**Badania nad warunkami rozdziału
chromatograficznego pirydyny i jej metylopo pochodnych**

**Część II. Wpływ polarnych rozpuszczalników na wielkość
i selektywność adsorpcji zasad pirydynowych na węglu aktywnym**

**Исследования условий хроматографического
раздела пиридина и его метилопроизводных**

**Часть II. Влияние полярных растворителей на величину и селективность
адсорбции пиридинных оснований на активном угле**

**Studies of conditions of chromatographic separation
of pyridine and its methyl-derivatives**

**Part II. Effect of polar solvents on the extent and selectivity
of adsorption of pyridine bases on activated carbon**

Dotychczasowe badania nad własnościami kapilarnymi i adsorpcją zasad pirydynowych wykazały, że przy odpowiednim doborze układu adsorpcyjnego możliwym jest rozdział tych substancji metodą chromatograficzną.

Już początkowe pomiary napięć powierzchniowych i potencjałów elektrycznych powierzchni roztworów wodnych pirydyny i jej kilku metylopo pochodnych (1) wykazały duże zróżnicowanie zdolności adsorbowania się tych substancji na granicy faz roztwór wodny-powietrze. Badania nad adsorpcją zasad pirydynowych z roztworów wodnych na węglu aktywnym (Carbopol 4 ff) (2) nie dały jednak pozytywnych rezultatów z powodu zbyt silnej a tym samym zbyt mało selektywnej adsorpcji.

Dalsze badania przeprowadzono nad wpływem rodzaju adsorbenta na wielkość i selektywność adsorpcji badanych zasad. Stosując wodę

jako rozpuszczalnik przeprowadzono badania (3) nad adsorpcją zasad pirydynowych na kilku nieorganicznych adsorbentach a mianowicie na Al_2O_3 , ziemi okrzemkowej, krzemianie glinu i silica gelu. Największą adsorpcję i największe różnice zdolności adsorpcyjnych wykazały zasady pirydynowe w czasie adsorbowania ich na silica gelu. W przypadku homologów pirydyny różniących się o grupę CH_2 w drobinie ich selektywność adsorpcji na silica gelu jest duża i przewyższa dość znacznie selektywność adsorpcji tych substancji na innych stosowanych dotychczas adsorbentach. Przy odpowiednim doborze wielkości kolumny selektywność ta jest wystarczającą do chromatograficznego rozdzielania ich w tym układzie adsorpcyjnym.

Dla izomerycznych pikolin różnice zdolności adsorbowania okazały się jednak zbyt małe bez względu na użyty adsorbent. Z tego powodu rozdzielenie tych izomerów w badanych układach adsorpcyjnych jest niemożliwe.

Wybór rozpuszczalnika, podobnie jak adsorbenta, ma przy rozdziale metodą selektywnej adsorpcji decydujące znaczenie. Odpowiednio dobrany rozpuszczalnik może częstokroć całkowicie zmienić wielkość, kolejność a także selektywność adsorbowania się badanych substancji (4). Nie znaleziono jednak dotychczas jakiejś ogólnej zasady, którą można by się kierować przy wyborze rozpuszczalnika celem uzyskania najlepszej selektywności adsorpcji. Dla danych substancji i danego adsorbenta trzeba go w dalszym ciągu dobierać doświadczalnie opierając się jedynie na niewielu wskazówkach otrzymanych z przeprowadzonych dotychczas badań.

Celem niniejszej pracy, będącej dalszym ciągiem badań nad warunkami rozdziału chromatograficznego zasad pirydynowych, jest wykazanie wpływu rodzaju polarnych rozpuszczalników na wielkość a w szczególności na selektywność adsorpcji zasad pirydynowych na węglu aktywnym.

Część doświadczalna

Adsorbent, rozpuszczalniki i zasady

Ze względu na to, że wstępne badania wykazały brak lub bardzo nieznaczną adsorpcję zasad pirydynowych z rozpuszczalników polarnych (za wyjątkiem wody) na adsorbentach nieorganicznych (polarnych), jako adsorbenta użyto węgla aktywnego Carbolpol 4 ff (Raci-

bórz). Po dokładnym przemyciu wodą destylowaną a następnie alkoholem etylowym suszono go przez 3 godziny w temperaturze 110°C. Na tak przygotowanym adsorbencie otrzymywano wyniki powtarzalne.

Zastosowane rozpuszczalniki podaje tabela I, w której podano także niektóre ich stałe fizyczne. Metanol, n-propanol i aceton o stopniu czystości ch. cz. były pochodzenia krajowego (Gliwice) zaś bezwodny etanol otrzymano przez odwodnienie handlowego alkoholu etylowego.

Tabela I.

rozpuszczalnik	t_w	ξ	$\mu \cdot 10^{18}$
woda	100,0	81,0	1,84
metanol	64,1	31,2	1,73
etanol	78,5	25,8	1,72
n-propanol	97,4	22,2	1,65
aceton	56,3	21,5	2,79

Jak widać z tabeli do pomiarów użyto trzech rozpuszczalników jednego szeregu homologicznego (alkohole alifatyczne) i jednego przedstawiciela grupy ketonów. W tabeli tej umieszczono także wodę ponieważ celem szerszego potraktowania zagadnienia rozważne będą także wyniki uzyskane uprzednio (2) w czasie badania adsorpcji na węglu zasad pirydynowych z tego rozpuszczalnika.

Tabela II zawiera użyte do badań zasady pirydynowe. Umieszczono w niej także niektóre ich stałe fizyczne. Były one pochodzenia krajowego (pirydyna) oraz zagranicznego (przepakowane w Gliwicach) o stopniu czystości ch. cz.

Tabela II.

L.p.	substancja	wzór	M	t_w	$\mu \cdot 10^{18}$
1.	pirydyna	C_5H_5N	79	115,5	2,23
2.	2-pikolina	$(CH_2)_1 \cdot C_5H_4N$	93	129,44	1,72
3.	3-pikolina	$(CH_2)_2 \cdot C_5H_4N$	93	143,52	2,30
4.	4-pikolina	$(CH_2)_3 \cdot C_5H_4N$	93	144,21	1,90
5.	2,6-lutydyna	$(CH_2)_2 \cdot C_5H_2N$	107	143,0	
6.	2,4,6-kolidyna	$(CH_2)_3 \cdot C_5H_2N$	121	171,2	1,93

Roztwory powyższych zasad o żądanym stężeniu nastawiano wagowo.

Metoda pomiarów

Badanie adsorpcji przeprowadzono metodą analizy czołowej (frontal analysis) (5) w temperaturze 23°C wykrywając obecność zasady w przesączu barwną reakcją z BrCN metodą opisaną przez M. Struszyńskiego (6). Do wszystkich pomiarów stosowano kolumnę zawierającą około 2,2 g równomiernie ubitego adsorbenta, który dokładnie odważano.

Po przepłukaniu kolumny czystym rozpuszczalnikiem tłoczono przez nią badany roztwór dobierając ciśnienie w ten sposób, aby przesącz wyciekał z szybkością około 0,5 ml/min.

Każdy pomiar przeprowadzono dwukrotnie. W pierwszym wstępnym pomiarze przesącz zbierano frakcjami po 0,5 ml przy pomocy wyskalowanych probówek. Celem zwiększenia dokładności pomiar powta-

Tabela III.

Wyniki pomiarów adsorpcji zasad pirydynowych z alkoholi alifatycznych na węglu aktywnym Carbopol 4 ff. Temp. 23°C.

substancja	g	metanol		etanol		n-propanol	
		v°	a°	v°	a°	v°	a°
pirydyna	0,079	6,03	6,00	7,72	6,10	8,63	6,82
	0,158	5,76	9,10	5,45	8,61	6,75	10,66
	0,316	4,13	13,05	3,79	11,99	4,49	14,21
	0,474	3,50	16,60	3,17	15,02	3,40	16,11
2-pikolina	0,093	11,96	11,15	13,54	12,59	10,13	9,42
	0,186	7,69	14,50	8,51	15,82	7,31	13,60
	0,372	5,43	20,18	5,30	19,77	4,31	17,01
	0,558	-	-	-	-	3,41	19,05
3-pikolina	0,093	10,88	10,12	11,86	11,03	9,25	8,60
	0,186	7,23	13,65	7,96	14,81	6,88	12,79
	0,372	5,08	18,90	5,00	18,60	4,31	16,02
	0,558	-	-	-	-	3,26	18,20
4-pikolina	0,093	11,71	10,89	12,58	11,70	9,14	8,90
	0,186	7,60	14,34	8,25	15,34	7,05	13,11
	0,372	5,30	19,70	5,10	18,96	4,28	16,31
	0,558	-	-	-	-	3,31	18,45
2,6-lutydyna	0,0535	-	-	25,01	13,70	22,78	12,19
	0,107	14,30	15,30	15,48	16,56	13,86	14,83
	0,214	9,52	19,52	9,24	19,77	6,57	18,33
	0,428	6,09	26,06	5,61	24,00	5,22	22,32
2,4,6-kolidyna	0,0605	18,18	11,00	19,65	11,89	-	-
	0,121	12,11	14,65	12,06	14,60	10,53	12,77
	0,242	7,97	19,28	7,46	18,05	6,74	16,68
	0,484	5,53	26,74	4,81	23,28	4,13	20,00

v° = poprawiona objętość progowa na 1 g adsorbenta (w ml/g)

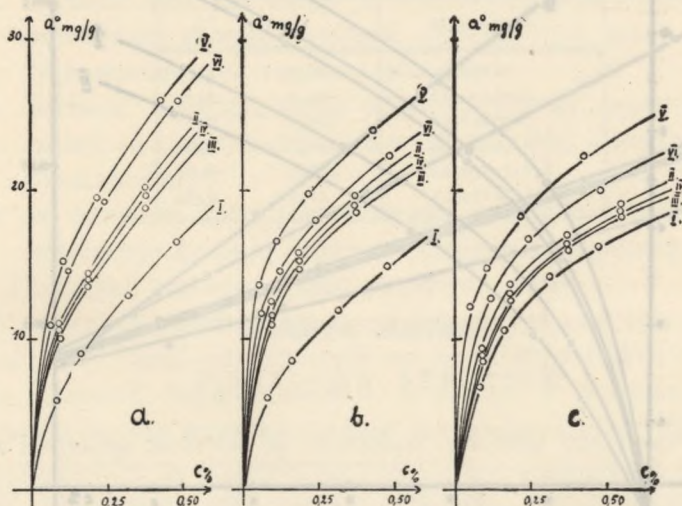
a° = ilość substancji zaadsorbowanej na 1 g adsorbenta (w mg/g)

rzano i w okolicy uprzednio zmierzonej objętości progowej zbierane frakcje przesącza zmniejszano do 0,25 ml. Przy przeciętnej objętości progowej wynoszącej około 5 ml (dla danej kolumny) osiągnano w ten sposób dokładność 2 do 5%, która w zupełności wystarczała w opracowywanym zagadnieniu.

Wyniki pomiarów

Tabele III i IV oraz wykresy 1, 2, 3 i 4 podają wyniki przeprowadzonych pomiarów.

Na podstawie prostoliniowego przebiegu zależności $\frac{1}{a^0}$ od $\frac{1}{c}$ (wykresy 3 i 4) obliczono wartości stałych k i l równań izoterm adsorpcji dla badanych zasad pirydynowych adsorbowanych z alkoholi alifatycznych i acetonu na węglu aktywnym. Wartości te przedstawiają tabele V i VI.



Wykres 1.

Izoterm adsorpcji zasad pirydynowych na węglu aktywnym Carbolpol 4 ff:

a) z metanolu

b) z etanolu

c) z n-propanolu

I. pirydyna

III. 3-pikolina

V. 2,6-lutydyna

II. 2-pikolina

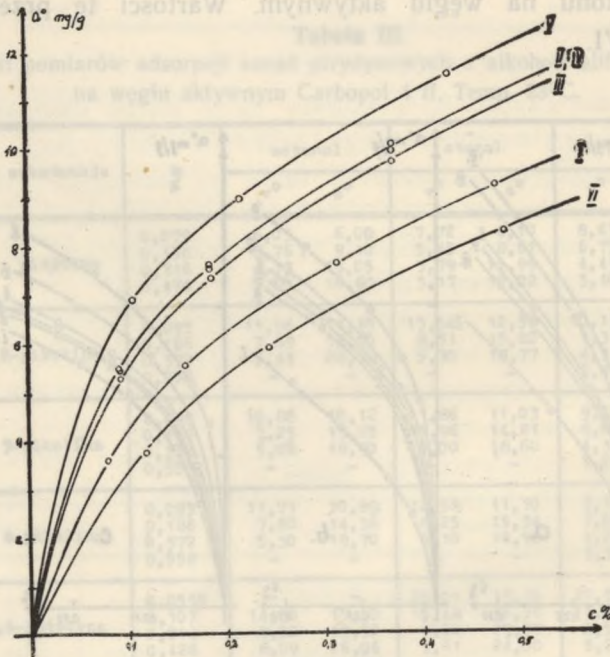
IV. 4-pikolina

VI. 2,4,6-kolidyna

Tabela IV.

Wyniki pomiarów adsorpcji zasad pirydynowych z acetonu na węglu aktywnym Carbpol 4 ff. Temp. 23°C.

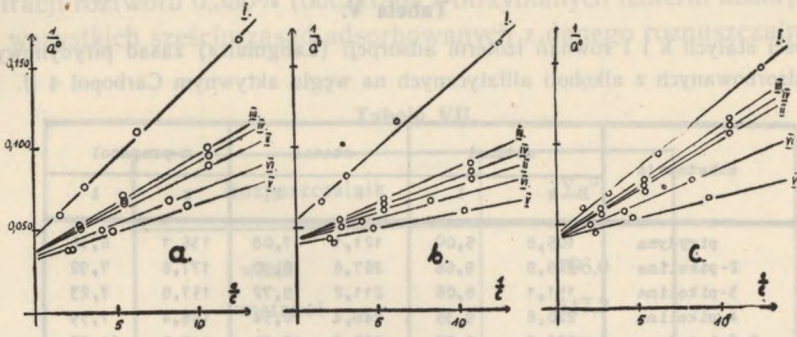
substancja	c %	v ^o	a ^o	substancja	c %	v ^o	a ^o
pirydyna	0,079	4,58	3,62	4-pikolina	0,093	5,84	5,43
	0,158	3,48	5,50		0,186	4,05	7,53
	0,316	2,42	7,65		0,372	2,68	9,99
2-pikolina	0,093	5,92	5,51	2,6-lutydyna	0,107	6,49	6,45
	0,186	4,09	7,62		0,214	4,20	9,00
	0,372	2,74	10,11		0,428	2,68	11,49
3-pikolina	0,093	5,70	5,30	2,4,6-kolidyna	0,121	3,06	3,71
	0,186	3,97	7,40		0,242	2,42	5,97
	0,372	2,61	9,72		0,484	1,73	8,32



Wykres 2.

Izoterm adsorpcji zasad pirydynowych z acetonu na węglu aktywnym Carbpol 4 ff.

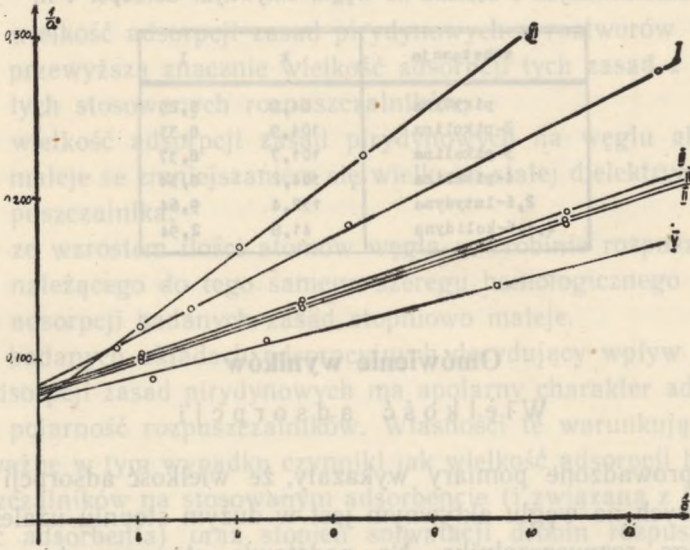
- | | | |
|----------------|-----------------|--------------------|
| I. pirydyna | III. 3-pikolina | V. 2,6-lutydyna |
| II. 2-pikolina | IV. 4-pikolina | VI. 2,4,6-kolidyna |



Wykres 3.

Przebieg zależności $\frac{1}{a^2}$ od $\frac{1}{c}$ dla izoterm adsorpcji zasad pirydynowych na węglu aktywnym Carbolopol 4 ff: a) z metanolu, b) z etanolu, c) z n-propanolu.

- | | | |
|----------------|-----------------|--------------------|
| I. pirydyna | III. 3-pikolina | V. 2,6-lutydyna |
| II. 2-pikolina | IV. 4-pikolina | VI. 2,4,6-kolidyna |



Wykres 4.

Przebieg zależności $\frac{1}{a^2}$ od $\frac{1}{c}$ dla izoterm adsorpcji zasad pirydynowych z acetonu na węglu aktywnym Carbolopol 4 ff.

- | | | |
|----------------|-----------------|--------------------|
| I. pirydyna | III. 3-pikolina | V. 2,6-lutydyna |
| II. 2-pikolina | IV. 4-pikolina | VI. 2,4,6-kolidyna |

Tabela V.

Wartości stałych k i l równań izoterm adsorpcji (Langmuira) zasad pirydynowych adsorbowanych z alkoholi alifatycznych na węglu aktywnym Carbolpol 4 ff.

substancja	metanol		etanol		n-propanol	
	k	l	k	l	k	l
pirydyna	105,8	5,00	121,1	7,08	136,1	6,56
2-pikolina	228,8	9,66	267,6	10,90	177,6	7,92
3-pikolina	191,1	8,06	211,2	8,72	157,8	7,23
4-pikolina	220,6	9,35	248,4	10,54	166,4	7,59
2,6-lutydyna	296,9	9,78	365,6	13,64	417,5	21,92
2,4,6-kolidyna	279,8	9,71	295,8	11,64	203,5	7,93

Tabela VI.

Wartości stałych k i l równań izoterm adsorpcji (Langmuira) zasad pirydynowych adsorbowanych z acetonu na węglu aktywnym Carbolpol 4 ff.

substancja	k	l
pirydyna	64,8	5,29
2-pikolina	104,9	8,33
3-pikolina	101,7	8,37
4-pikolina	104,2	8,34
2,6-lutydyna	132,4	9,64
2,4,6-kolidyna	41,8	2,94

Omówienie wyników

Wielkość adsorpcji

Przeprowadzone pomiary wykazały, że wielkość adsorpcji zasad pirydynowych na węglu aktywnym jest w dużym stopniu uzależniona od użytego rozpuszczalnika. Na podstawie otrzymanych wyników można zastosowane rozpuszczalniki uszeregować według zmniejszającej się adsorpcji rozpuszczonych w nich badanych zasad. Szereg ten przedstawia tabela VII. Celem ilościowego przedstawienia różnic w wielkości adsorpcji powyższych substancji z różnych rozpuszczalników w tabeli tej podano także sumy wartości a^0 (w mg/g) przy kon-

centracji roztworu 0,350% (odczytane z otrzymanych izoterm adsorpcji) dla wszystkich sześciu zasad adsorbowanych z danego rozpuszczalnika.

Tabela VII.

Rozpuszczalnik	Σa°
woda	796,0
metanol	117,2
etanol	112,6
n-propanol	86,3
aceton	44,9

Rozpatrując otrzymany szereg oraz dane z tabeli I można zauważyć, że:

1. wielkość adsorpcji zasad pirydynowych z roztworów wodnych przewyższa znacznie wielkość adsorpcji tych zasad z pozostałych stosowanych rozpuszczalników;
2. wielkość adsorpcji zasad pirydynowych na węglu aktywnym maleje ze zmniejszaniem się wielkości stałej dielektrycznej rozpuszczalnika;
3. ze wzrostem ilości atomów węgla w drobinie rozpuszczalnika należącego do tego samego szeregu homologicznego wielkość adsorpcji badanych zasad stopniowo maleje.

W badanych układach adsorpcyjnych decydujący wpływ na wielkość adsorpcji zasad pirydynowych ma apolarny charakter adsorbenta i silna polarność rozpuszczalników. Własności te warunkują bowiem takie ważne w tym wypadku czynniki jak wielkość adsorpcji badanych rozpuszczalników na stosowanym adsorbencie (i związaną z tym zwilżalność adsorbenta) oraz stopień solwatacji drobin rozpuszczonych w nich substancji (7)

Heymann i Boye (8) badali adsorpcję wielu rozpuszczalników na bezpopiołowym węglu drzewnym. W oparciu o wyniki ich badań można stosowane w tej pracy rozpuszczalniki uszeregować według zwiększającej się ich zdolności adsorpcyjnej na tym adsorbencie jak to podaje tabela VIII.

Tabela VIII.

woda
propanol
etanol
metanol
aceton

Niezgodność kolejności uszeregowania alkoholi alifatycznych w tabeli VII i VIII świadczyć może o pewnej różnicy w stosowanych węglach oraz o tym, że nie sama tylko wielkość adsorpcji rozpuszczalnika (zresztą w tym wypadku mała) decyduje o wielkości adsorpcji rozpuszczonych w nich badanych zasad.

Stopień solwatacji zasad pirydynowych uzależniony jest w pierwszym rzędzie polarnością rozpuszczalnika (jego stałą dielektryczną i momentem dipolowym). Heterocykliczny pierścień ich drobin z przyłączonymi grupami metylowymi jest w większej swej części apolarnym mało lub wcale niezsolwatyzowanym przez silnie polarny rozpuszczalnik. Jedynie ta część pierścienia, w którym występuje atom azotu ($-N=$), jako część polarna drobin, otoczona jest drobinami polarnego rozpuszczalnika. Zmiana wartości stałej dielektrycznej rozpuszczalnika lub jego momentu dipolowego względnie obu tych wielkości razem powoduje zmianę stopnia zsolwatyzowania rozpuszczonych w nim drobin a tym samym zmianę wielkości energii potrzebnej drobinie do opuszczenia roztworu.

Bardzo silna polarność wody ($\epsilon = 81,0$ i $\mu \cdot 10^{18} = 1,84$) powoduje, że solwatacja drobin rozpuszczonych w niej zasad pirydynowych jest mała co wpływa na wyraźne zmniejszenie się rozpuszczalności wyższych ich homologów (2,6-lutydyny i sym. kolidyny). W takim wypadku, zgodnie ze stwierdzeniem Langmuira (9), Lundeliusa (10), Hildebranda (11), Sata i Kurano (12) i innych, adsorpcja osiąga bardzo duże wartości. Potęguje ją jeszcze fakt braku zwilżalności adsorbenta (węgla) przez rozpuszczalnik (wodę).

Polarność alkoholi alifatycznych (tabela I) jest w porównaniu z wodą znacznie mniejsza. Wpływa to na znacznie silniejszą ich adsorp-

cję na węglu aktywnym oraz na zwiększenie solwatacji rozpuszczonych w nich drobin zasad pirydynowych. W tych warunkach wielkość adsorpcji tych zasad jest dużo mniejsza niż w czasie adsorbowania ich z wody.

Różnice w wartościach stałych dielektrycznych oraz momentów dipolowych w szeregu homologicznym alkoholi alifatycznych nie są duże i dlatego wielkość adsorpcji zasad pirydynowych z różnych członów tego szeregu mało różni się od siebie.

Wartość stałej dielektrycznej acetonu tylko nieznacznie odbiega od wartości stałych dielektrycznych stosowanych alkoholi a mimo to obniżenie wielkości adsorpcji badanych zasad z acetonu w stosunku do adsorpcji z alkoholi jest duże. Tłumaczyć to można wpływem znacznie większego momentu dipolowego acetonu.

Ciekawym jest porównanie otrzymanego szeregu rozpuszczalników z szeregiem podanym przez Trappe'go (13). Szereg ten otrzymany dla polarnych adsorbentów podaje tabela IX.

Tabela IX.

aceton
n-propanol
etanol
metanol
woda

Jak widać kolejność w tym szeregu jest odwrotna w stosunku do otrzymanego w niniejszej pracy dla węgla aktywnego (tabela VII). Świadczy to o przeciwnym charakterze stosowanych adsorbentów. W przypadku polarnych adsorbentów wzrost polarności rozpuszczalnika powoduje silny wzrost jego adsorpcji w wyniku której następuje zablokowanie aktywnych miejsc na powierzchni adsorbenta.

Kolejność w szeregu adsorpcyjnym

Nie tylko wielkość adsorpcji zasad pirydynowych na węglu aktywnym różni się przy adsorbowaniu ich z różnych polarnych rozpuszczalników. Różnice występują także w kolejności ustawienia badanych zasad

pod względem ich zdolności adsorbowania się na tym adsorbencie. Poniżej podano zestawienie tej kolejności dla użytych rozpuszczalników oraz dla wody (2).

1. woda:

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

2. alkohole alifatyczne:

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

3. aceton:

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

W zestawieniu tym widać, że ogólnie rzecz biorąc ze wzrostem ciężaru drobinowego zasady wielkość adsorpcji wzrasta, co stwierdzono już wielokrotnie także dla substancji innych szeregów homologicznych (14). W każdym wyższym homologu następuje w stosunku do poprzedniego wzrost części apolarnej drobin dzięki czemu stopień ich solwatacji przez polarny rozpuszczalnik maleje. Zmniejszenie się stopnia solwatacji ułatwia adsorpcję takich drobin na powierzchni apolarnego adsorbenta.

Powyższe zestawienie pokazuje jednak dość dziwne i trudne do wytłumaczenia anomalie w zachowaniu się 2,4,6-kolidyny. Wielkość adsorpcji 2,4,6-kolidyny z roztworów wodnych jest największą w porównaniu z innymi adsorbowanymi homologami pirydyny. Wielkość jej adsorpcji z alkoholi alifatycznych jest już jednak mniejsza od wielkości adsorpcji 2,6-lutydyny zaś adsorpcja 2,4,6-kolidyny z acetonu okazała się najslabszą w stosunku do adsorpcji wszystkich innych adsorbowanych z niego zasad pirydynowych. Uderzającym w tym zjawisku jest fakt, że w czasie adsorpcji z polarnych rozpuszczalników anomalia ta wykazuje właśnie kolidyna mająca największą apolarną część drobin w stosunku do reszty badanych zasad.

Brak odpowiednich danych doświadczalnych uniemożliwia dostateczne wytłumaczenie powyższego zjawiska. Badania w tym kierunku są w toku.

Jak widać z zestawienia zmiana polarnego rozpuszczalnika, spowodować może także zmianę w kolejności ustawienia izomerycznych pikolin według ich zdolności adsorbowania się na danym adsorbencie.

Stosując wodę jako rozpuszczalnik kolejność ta jest odwrotna w stosunku do kolejności otrzymanej na granicy faz roztwór wodny-powietrze (1) oraz na polarnych adsorbentach (3).

Adsorbując pikoliny z roztworów alkoholowych i acetonowych kolejność ich jest inna niespotykana w dotychczasowych badaniach. Najsłabiej adsorbuje się w tym przypadku 3-pikolina silniej 4-pikolina zaś najsilniej 2-pikolina. Kolejność ta odpowiada zmniejszaniu się momentu dipolowego tych substancji (tabela II), który niewątpliwie wpływa na takie właśnie ich ustawienie. Wpływ ten jest jednak nieznaczny, gdyż zgodnie z badaniami Sata i Kurano (15) przytłumiany jest przez wpływ innych czynników. Widać to zresztą w przypadku adsorpcji pikolin z wody kiedy kolejność ta jest inną.

Selektywność adsorpcji

Analizując wpływ badanych rozpuszczalników na selektywność adsorpcji zasad pirydynowych na węglu aktywnym posłużono się, podobnie jak w poprzednich pracach (1—3) wartościami ilorazów stałych k równań izoterm adsorpcji (Langmuira) wybranych par tych zasad (dzieląc większe wartości tych stałych przez mniejsze). Ilorazy te przedstawiono w tabeli X. Dla porównania otrzymanych wyników w ostatniej kolumnie tej tabeli podano także ilorazy otrzymane na podstawie badań adsorpcji zasad pirydynowych z roztworów wodnych na silica gelu (3).

Tabela X.

Ilorazy stałych k równań izoterm adsorpcji (Langmuira) zasad pirydynowych z polarnych rozpuszczalników na węglu aktywnym.

	I_{H_2O}	I_{CH_3OH}	$I_{C_2H_5OH}$	$I_{C_3H_7OH}$	$I_{(CH_3)_2CO}$	I_{SiO_2}
pirydyna - 2-pikolina	1,323	2,16	2,21	1,30	1,62	1,50
pirydyna - 3-pikolina	1,313	1,80	1,74	1,16	1,57	1,51
pirydyna - 4-pikolina	1,131	2,08	2,05	1,22	1,61	1,77
2-pikolina - 3-pikolina	1,007	1,19	1,27	1,12	1,03	1,006
3-pikolina - 4-pikolina	1,165	1,15	1,17	1,05	1,02	1,18
2-pikolina - 4-pikolina	1,169	1,04	1,07	1,07	1,007	1,19
2-pikolina - 2,6-lutydyna	1,408	1,30	1,56	2,35	1,26	2,26
3-pikolina - 2,6-lutydyna	1,420	1,55	1,73	2,64	1,30	2,25
4-pikolina - 2,6-lutydyna	1,645	1,35	1,47	2,51	1,27	1,90
2,4,6-kolidyna - pirydyna	2,024	2,64	2,50	1,49	1,55	8,11
2,4,6-kolidyna - 2-pikolina	1,530	1,22	1,10	1,14	2,51	5,41
2,4,6-kolidyna - 2,6-lutydyna	1,086	1,06	1,23	2,05	3,17	2,39

Celem większej przejrzystości dane tabeli X rozpatrywane będą zaznaczonymi w niej grupami. W ten sposób uwidoczniony zostanie wpływ badanych rozpuszczalników na zmianę różnic zdolności adsorbowania się pomiędzy:

1. pirydyną a pikolinami,
2. pikolinami,
3. pikolinami a 2,6-lutydyną,
4. 2,4,6-kolidyną a innymi zasadami.

Podział na takie grupy ma praktyczne uzasadnienie, gdyż za wyjątkiem grupy czwartej obejmują one substancje występujące najczęściej razem w mieszaninie.

Zmiany różnic zdolności adsorbowania się zasad pirydynowych na węglu aktywnym rozważane będą w zależności od zastosowanych polarnych rozpuszczalników w kolejności ich uszeregowania podanej w tabeli VII. Jest to kolejność zmniejszającej się adsorpcji badanych zasad rozpuszczonych w tych rozpuszczalnikach. Jak wyżej wykazano, kolejność ta wiąże się dość ściśle ze zmniejszaniem się polarności użytych rozpuszczalników w szczególności ze zmniejszaniem się ich stałych dielektrycznych.

Różnice zdolności adsorbowania się (ilorazy stałych k) na węglu pomiędzy pirydyną a pikolinami z silnie polarnej wody ($\epsilon = 81,0$), są nieduże. Przechodząc do słabiej polarnych alkoholi alifatycznych selektywność adsorpcji tych zasad wzrasta przy metanolu i etanolu. Największe różnice w zdolnościach adsorbowania się osiąga się bądź to w czasie ich adsorpcji z metanolu ($\epsilon = 31,2$) (pirydyna — 3-pikolina i pirydyna — 4-pikolina) bądź też z etanolu ($\epsilon = 25,8$) (pirydyna — 2-pikolina). Przy jeszcze słabiej polarnym rozpuszczalniku tego samego szeregu homologicznego jakim jest *n*-propanol ($\epsilon = 22,2$) selektywność adsorpcji rozważanych zasad gwałtownie maleje. Otrzymuje się wtedy najmniejsze wartości ilorazów stałych k w stosunku do takich samych ilorazów otrzymanych przy wszystkich pozostałych rozpuszczalnikach. Adsorpcja z acetonu ($\epsilon = 21,5$) wykazuje znowu pewien wzrost różnic zdolności adsorbowania się na badanym adsorbencie pomiędzy zasadami omawianej grupy.

Bez względu na zastosowany rozpuszczalnik różnice zdolności adsorbowania się pomiędzy izomerycznymi pikolinami są nieznaczne.

Najmniejsza selektywność adsorpcji występuje w czasie adsorbowanie ich z acetonu a największa z etanolu (za wyjątkiem pary 2-pikolina — 4-pikolina).

Rodzaj zastosowanego rozpuszczalnika wpływa zupełnie inaczej na różnice zdolności adsorbowania się na węglu pomiędzy pikolinami a 2,6-lutydyną aniżeli pomiędzy pirydyną a pikolinami. W przypadku pikolin i lutydyny przechodząc od wody do metanolu obserwuje się zmniejszenie selektywności adsorpcji (2-pikolina—2,6-lutydyna i 4-pikolina — 2,6-lutydyna) lub tylko bardzo nieznaczny jej wzrost (3-pikolina — 2,6-lutydyna). Wzrost różnic zdolności adsorbowania się następuje właściwie dopiero w czasie adsorpcji omawianych zasad w etanolu. Wzrost ten jest jednak jeszcze nieznaczny i dopiero adsorpcja z n-propanolu wybitnie polepsza ich selektywność adsorpcji na węglu aktywnym osiągając największe wartości ilorazów stałych k w stosunku do pozostałych rozpuszczalników. Adsorpcja z acetonu wykazała najmniejsze różnice zdolności adsorbowania się na węglu aktywnym pomiędzy pikolinami a 2,6-lutydyną.

Maksimum selektywności adsorpcji pirydyny i 2,4,6-kolidyny otrzymuje się przy zastosowaniu metanolu jako rozpuszczalnika. Stosowanie rozpuszczalników o mniejszej polarności znacznie pogarsza tę selektywność.

Różnice zdolności adsorbowania się pomiędzy 2,4,6-kolidyną a 2-pikoliną zmieniają się ze zmianą użytego rozpuszczalnika podobnie jak pomiędzy 2,4,6-kolidyną a 2,6-lutydyną. Na początku, przechodząc od wody do metanolu względnie do etanolu, różnice te maleją, lecz już przy n-propanolu zaznacza się ich wzrost zaś w czasie adsorpcji omawianych zasad z acetonu osiągają one wartości maksymalne.

W wyżej podanej analizie wpływu stosowanego polarnego rozpuszczalnika na selektywność adsorpcji zasad pirydynowych na węglu aktywnym zwraca uwagę fakt pewnej prawidłowości. Otóż przy rozważaniu coraz wyższych homologów pirydyny maksimum ich selektywności adsorpcji otrzymuje się przy zastosowaniu coraz mniej polarnego rozpuszczalnika. Wykazuje to poniższe zestawienie. Podane są w nim omawiane grupy badanych zasad (ustalone na początku rozpatrywania danych tabeli X) oraz rozpuszczalniki, przy których osiąga się największe różnice zdolności adsorbowania się na węglu aktywnym pomiędzy zasadami podanych grup.

1. pirydyna — pikoliny	—	{ metanol (ε = 31,2) etanol (ε = 25,8)
2. pikoliny	—	etanol (ε = 25,8)
3. pikoliny — 2,6-lutydyna	—	n-propanol (ε = 22,2)
4. 2,4,6-kolidyna —	{	2-pikolina — aceton (ε = 21,5) 2,6-lutydyna

Wyłamują się spod tej prawidłowości zmiany różnic zdolności adsorbowania się pomiędzy 2,4,6-kolidyną a pirydyną. Odstępstwo to spowodowane jest najprawdopodobniej zbyt dużą różnicą w wielkości apolarnej części drobin obu zasad. Nieznaczne odchylenia wykazują także zmiany różnic zdolności adsorbowania się pomiędzy 2- i 4-pikoliną.

Otrzymane prawidłowe przesunięcia maksimum selektywności adsorpcji badanych zasad pirydynowych ze wzrostem ciężaru drobinowego w kierunku coraz słabiej polarnego rozpuszczalnika ma niewątpliwie związek ze zmianą stopnia solwatacji rozpuszczonych w nim drobin.

Porównując wartości ilorazów stałych k otrzymane dla adsorpcji zasad pirydynowych na węglu aktywnym z badanych rozpuszczalników z takimi samymi ilorazami otrzymanymi w czasie adsorpcji tych zasad z wody na silica gelu (patrz ostatnia kolumna tabeli X) widać, że w wielu przypadkach otrzymuje się lepsze wyniki. Zauważyć można jednak, że te dobre wyniki otrzymuje się przy danym rozpuszczalniku jedynie dla jednej z omawianych wyżej grup badanych zasad podczas gdy dla innych otrzymuje się selektywność dużo gorszą. Selektywność adsorpcji zasad pirydynowych z roztworów wodnych na silica gelu jest dobra dla wszystkich tych zasad oczywiście za wyjątkiem izomerycznych pikolin, dla których wyniki podane w tabeli X wykazują wartości ilorazów stałych k bardzo bliskie jedności bez względu na rozpuszczalnik i adsorbent.

Z analizy danych tabeli X oraz ze znalezionej prawidłowości podanej w powyższym zestawieniu można wnioskować, że dobrą selektywność adsorpcji na węglu aktywnym dla większości badanych zasad pirydynowych osiągnąć będzie można prawdopodobnie przy zastosowaniu rozpuszczalników mieszanych.

P I S M I E N N I C T W O

1. Waksmundzki A. — Ann. Univ. M. C. Skłodowska, Sec. AA, vol. III, 63, 1948.
2. Waksmundzki i Ościk J. — Ibid. vol. VI. 87, 1953; 109, 1951.
3. Ościk J. — Ibid., vol. VI., 127, 1951.
4. Schilow N. i Pewsner S. — Z. physik. Chem., 118,361, 1925.
Angelescu E. i Comanescu V. N. — Kolloid-Z., 44, 288, 1928; 50, 114, 1930.
Bartell F. E. i Scheffler G. H. — J. Am. Chem. Soc., 53, 2507, 1931.
Cassidy H. G. — Ibid., 62, 3073, 1940.
5. Tiselius A. — Arkiv Kem. Mineral. Geol., B. 14, No. 22, 1940; B. 14, No. 32, 1941; B 15, No. 6, 1941; Science, 94, 145, 1941.
6. Struszyński M. — Analiza jakościowa, t. II, str. 367, 1939.
7. Kamiński B. — Z. physik. Chem., 145, 48, 1920; 147, 288, 1930; Bull. Acad. Pol. A. 1934, 1935, 1948.
Rehbinder N. — Z. physik. Chem. 120, 163, 1927.
Illin B. — Phil. Mag., (6), 192, 1924; 50, 1, 144, 1925; Z. physik. Chem. 33, 435, 1925.
8. Heymann E. i Boye E. — Kolloid-Z., 63, 154, 1933.
9. Langmuir I. — J. Am. Chem. Soc., 39, 1848, 1917.
10. Lundelius E. F. — Kolloid-Z., 26, 145, 1920.
11. Hildebrand J. H. — Solubility of Non-electrolytes. 2nd. ed. Reihold, New York, 1936.
12. Sata N. i Kurano K. — Kolloid-Z., 49, 275, 1929; 65, 277, 1932.
13. Trappe W. — Biochem. Z., 305, 150, 1940.
14. Traube J. — Ann., 265, 27, 1891.
Freundlich H. — Z. physik. Chem., 57, 385, 1907.
Weigner G., Magasanik J. i Virtanen A. J. — Kolloid-Z., 28, 51, 1921.
Landt E. i Knop W. — Z. physik. Chem., A. 162, 331, 1932.
Claesson S. — Arkiv Kem. Mineral. Geol., A 23, No. 1, 1946.
15. Sata N. i Kurano, Kolloid-Z., 60, 137, 1932.

Р Е З Ю М Е

Применением метода фронтального анализа была исследована адсорбция пиридинных оснований на активном угле (*Carbopol 4 ff*) при употреблении нескольких полярных растворителей. На основании результатов этих исследований констатировано, что:

1. величина адсорбции пиридинных оснований на активном угле уменьшается с уменьшением величины диэлектрической постоянной употребляемого растворителя,
2. очередность в адсорбтивном ряду исследуемых пиридинных оснований различна при употреблении различных растворителей, а именно:

1. из воды

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

2. из алифатических спиртов

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

3. из ацетона

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

Был сделан анализ влияния употребляемых полярных растворителей на селективность адсорбции пиридинных оснований на активном угле. Мерой разниц адсорбируемостей были частные констант уравнений изотерм адсорбции (Лэнгмюра) избранных пар исследуемых оснований (таблица X). Было констатировано, что максимальные разницы адсорбируемостей между парами всё выше идущих гомологов пиридина получаются при употреблении всё менее полярного растворителя. Итак, максимальные разницы адсорбируемостей между:

1. пиридином и пиколинами получаются при метаноле ($\epsilon = 31,2$)
или этаноле ($\epsilon = 25,8$)
2. пиколинами при этаноле ($\epsilon = 25,8$)
3. пиколинами и 2,6-лютидином при н-пропаноле ($\epsilon = 22,2$)
4. 2,4,6-коллидином и 2-пиколином также
и 2,6-лютидином при ацетоне ($\epsilon = 21,5$)

SUMMARY

Applying the method of frontal analysis investigations were conducted on the adsorption of pyridine bases on active carbon (Carbopol 4 ff) from several polar solvents. On the ground of results of these investigations it was stated, that:

1. the extent of adsorption of pyridine bases on activated carbon diminishes as the value of the dielectric constant of the employed solvent decreases (table I and VII),
2. the successiveness of the investigated pyridine bases in the adsorptive series is various when using various solvents, namely:

1. from water

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

2. from aliphatic alcohols

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

3. from acetone

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

An analysis was made on the effect of the used polar solvents on the selectivity of adsorption of pyridine bases on activated carbon. As a measure of differences in adsorbability was used the quotients of constants k of equations of adsorption isotherms (Langmuir's) of selected pairs of the investigated bases (table X). It was stated, that maximal differences in adsorbability between pairs of ever higher pyridine homologues are obtained by using ever less polar solvents. And so maximal differences in adsorbability between.

- | | | | | |
|----------------------------------------|----|---|----------------|-----------------------|
| 1. pyridine and picolines are obtained | by | { | methanol | ($\epsilon = 31,2$) |
| | or | { | ethanol | ($\epsilon = 25,8$) |
| 2. picolines | by | | ethanol | ($\epsilon = 25,8$) |
| 3. picolines and 2,6-lutidine | by | | n-propanol | ($\epsilon = 22,2$) |
| 4. 2,4,6-collidine and | by | { | 2-picoline and | ($\epsilon = 21,5$) |
| | | | 2,6-lutidine | |

