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

Jarosław OŚCIK i Andrzej WAKSMUNDZKI

**O zagadnieniu selektywności adsorpcji w chromatografii
adsorpcyjnej**

**К вопросу по селективности адсорбций
в адсорбционной хроматографии**

**On the problem of adsorption selectivity
in adsorption chromatography**

Wstęp

Metoda chromatografii adsorpcyjnej daje jedynie wówczas dobre rezultaty w rozdzielaniu mieszanin substancji chemicznych gdy zastosuje się odpowiedni, dla rozdzielanej mieszaniny, układ adsorpcyjny czyli odpowiedni adsorbent i rozpuszczalnik. Dobór tego układu winien być taki aby selektywność rozdziału chromatograficznego była jak największa a więc aby rozdzielenie tej mieszaniny było możliwie najbardziej zupełne.

Minęło już pół wieku gdy M. Cwiet (1) zastosował po raz pierwszy zjawisko adsorpcji do rozdzielania mieszanin związków chemicznych, w dalszym ciągu jednak metoda chromatograficzna opiera się w przeważnej mierze na doświadczeniu. W czasie tych pięćdziesięciu lat nastąpił olbrzymi rozwój metody chromatograficznej i jej zastosowań. Przy pomocy tej metody uzyskano wiele cennych wyników. Teoria procesu adsorpcji uczyniła w tym okresie czasu znaczne postępy (2, 3) oraz wysunięto szereg teorii procesu chromatograficznego (4—8). Wydaje się jednak dziwnym fakt, że wyboru odpowiedniego układu adsorpcyjnego, przy zastosowaniu

którego uzyskać można dobrą selektywność rozdziału chromatograficznego dla danej mieszaniny, nie można przeprowadzić na podstawie jakichś ogólnych reguł czy praw w oparciu o szereg danych dotyczących własności adsorbenta i rozpuszczalnika. Świadczy to z jednej strony o bardzo skomplikowanym charakterze procesu chromatograficznego a z drugiej strony także o tym, że zagadnieniu temu poświęcono dotychczas, jak się wydaje, zbyt mało uwagi. W ostatnich latach A. Tiselius (9), H. Strain (10) i inni zwrócili uwagę, że na tym polu jest jeszcze wiele do zrobienia.

Przeglądając literaturę naukową dotyczącą metody chromatograficznej zaobserwować można przede wszystkim trzy główne kierunki jej rozwoju, a mianowicie:

1. Wzrost zastosowań metody chromatograficznej do rozdzielania różnego rodzaju substancji chemicznych tak organicznych jak i nieorganicznych.
2. Wzrost ilości metod chromatograficznych i ich rozwój oraz rozwój techniki śledzenia procesu chromatograficznego.
3. Rozwój teoretycznego ujęcia (głównie dynamiki) procesu chromatograficznego.

Pierwsze dwa kierunki bezpośrednio wnoszą niewiele do wyjaśnienia skomplikowanego charakteru metody chromatograficznej dając jedynie wielką ilość zupełnie nieuporządkowanych danych doświadczalnych.

Kierunek trzeci będący dużym wkładem w teorię chromatografii rozpatruje jednak tylko część czynników wpływających na powodzenie metody w rozdzielaniu danych substancji i do tego dość jednostronnie (dynamika procesu). Natura zaś procesu chromatograficznego jest o wiele bardziej złożona.

Niewiele tylko prac, jak na przykład Le Rosena i współpracowników (11), skierowanych jest na zagadnienie selektywności rozdziału chromatograficznego.

Jak już wspomnieliśmy wyżej proces chromatografii adsorpcyjnej ma bardzo skomplikowany charakter. Ta zawilość procesu spowodowana jest dużą ilością czynników, które mają większy lub mniejszy wpływ na wynik rozdziału chromatograficznego. Do czynników tych należą przede wszystkim:

- A) selektywność adsorpcji
- B) szereg czynników związanych z dynamiką procesu takich jak:
 - 1) szybkość ustalania się równowagi adsorpcyjnej i charakter przebiegu izoterm adsorpcji

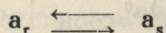
- 2) szybkość dyfuzji substancji adsorbowanych w danym ośrodku
- 3) stosunek stężeń składników rozdzielanej mieszaniny.

Niewątpliwie najważniejszym, decydującym czynnikiem warunkującym powodzenie w rozdzielaniu mieszanin metodą chromatografii adsorpcyjnej jest selektywność adsorpcji czyli zróżnicowanie w zdolnościach adsorbowania się ich składników w stosowanym układzie adsorpcyjnym. To decydujące znaczenie selektywności adsorpcji w procesie rozdzielania chromatograficznego powoduje, że należy możliwie dokładnie wyjaśnić to zagadnienie. Z powodu jednak dużej złożoności procesu adsorpcji jest ono do tej chwili bardzo słabo opracowane.

Celem niniejszej pracy jest próba systematycznego ujęcia zagadnienia selektywności adsorpcji w chromatografii adsorpcyjnej przez możliwie wszechstronne przeanalizowanie najważniejszych, wpływających na nią czynników.

1. Termodynamiczna charakterystyka powinowactwa adsorpcyjnego i selektywności adsorpcji

W procesie adsorpcyjnym mamy do czynienia z równowagą podziału adsorbowanej substancji



w której a_r = aktywność substancji w roztworze

a_s = aktywność substancji w warstwie powierzchniowej.

Stan energetyczny substancji w roztworze i warstwie powierzchniowej wyrazić można wielkością jej potencjału chemicznego. Wielkość tego potencjału w roztworze wyraża równanie

$$\mu = \mu^0 + RT \ln a_r$$

zaś w warstwie powierzchniowej

$$\mu_s = \mu_s^0 + RT \ln a_s$$

W równaniach tych μ^0 i μ_s^0 oznaczają wielkości potencjałów chemicznych substancji w roztworze i w warstwie powierzchniowej w warunkach standartowych.

W przypadku równowagi adsorpcyjnej

$$\mu = \mu_s$$

czyli

$$\mu^0 + RT \ln a_r = \mu_s^0 + RT \ln a_s$$

$$\Delta\mu^0 = \mu_s^0 - \mu^0 = RT \ln \frac{a_r}{a_s}$$

$\frac{a_s}{a_r} = k^{(s)}$ — stała równowagi adsorpcyjnej = stosunek podziału.

$$\Delta\mu^0 = - RT \ln k^{(s)} \quad (1)$$

Wielkość $\Delta\mu^0$ (wielkość energii potrzebnej do przeniesienia w warunkach standartowych 1 mola substancji z warstwy powierzchniowej do roztworu) można uważać jako miarę powinowactwa adsorpcyjnego czyli zdolności adsorbowania się danej substancji. Wartość tę można obliczyć w oparciu o rozważania termodynamiki adsorpcji z roztworów podane przez F u, H a n s e n a i B a r t e l l a (12). Obliczenia te wymagają jednak znajomości wielkości powierzchni adsorbenta a także długości adsorbowanej cząsteczki względnie wielkości jej przekroju poprzecznego.

Biorąc pod uwagę jedynie wielkość drobin adsorbowanej substancji można przyjąć w pierwszym przybliżeniu, że wartość $\Delta\mu^0$ posiada własność addytywną, czyli że np.

$$\Delta\mu^0 = p\Delta\mu_{-CH_3}^0 + q\Delta\mu_{-COOH}^0 + r\Delta\mu_{=CH_2}^0 + t\Delta\mu_{-NH_2}^0 + \dots$$

gdzie p, q, r i t oznaczają ilości poszczególnych grup w drobinie adsorbowanej substancji. Nie zgadza się to jednak z doświadczeniem, gdyż wynikałoby z tego niemożliwość rozdzielania chromatograficznego izomerów położeniowych.

Na proces adsorpcji oprócz wielkości adsorbowanych drobin wpływa też struktura, a więc rozmieszczenie przestrzenne atomów i grup wchodzących w ich skład. W zależności od budowy drobin zmienia się bowiem wzajemne oddziaływanie pomiędzy nimi a drobinami rozpuszczalnika i powierzchnią adsorbenta. Można więc napisać dokładniej

$$\Delta\mu^0 = p\Delta\mu_{-CH_3}^0 + q\Delta\mu_{-COOH}^0 + r\Delta\mu_{=CH_2}^0 + t\Delta\mu_{-NH_2}^0 + \dots + \Delta\mu_x^0$$

gdzie $\Delta\mu_x^0$ oznacza wartość powinowactwa adsorpcyjnego związanego z budową adsorbowanej drobin.

W przypadku jednoczesnej adsorpcji w danym układzie adsorpcyjnym dwóch substancji (A i B) wzajemne oddziaływanie powoduje, że ich powinowactwa adsorpcyjne (wielkości $\Delta\mu^0$) ulegną pewnej zmianie.

Oznaczając te zmienione powinowactwa przez $\Delta\mu_A^{0'}$ i $\Delta\mu_B^{0'}$ można przyjąć, że różnica $\Delta\mu_B^{0'} - \Delta\mu_A^{0'}$ będzie miarą ich selektywności adsorpcji

$$\Delta\mu_B^{0'} - \Delta\mu_A^{0'} = RT \ln \frac{k_A^{(s)'}}{k_B^{(s)'}} \quad (2)$$

Dla rozcieńczonych roztworów, z jakimi najczęściej mamy do czynienia w chromatografii, zmiany powinowactwa adsorpcyjnego obu substancji nie są duże. Adsorbowane są one wtedy z mieszaniny w stosunku równym ich zdolności adsorbowania się z roztworu zawierającego jedną substancję i dlatego można przyjąć z dobrym przybliżeniem za miarę selektywności adsorpcji różnicę $\Delta\mu_B^0 - \Delta\mu_A^0$, którą wyraża równanie.

$$\Delta\mu_B^0 - \Delta\mu_A^0 = RT \ln \frac{k_A^{(s)}}{k_B^{(s)}} \quad (2a)$$

2. Czynniki wpływające na wielkość powinowactwa adsorpcyjnego

Z powyższych rozważań wynika, że aby selektywność adsorpcji rozdzielanych substancji była duża muszą się one różnić znacznie swoimi powinowactwami adsorpcyjnymi w danym układzie adsorpcyjnym.

Wylania się więc zagadnienie od czego zależą te różnice w powinowactwie adsorpcyjnym danych substancji, jakie czynniki wpływają na jego wielkość i jak zmiana tych czynników wpływa na zmianę tego powinowactwa.

Powinowactwo adsorpcyjne danego związku chemicznego zależy od bardzo dużej liczby czynników i zdaje się, że z nieznajomości lub niedostatecznej znajomości wpływu tych czynników na zmianę powinowactwa adsorpcyjnego a co za tym idzie na zmianę selektywności adsorpcji, wynika wielka trudność w przewidywaniu a priori jaki układ adsorpcyjny może być najodpowiedniejszy dla rozdzielania chromatograficznego danej mieszaniny.

Aby dokładnie zaznajomić się z wpływem tej dużej liczby parametrów na powinowactwo adsorpcyjne dzielimy je na trzy rodzaje, a mianowicie:

- a) związane z naturą adsorbowanych cząsteczek
- b) związane z naturą adsorbenta
- c) związane z naturą rozpuszczalnika.

Rozpatrywanie oddzielnie wpływów tych trzech rodzajów czynników na powinowactwo adsorpcyjne jest jednak niecelowe gdyż wpływy te są ściśle ze sobą powiązane. Wymieniamy więc jedynie z osobna te trzy grupy zmiennych, których funkcją jest wielkość powinowactwa adsorpcyjnego. Wyjaśnienie ich oddziaływania rozpatrywane będzie łącznie dla odpowiednich rodzajów układów adsorpcyjnych.

Ze strony adsorbowanych cząsteczek głównymi czynnikami wpływającymi na wielkość ich powinowactwa adsorpcyjnego są:

- a) wielkość i struktura cząsteczek
- b) liczba i położenie podwójnych wiązań w cząsteczce
- c) liczba i położenie podstawników niepolarnych
- d) liczba i położenie grup polarnych i ich polarność
- e) w przypadku substancji o charakterze elektrolitów, ich stopień dysocjacji, budowa jonów i ich ładunek.

Wpływ adsorbenta na powinowactwo adsorpcyjne danej substancji zależy też od całego szeregu czynników takich jak np.:

- a) rodzaj i natura chemiczna adsorbenta
- b) sposób jego otrzymywania
- c) stopień wilgotności
- d) potraktowanie różnymi czynnikami.

Czynniki, od których zależy wpływ rodzaju rozpuszczalnika na powinowactwo adsorpcyjne, są takie same, jakie wymieniliśmy przy rozpatrywaniu wpływu natury adsorbowanej substancji (w tym przypadku oczywiście w odniesieniu do cząsteczek rozpuszczalnika). Te bowiem czynniki decydują:

- a) o wielkości sił międzycząsteczkowych pomiędzy drobinami substancji rozpuszczonej a drobinami rozpuszczalnika,
- b) o wielkości sił pomiędzy cząsteczkami rozpuszczalnika a powierzchnią adsorbenta — czyli po prostu o wielkości adsorpcji rozpuszczalnika.

Jak wspomnieliśmy wyżej, nie potrafimy jeszcze obecnie ocenić ilościowo ani wartości ani zasięgu sił wywołanych powyższymi czynnikami (wszystkich trzech grup) a działających pomiędzy cząsteczkami substancji adsorbowanej, cząsteczkami rozpuszczalnika oraz adsorbentem. Z tego powodu zagadnienie to można przeanalizować opierając się o pewne inne ściśle mierzalne wielkości.

Do rozpatrywania procesu adsorpcji podejść można także od strony wielkości sił elektrycznych związanych z budową cząsteczek adsorbenta, rozpuszczalnika i substancji adsorbowanej. Wielkość tych sił wiąże

się ściśle z większością wymienionych wyżej czynników i dlatego polarność adsorbenta, rozpuszczalnika i adsorbowanej substancji uważać można jako czynnik zasadniczy, decydujący o wielkości powinowactwa adsorpcyjnego. Upraszcza to znacznie zagadnienie, gdyż polarność substancji charakteryzują jedynie trzy wielkości, a mianowicie:

- a) moment dipolowy (μ)
- b) stała dielektryczna (ϵ)
- c) zdolność polaryzowania się (α)

Wielkości te mają też tę przewagę nad czynnikami podanymi wyżej, że ich wartości i oddziaływanie łatwiej mierzyć.

Pod względem własności polarnych (a więc też pod względem chemicznym) H a r k i n s i J u r a (13) podzielili stałe adsorbenty na dwie grupy:

- a) polarne, które oddziałują w równej mierze siłami elektrycznymi i siłami dyspersyjnymi (Londona),
- b) niepolarne, oddziałujące przede wszystkim siłami dyspersyjnymi.

Między tymi grupami adsorbentów nie ma jakiejś wyraźnej granicy. Można raczej mówić o bardziej lub mniej polarnych adsorbentach.

Opierając się na wielkości stałych dielektrycznych i momentów dipolowych dzielimy też rozpuszczalniki na polarne i niepolarne. Taki sam podział zastosować można również do substancji adsorbowanych.

Rebinder (14), Heymann i Boye (15), Syrkin i Poliakov (16), B. Kamieński (17), Trappe (18), Jacques i Mathieu (19) i wielu innych stwierdzili bezspornie, że z trzech wymienionych wyżej wielkości charakteryzujących polarność substancji stała dielektryczna adsorbenta, rozpuszczalnika i substancji adsorbowanej gra pierwszorzędną rolę w procesie adsorpcji. Moment dipolowy oraz zdolność polaryzacyjna w poszczególnych przypadkach mają też niewątpliwie duże znaczenie (12) lecz stwierdzono, że pomiędzy tymi czynnikami a wielkością adsorpcji nie ma stałych korelacji (20).

W oparciu o powyższe stwierdzenia przy rozpatrywaniu powinowactwa adsorpcyjnego oraz selektywności adsorpcji ważnymi wielkościami, na których będziemy się niejednokrotnie opierać, są następujące różnice stałych dielektrycznych

$$\Delta\epsilon_{r,a} = \epsilon_r - \epsilon_a$$

$$\Delta\epsilon_{s,r} = \epsilon_s - \epsilon_r$$

oraz niekiedy

$$\Delta\epsilon_{s,a} = \epsilon_s - \epsilon_a$$

w których

ϵ_a = stała dielektryczna adsorbenta

ϵ_r = stała dielektryczna rozpuszczalnika

ϵ_s = stała dielektryczna adsorptywu

3. Podział układów adsorpcyjnych

Przystępując do dokładniejszego analizowania zależności powinowactwa adsorpcyjnego substancji i ich selektywności adsorpcji od omówionych czynników należy wziąć pod uwagę jednocześnie ich oddziaływanie. Ogólnie rzecz biorąc powinowactwo adsorpcyjne oraz selektywność adsorpcji danych substancji związane jest ściśle z układem adsorpcyjnym i można je modyfikować dwoma sposobami:

- 1) przez zmianę rodzaju adsorbenta i jego aktywności,
- 2) przez zmianę rozpuszczalnika lub dodatek do niego substancji trzeciej (np. stosowanie rozpuszczalnika mieszanego).

Z powyższego wynika, że do rozpatrzenia zagadnienia selektywności adsorpcji rozdzielanych substancji należy odpowiednio podzielić układy adsorpcyjne. Klasyfikację taką przeprowadzić można dzieląc je następująco:

1. polarny adsorbent — polarny rozpuszczalnik
2. polarny adsorbent — niepolarny rozpuszczalnik
3. niepolarny adsorbent — polarny rozpuszczalnik
4. niepolarny adsorbent — niepolarny rozpuszczalnik.

Ponieważ podział adsorbentów i rozpuszczalników na polarne i niepolarne nie ma jakiejś ściśle oznaczonej granicy więc dla usunięcia ewentualnych niejasności przyjmujemy, że do adsorbentów polarnych zaliczać będziemy takie, których $\epsilon_a > 2$ zaś do polarnych rozpuszczalników takie, których $\epsilon_r > 4$ a wartość ich momentu dipolowego znacznie różni się od zera. Nie będziemy też dla uproszczenia wyróżniali czy adsorbent oraz rozpuszczalnik jest czystą substancją czy też mieszaniną.

4. Powinowactwo adsorpcyjne i selektywność adsorpcji w różnych układach adsorpcyjnych

Nim przejdziemy do rozpatrywania procesu adsorpcji w poszczególnych układach adsorpcyjnych podamy szereg ogólnych reguł opar-

tych na dotychczasowych badaniach adsorpcji i chromatografii adsorpcyjnej.

1. W oparciu o względną polarność składników układu chromatograficznego (to znaczy adsorbenta, rozpuszczalnika i adsorptywu) stwierdzono (21):
 - a) Im bardziej polarną jest adsorbowana substancja tym silniej adsorbuje się ona na polarnej powierzchni.
 - b) Polarna substancja adsorbuje się lepiej z rozpuszczalnika niepolarnego niż z polarnego.
 - c) Mniej polarna substancja jest silniej adsorbowana na niepolarnej powierzchni. Nie obserwuje się jednak w tym przypadku tak dużych różnic w wielkości adsorpcji ze zmianą polarności adsorbowanych substancji jak w przypadku polarnych adsorbentów.
 - d) Wielkość adsorpcji zmienia się najczęściej regularnie ze wzrostem wielkości drobin w szeregu homologicznym. Wiąże się to z faktem zmniejszania się względnej polarności drobin ze wzrostem ich łańcucha węglowego. Z tego powodu wielkość adsorpcji na niepolarnym adsorbencie najczęściej wzrasta dla coraz wyższych członków tego szeregu zaś wielkość adsorpcji na polarnym adsorbencie wzrasta najczęściej dla coraz niższych członów szeregu homologicznego (nie bierze się tu pod uwagę polarności rozpuszczalnika i jego wpływu na adsorbowane cząsteczki).
2. Powinowactwo adsorpcyjne rozdzielanych substancji nie powinno być zbyt duże ani zbyt małe.
 - a) W przypadku zbyt silnej adsorpcji wpływ czynników różnicujących powinowactwo adsorpcyjne jest nieznaczny w porównaniu z całkowitą adsorpcją.
 - b) W przypadku zbyt słabej adsorpcji wszystkie składniki mieszaniny są zbyt słabo zatrzymane przez adsorbent i nie mogą się rozdzielić.
 - c) Przy średniej wielkości adsorpcji czynniki wpływające na różnicowanie powinowactwa adsorpcyjnego mogą w znacznym stopniu zmienić jego wielkość.

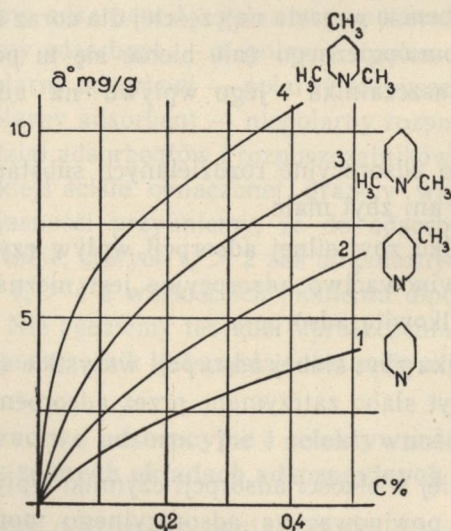
Układ adsorpcyjny polarny adsorbent — polarny rozpuszczalnik

Układ adsorpcyjny złożony z polarnego adsorbenta i polarnego rozpuszczalnika charakteryzuje się w pierwszym rzędzie znacznym powinowactwem drobin rozpuszczalnika do adsorbenta. Pokrycie powierzchni adsorbenta drobinami silnie adsorbującego się rozpuszczalnika powoduje, że adsorpcja w tym układzie jest przeważnie bardzo mała. Z tego powodu układ ten jest stosunkowo rzadko stosowany w chromatografii.

Rebinder (14) i Kamiński (17) stwierdzili, że w takim układzie adsorpcyjnym im większa jest wartość $\Delta\epsilon_{s,r}$ tym silniejsza jest adsorpcja danej substancji. Na wielkość adsorpcji danej substancji wpływa też wartość $\Delta\epsilon_{r,a}$, przy wzroście której jej powinowactwo adsorpcyjne wzrasta (19).

Dostateczną selektywność adsorpcji w omawianym układzie otrzymać można gdy:

- a) różnice w wartościach $\Delta\epsilon_{s,a}$, dla rozdzielanych substancji są dostatecznie duże.
- b) wielkość $\Delta\epsilon_{r,a}$ jest bardzo duża (np. silica gel — woda) a rozdzielane substancje mają jednakową grupę polarną a różną część niepolarną drobin.



Rys. 1. Izotermy adsorpcji zasad pirydynowych z roztworów wodnych na silica gelu wg. J. Ościka (22)

Potwierdzenie tej zasady można znaleźć w badaniach J. Ościka (22) oraz A. Waksmundzkiego i J. Ościka (23) nad chromatografią zasad pirydynowych a także w pracach J. R. Levi i F. Castelli (24), H. Wilanda i współpracowników (25) i J. Meadna i J. B. Koepfli (26), którzy rozdzielali chromatograficznie alkaloidy w układach: CaCO_3 — 90% etanol, Al_2O_3 — aceton i CaCO_3 — CHCl_3 + 2% etanolu.

Układy omawianego typu, w których polarny rozpuszczalnik ma stosunkowo niewielką wartość ϵ_r ($\Delta\epsilon_{r,a}$ bliska zeru) jak np. CHCl_3 , zbliżają się swymi własnościami do układów adsorpcyjnych omawianych poniżej.

Układ adsorpcyjny polarny adsorbent — niepolarny rozpuszczalnik

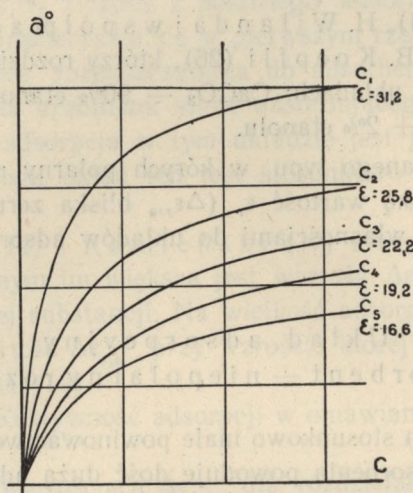
W układzie tym stosunkowo małe powinowactwo adsorpcyjne rozpuszczalnika do adsorbenta powoduje dość dużą adsorpcję substancji rozpuszczonej, tym większą im większa jest wartość różnicy $\Delta\epsilon_{s,r}$. Trzeba tu jeszcze podkreślić wpływ zdolności polaryzowania się drobin rozpuszczalnika i związanej z tym wielkości jego adsorpcji. Różnice powinowactwie adsorpcyjnym drobin rozpuszczalników niepolarnych do polarnego adsorbenta widać wyraźnie w przypadku węglowodorów parafinowych i aromatycznych (15).

Wartość bezwzględna różnicy $\Delta\epsilon_{r,a}$ w układzie adsorpcyjnym składającym się z polarnego adsorbenta i niepolarnego rozpuszczalnika poza nielicznymi wyjątkami jest przeważnie nieduża gdyż stała dielektryczna najczęściej stosowanych adsorbentów rzadko przekracza liczbę 15 (np. dość silnie polarny Al_2O_3 posiada stałą dielektryczną w granicach 11—13,5).

Ponieważ wartość $\Delta\epsilon_{r,a}$, w myśl naszego podziału adsorbentów i rozpuszczalników na polarne i niepolarne, może zmienić się w tym układzie adsorpcyjnym od niewielkich wartości dodatnich poprzez zero do wartości ujemnych łatwo jest w nim zmieniać powinowactwo adsorpcyjne rozdzielanych substancji a więc i ich selektywność adsorpcji. Z tego względu układ ten jest jednym z najczęściej stosowanych w chromatografii.

Jak w każdym układzie adsorpcyjnym tak i w tym na selektywność adsorpcji wpływa znacznie różnica stałych dielektrycznych adsorbowanych substancji $\Delta\epsilon_{AB} = \epsilon_A - \epsilon_B$. Typowym przykładem może

być chociażby adsorpcja alkoholi alifatycznych z benzenu na silica gelu badana przez F. E. Bartella i G. H. Schafflera (27).



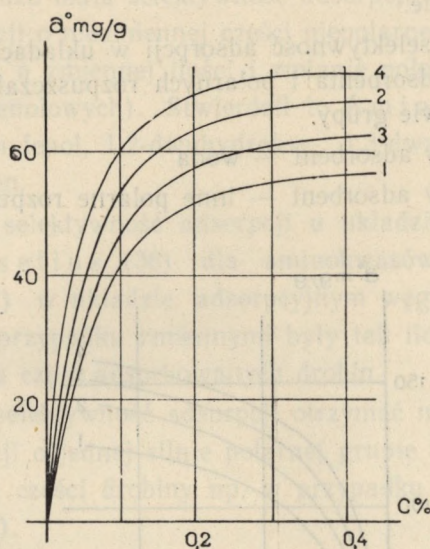
Rys. 2. Izotermy adsorpcji alkoholi alifatycznych z benzenu na silica gelu wg. Bartella i Schafflera (27).

Przy dokładniejszym rozpatrywaniu selektywności adsorpcji w omawianym układzie adsorpcyjnym rozróżnić można dwa przypadki:

1) Przy większej polarności adsorbenta (adsorbenty takie jak np. Al_2O_3 , silica gel, CaCO_3 , MgO — ujemna wartość $\Delta\epsilon_{r,sa}$) słabą selektywność adsorpcji otrzymuje się dla substancji o jednej silnie polarnej grupie (np. —COOH) i różnej wielkości części niepolarniej drobin (bardzo często obserwuje się w tym przypadku odwrócenie reguły Traubego (28)). Wpływ tej silnie polarnej grupy na powinowactwo adsorpcyjne dominuje nad innymi czynnikami i zmniejsza ich oddziaływanie. Przykładem tego jest adsorpcja wyższych kwasów tłuszczowych z nafty na Al_2O_3 badana przez Cassidy'ego (29) (identyczne izotermy adsorpcji) czy też w mniejszym stopniu (mniej polarna grupa —N=) adsorpcja zasad pirydynowych z eteru naftowego lub z czterochlorku węgla na silica gelu i krzemianie glinu (30).

Dobrą selektywność adsorpcji winno otrzymać się dla substancji o niezmienniej części niepolarniej drobin, a zmieniającej się ilości i jakości grup polarnych względnie też przy zmiennym ich położeniu. Wprowadzenie bowiem nowej względnie zmiana grupy polarnej lub jej

miejsca w drobinie zmienia przeważnie dość znacznie siły międzymolekularne między cząsteczkami rozpuszczalnika a cząsteczkami substancji rozpuszczonej a także wzajemne oddziaływanie między tymi ostatnimi a adsorbentem. Potwierdzają to badania Halftera (31)



Rys. 3. Izotermi adsorpcji zasad pirydynowych z eteru naftowego na silica gelu (30).

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

nad rozdziałem chromatograficznym 2,4- i 2,6-dwunitrobenzenu oraz trójnitrobenzenu. Także Karrer i Nilsson (32) w układzie CaCO_3 — benzen wykazali możliwość rozdzielania nitrofenoli (o- < m- < p-nitrofenol), zaś A. Waksmundzki i J. Ościk (33) stwierdzili to samo dla izomerycznych nitrotoluidyn w układzie Al_2O_3 — benzen lub heksan.

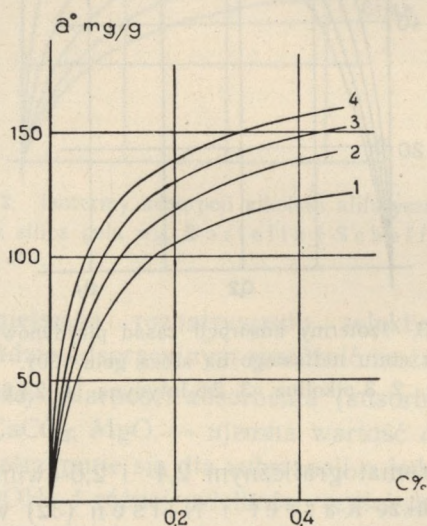
2 Przy małej polarności adsorbenta (SiO_2 , talk, celuloza — wartość $\Delta\epsilon_{r,a}$ bliska zeru) dobrą selektywność adsorpcji otrzymać można dla obu rodzajów substancji podanych w punkcie pierwszym jednak zbyt mała adsorpcja jest często przeszkodą w korzystaniu z takiego układu adsorpcyjnego. W tym przypadku odpowiednią modulację powinowactwa adsorpcyjnego rozdzielanych substancji przeprowadzić można często bardzo nieznacznym dodatkiem substancji trzecich.

Układ adsorpcyjny niepolarny adsorbent — polarny rozpuszczalnik

Wielkość adsorpcji rozdzielanych substancji w tym układzie jest przeważnie duża gdyż powinowactwo adsorpcyjne drobin rozpuszczalnika jest niewielkie.

Rozpatrując selektywność adsorpcji w układach składających się z niepolarnego adsorbenta i polarnych rozpuszczalników dobrze jest podzielić je na dwie grupy.

- a) niepolarny adsorbent — woda
- b) niepolarny adsorbent — inne polarne rozpuszczalniki.



Rys. 4. Izotermy adsorpcji zasad pirydynowych z roztworów wodnych na węglu aktywnym wg. A. Waksmundzkiego i J. Ościka (34).

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

Układy grupy pierwszej odznaczają się ogólnie biorąc bardzo silną adsorpcją rozdzielanych w nich substancji, z którą związana jest dość słaba jej selektywność. Słabą selektywność adsorpcji otrzymuje się więc dla substancji posiadających jedną nie zbyt silnie polarną grupę a różniące się częścią niepolarną drobin. Przykładem tego może być adsorpcja zasad pirydynowych z wody na węglu aktywnym badana przez A. Waksmundzkiego i J. Ościka (34).

Wielkość adsorpcji jest w tym przypadku tak duża że zmiany w wielkości niepolarniej części drobin mają stosunkowo niewielki wpływ na zmianę powinowactwa adsorpcyjnego członów szeregu homologicznego.

Brak lub bardzo mała selektywność adsorpcji występuje też przy adsorpcji substancji o niezmiennej części niepolarniej drobin (np. pierścień benzenowy) a zmiennej ilości i zmianie położenia słabo polarnych grup (np. fenolowych). Stwierdził to A m i o t (35) adsorbując z wody na węglu fenol, 1,2-dwuhydroksy-, 1,3-dwuhydroksy- i 1,3,5-tróhydroksybenzen.

Dostateczną selektywność adsorpcji u układzie węgiel — woda otrzymał A. T i s e l i u s (36) dla aminokwasów oraz W a c h t e l i C a s s i d y (37) w układzie adsorpcyjnym węgiel — woda + 5% acetonu. W tym przypadku zmiennymi były tak ilość grup polarnych jak też niepolarna część adsorbowanych drobin.

Dość dobrą selektywność adsorpcji otrzymać można w tym układzie dla substancji o jednej silnie polarnej grupie i zmiennej, niezbyt dużej niepolarniej części drobin np. w przypadku niższych kwasów alifatycznych (38).

W drugiej grupie omawianych układów adsorpcyjnych rozpuszczalnikami są przeważnie substancje znacznie słabiej polarne niż woda. W tym przypadku obserwuje się większe zróżnicowanie powinowactwa adsorpcyjnego przy zmianie wielkości niepolarniej części drobin jak też przy zmianie ilości, jakości i położenia grup polarnych. Na przykład w układzie węgiel — etanol S. C l a e s s o n (39) z powodzeniem przeprowadził analizę czołową wyższych kwasów alifatycznych, alkoholi i estrów.

Badania J. O ś c i k a (40) nad adsorpcją zasad pirydynowych na węglu z roztworów w alkoholach alifatycznych i acetonie wykazały, że w układach tych w miarę zmniejszenia się polarności (stałej dielektrycznej) rozpuszczalnika maksimum selektywności adsorpcji substancji (o takiej samej grupie polarnej a zmiennej części niepolarniej drobin) otrzymuje się dla coraz wyższych członów szeregu homologicznego. Prawidłowość tę potwierdzają, jak się zdaje, badania F l u m i a n i e g o i w s p ó ł p r a c o w n i k ó w (41) nad adsorpcją aldehydów alifatycznych na węglu z alkoholi alifatycznych.

Układ adsorpcyjny niepolarny adsorbent— niepolarny rozpuszczalnik

Wielkość powinowactwa adsorpcyjnego drobin niepolarnych rozpuszczalników do niepolarnego adsorbenta nie jest dokładnie określona. W tym przypadku najważniejszą rolę gra struktura niepolarnych rozpuszczalników gdyż polarność ich jest niewielka i prawie jednakowa.

Najczęściej stosowanymi rozpuszczalnikami niepolarnymi są: benzen, toluen, heksan, eter naftowy i czterochlorek węgla, zaś najczęściej stosowanym niepolarnym adsorbentem są niektóre węgle aktywne. Doświadczenie wykazuje o wiele silniejsze powinowactwo do węgla węglowodorów aromatycznych aniżeli alifatycznych. W związku z tym w zależności od użytego niepolarnego rozpuszczalnika dość znacznie zmieniać się może wielkość powinowactwa adsorpcyjnego rozdzielanych substancji.

W literaturze naukowej rzadko spotka się opis stosowania w chromatografii omawianego układu adsorpcyjnego. Badania J. Ościaka (42) wskazują jednak na to że i w tym układzie można uzyskać w niektórych przypadkach dość dobrą selektywność adsorpcji. Dotyczy to na przykład substancji o szkielecie heterocyklicznym posiadających zmienną ilość łańcuchów bocznych, a które adsorbują się na węglu z heksanu, eteru naftowego względnie benzenu.

5. Ilościowe ujęcie selektywności adsorpcji

Rozpatrując selektywność adsorpcji w powyżej omawianych układach adsorpcyjnych przeprowadzono jej ocenę jedynie jakościowo stwierdzając czy jest ona dobra w danym przypadku czy też nie.

Ilościowe obliczenie wielkości selektywności adsorpcji dla danej pary substancji przeprowadzić można przy pomocy równania (2b) wyprowadzonego na podstawie rozważań termodynamicznych. Obliczenia takie są jednak najczęściej niemożliwe z powodu braku potrzebnych danych doświadczalnych lub trudności ich wyznaczenia (np. wielkość powierzchni adsorbenta).

W badaniach nad rozdziałem chromatograficznym danej mieszaniny często istnieje potrzeba ilościowej oceny zróżnicowania w powinowactwach adsorpcyjnych rozdzielanych substancji w danym

układzie. Niemożliwość stosowania do obliczeń równania (2b) powoduje w takim przypadku potrzebę znalezienia innego odpowiedniego wyrażenia, które pozwoliłoby w prosty sposób ująć ilościowo selektywność adsorpcji. Wyrażenie takie ułatwiłoby znacznie właściwą ocenę i wybór odpowiedniego układu adsorpcyjnego do rozdzielania badanych substancji oraz dałoby możliwość dokładnego zbadania wpływu zmiany adsorbenta czy też rozpuszczalnika na zmianę ich selektywności adsorpcji. Badania takie doprowadzić mogą do bardziej ścisłego przedstawienia prawidłowości w procesie selektywnej adsorpcji a zatem i w selektywności rozdziału chromatograficznego.

Wyrażenie ujmujące ilościowo selektywność adsorpcji podał Claesson (39). W czasie swych badań nad adsorpcją z etanolu na węglu wyższych kwasów tłuszczowych, alkoholi i estrów znalazł on zależność

$$k = p \cdot q^n$$

w której k jest stałą izotermy adsorpcji Langmuira w następującej postaci

$$a^0 = \frac{k \cdot c}{1 + lc}$$

Dla danego szeregu homologicznego adsorbowanego w danym układzie adsorpcyjnym p i q są stałymi zaś n jest ilością atomów węgla w drobinie adsorbowanej substancji. Claesson wysunął sugestię, że można kalibrować węgle aktywne pod względem ich zdolności rozdzielczej przy pomocy stałych p i q . Mianowicie stała p wyraża wielkość adsorpcji na danym węglu zaś stała q jego zdolność rozdzielczą (dokładniej selektywność adsorpcji na tym węglu danych substancji z danego rozpuszczalnika).

Już badania Claessona a następnie badania nad adsorpcją zasad pirydynowych wykazały, że podane wyrażenie nie potwierdza się w przypadku połączeń o łańcuchu rozgałęzionym lub o nielańcuchowej budowie cząsteczek. Ogranicza to znacznie stosowalność tego prostego wyrażenia.

W czasie badań nad adsorpcją zasad pirydynowych J. Ościk (22, 40, 42) stwierdził że dobrym ilościowym wyrażeniem różnic w powinowactwie adsorpcyjnym, dogodnym dla badania i porównywania selektywności adsorpcji badanych substancji, jest wprowadzony przez A. Waksmundzkiego (43) iloraz stałych k równań izoterm adsorpcji Langmuira. Stała k tego równania nadaje się bardziej niż

stała l do wyrażania aktywności powierzchniowej badanego związku w danym układzie adsorpcyjnym gdyż łączy w sobie także wielkość jego maksymalnej adsorpcji ($k = a \cdot l$).

Tworząc ilorazy stałych k izoterm adsorpcji wybranej pary badanych substancji (dzieląc większą przez mniejszą) otrzymuje się wartości, na podstawie których scharakteryzować można ilościowo różnice w zdolnościach adsorbowania się danej pary substancji. Wartości znacznie przewyższające jedność otrzymuje się przy dużych różnicach adsorbowania się porównywalnych substancji. Ilościowe ujęcie selektywności adsorpcji danej pary substancji przedstawić więc można wzorem

$$I = \frac{k_n}{k_m}$$

w którym k_n jest stałą izoterm adsorpcji Langmuira substancji silniej adsorbowanej w danym układzie adsorpcyjnym, zaś k_m jest stałą izoterm adsorpcji mniej powierzchniowo aktywnej substancji.

Znaczna ilość danych wziętych z pomiarów adsorpcji zasad pirydynowych oraz innych substancji wskazuje na dużą użyteczność wielkości J w badaniu selektywności adsorpcji, w szczególności dla związków jednego szeregu homologicznego. Pewnym ograniczeniem stosowania tego wyrażenia jest to, że przebieg izoterm adsorpcji badanych związków odbiegać może od charakteru izoterm Langmuira. W bardzo wielu przypadkach różnice te nie są znaczne i pozwalają na stosowanie wartości J do oceny selektywności adsorpcji składników rozdzielanej mieszaniny z dobrym przybliżeniem

6. Omówienie wyników i wnioski

Zagadnienie selektywności rozdziału chromatograficznego staje się coraz bardziej aktualne ze względu na wielki rozwój tej metody w praktyce. W chromatografii adsorpcyjnej czynnikiem głównym, decydujący o pozytywnym wyniku rozdziału chromatograficznego jest selektywność adsorpcji.

Mimo wielkiej zawilóści procesu przeprowadzona wyżej analiza zagadnienia selektywności adsorpcji doprowadza do wniosku, że można w nim zauważyć pewne prawidłowości. Prawidłowości te znaleziono dzięki usystematyzowaniu wyników badań własnych i innych autorów.

Przez podany wyżej podział układów adsorpcyjnych zagadnienie selektywności adsorpcji, będące funkcją wielkiej liczby zmiennych, ulega znacznemu uproszczeniu. Przyjmując ten podział jako podstawę można wyciągnąć przybliżone wnioski dotyczące doboru odpowiedniego układu adsorpcyjnego dla uzyskania warunków dostatecznie selektywnej adsorpcji.

Już obecnie można wykazać istnienie pewnych reguł dotyczących selektywności adsorpcji rozdzielanych substancji. Należy przypuszczać, że dalsze badania nad adsorpcją, w wyodrębnionych w tej pracy układach, pozwolą na bliższe sprecyzowanie reguł dotyczących jej selektywności. Z tych względów wyników tej pracy nie można traktować jako ostatecznych, gdyż jest ona jedynie wstępem do dalszych badań nad rozpatrywanym zagadnieniem.

L I T E R A T U R A

1. M. Cwiet — Ber. deut. botan. Ges., 24, 216, 384, (1906).
2. H. Freundlich — Z. phys. Chem., 57, 385 (1907); 73, 385 (1910).
3. I. Langmuir — J. Am. Chem. Soc., 38, 2221 (1916); 40, 1361 (1918).
4. J. N. Wilson — J. Am. Chem. Soc., 62, 1585 (1940).
6. A. J. P. Martin i R. L. Synge — Biochem. J., 35, 1358 (1941).
6. J. Weiss — J. Chem. Soc., 297 (1943).
7. D. De Vault — J. Am. Chem. Soc., 65, 532 (1943).
8. E. Glückauf — Nature, 154, 831 (1945); 156, 205, 748 (1945); J. Chem. Soc. 1947, 1302.
9. A. Tiselius — „Discussions of the Faraday Society — Chromatographic analysis“ (General introduction) No. 7. 1949. London.
10. H. H. Strain — Frontiers in colloid chemistry. page II str. 29. 1950.
11. A. L. Le Rosen — J. Am. Chem. Soc., 64, 1905 (1942); 67, 1683 (1945); 69, 87 (1947); Anal. Chem., 19, 189 (1947).
A. L. LeRosen, P. H. Monghan, C. A. Rivet i E. D. Smith — Anal. Chem., 23, 730 (1951).
E. D. Smith i A. L. LeRosen — Anal. Chem., 23, 732 (1951).
A. L. Le Rosen, J. K. Carlton i P. B. Moseley — Anal. Chem. 25, 666 (1953).
P. B. Moseley, A. L. LeRosen i J. K. Carlton — Anal. Chem., 26, 1563 (1954).
12. Y. Fu, R. S. Hansen i F. E. Bartell — J. Phys. Colloid Chem., 52, 374 (1948); 53, 454 (1949).
13. W. D. Harkins i G. Jura — J. Am. Chem. Soc., 66, 919 (1944).
14. P. N. Rebinder — Z. phys. Chem., 116, 26 (1925).
15. E. Heymann i E. Boye — Z. phys. Chem., A 150, 219 (1930).

16. J. K. Syrkin i M. I. Poliakov — *Kolloid-Z.*, 55, 33 (1931).
 17. B. Kamiński — *Z. phys. Chem.*, 145, 48 (1920); 147, 280 (1930); *Bull. Acad. Pol.*, A. 1934, 1935, 1948; *Nature*, 134 (1934); *Rocz. Chem.*, 17, 497 (1937).
 18. W. Trappe — *Biochem. Z.*, 305, 150 (1940).
 19. J. Jacques i J. P. Mathieu — *Compt. rend.*, 221, 293 (1945).
 20. N. Sata i Kurano — *Kolloid-Z.*, 60, 137 (1932).
 21. H. G. Cassidy — *Adsorption and Chromatography*. 1951. New York.
 22. J. Ościk — *Ann. Univers. M. C. Skłodowska Sec. AA*, vol. VI. 127 (1951).
 23. A. Waksmundzki i J. Ościk — *Rocz. Chem.*, 28, 238 (1954).
 24. J. R. Levi i F. Castelli — *Gazz. Chim. Ital.*, 68, 459 (1938).
 25. H. Wiland i H. J. Pistor — *Ann.*, 536, 68 (1938).
H. Wiland, K. Bähr i B. Witkop — *Ann.*, 547, 156 (1941).
H. Wiland, H. J. Pistor i K. Bähr — *Ann.*, 547, 140 (1941).
 26. J. Mead i J. B. Koepfli — *J. Biol. Chem.*, 154, 507 (1944).
 27. F. E. Bartelli G. H. Schaffler — *J. Am. Chem. Soc.*, 53, 2507 (1931).
 28. I. Traube — *Ann.*, 265, 27 (1891).
 29. H. G. Cassaidy — *J. Am. Chem. Soc.*, 62, 3073 (1940).
 30. A. Waksmundzki i J. Ościk — niepublikowane.
 31. N. Halfter — *Chem. Zentr.*, 1944, I. 1158.
 32. P. Karrer i N. Nilsen — *Festschrift Zangger*, 2, 954 (1935).
 33. A. Waksmundzki i J. Ościk — niepublikowane.
 34. A. Waksmundzki i J. Ościk — *Ann. Univers. M. C. Skłodowska, Sec. AA*, vol. VI, 87 (1951).
 35. R. Amiot — *Compt. rend.*, 208, 1575 (1939).
 36. A. Tiselius — *Science*, 94, 145 (1941).
 37. J. L. Wachtel i H. G. Cassidy, *J. Am. Chem. Soc.*, 65, 665 (1943).
 38. H. Freundlich — *Kappilarchemie* (1930).
 39. S. Claesson — *Arkiv Kem. Mineral. Geol.*, 23 A, 1, (1946).
 40. J. Ościk — *Ann. Univers. M. C. Skłodowska, Sec. AA*, vol. VII. 1 (1952).
 41. G. Flumiani i J. Corubolo — *Rad. jugoslav. Akad.*, 241, 251 (1931)
G. Flumiani i M. Engelsrath — *ibidem*, 249, 15 (1938).
G. Flumiani i J. Ruzdic — *ibidem*, 261, 23 (1938).
 42. J. Ościk — *Ann. Univers. M. C. Skłodowska, Sec. AA*, vol. VII. 21 (1952).
 43. A. Waksmundzki — *ibidem*, vol. II. 63 (1948).
-

РЕЗЮМЕ

Авторами в настоящей работе сделана попытка систематически подойти к вопросу селективности адсорбции при применении адсорбционной хроматографии.

1. Опираясь на работы Фу, Ганзена и Бартелла (12) авторы определили термодинамическое адсорбционное сродство, принимая для обозначения его величины разницу стандартных химических потенциалов адсорбированного вещества в поверхностном слое и в растворе

$$\Delta \mu^{\circ} = \mu_s^{\circ} - \mu_r^{\circ} = RT \ln \frac{a_r}{a_s}$$

причем μ_s° и μ_r° — стандартные термодинамические потенциалы веществ в поверхностном слое и в растворе, a_s и a_r — активности веществ в поверхностном слое и в растворе. В случае одновременной адсорбции из раствора (разбавленного) нескольких веществ величиной выражающей селективность адсорбции данной пары веществ (А и В), может быть разница, выраженная уравнением

$$\Delta \mu_B^{\circ} - \Delta \mu_A^{\circ} = RT \ln \frac{k_A^{(s)}}{k_B^{(s)}}$$

$$\text{в котором } k_A^{(s)} = \frac{(a_s)_A}{(a_r)_A} \quad \text{и} \quad k_B^{(s)} = \frac{(a_s)_B}{(a_r)_B}$$

2. Приведены самые важные факторы, оказывающие влияние на величину адсорбционного сродства, а также одновременность их воздействия. Основным фактором, связывающим воздействие большого количества представленных параметров несомненно является полярность адсорбента, растворителя и растворенного вещества, определяемая тремя элементами: дипольным моментом, диэлектрической постоянной и поляризуемостью. Опираясь на исследования многих авторов (14—19) установлено, что корреляция существует всегда лишь между величиной адсорбции и диэлектрической постоянной элементов хроматографической системы.

3. Адсорбционное сродство, следовательно и селективность адсорбции разделяемых веществ зависит от данной адсорбционной системы (т. е. одновременно и от адсорбента, и от растворителя). Для более точного проанализирования вопроса селективности, а также для его упрощения, авторами были подразделены адсорбционные системы на основании полярности их элементов на нижеследующие:

1. полярный адсорбент—полярный растворитель,
2. полярный адсорбент—неполярный растворитель,
3. неполярный адсорбент—полярный растворитель,
4. неполярный адсорбент—неполярный растворитель, (полярный адсорбент, если $\varepsilon_a > 2$, полярный растворитель, если $\varepsilon_r > 4$ а величина дипольного момента значительно больше нуля).

5. Приведен ряд общих закономерностей, относящихся к процессу адсорбции, на основании произведенных до сих пор исследований, а также проанализирована селективность адсорбции в отдельных видах адсорбционных систем.

А. Адсорбционная система: полярный адсорбент — полярный растворитель.

Удовлетворительная селективность получается, если:

а) разницы в величинах $\Delta \varepsilon_{s,r}$ для разделяемых веществ достаточно велики,

б) величина $\Delta \varepsilon_{r,a}$ очень большая, а разделяемые вещества обладают одинаковой полярной группой, но отличаются неполярной частью молекулы.

В. Адсорбционная система: полярный адсорбент — неполярный растворитель.

Хорошая селективность адсорбции при большой полярности адсорбента должна получиться для веществ с неизменной неполярной частью молекул но с изменяющимся количеством полярных групп или переменной их расположения.

Малая селективность адсорбции получается для веществ с одной сильно полярной группой и разной величины неполярной частью молекул.

С. Адсорбционная система: неполярный адсорбент — полярный растворитель.

Если в этой системе растворителем является вода, то достаточную селективность адсорбции можно получить, когда непостоянными являются как количество полярных групп, так

и неполярная часть адсорбируемых молекул, а также когда разделяемые вещества обладают одной сильно полярной группой, а непостоянными и небольшими неполярными частями молекул.

Когда растворителем не является вода, тогда наблюдается гораздо большую дифференциацию адсорбционного средства с изменением величины неполярных части молекул, а также с изменением количества, качества и расположения полярных групп.

Д. Адсорбционная система: неполярный адсорбент — неполярный растворитель.

С этой системой редко встречаемся в хроматографической практике, однако на основании исследований авторов настоящей работы, можно получить в некоторых случаях хорошие результаты (напр. при разделении пиридиновых оснований) (42).

5. Представлена количественная оценка селективности адсорбции для исследуемой пары адсорбируемых веществ путем использования для этой цели частного постоянных „ k ” уравнений изотерм адсорбции Лэнгмюра

$$J = \frac{k_n}{k_m}$$

причем k_n — постоянная изотермы адсорбции Лэнгмюра вещества интенсивнее адсорбируемого в данной адсорбционной системе, k_m — постоянная изотермы адсорбции вещества, характеризующегося меньшим адсорбционным средством в данной системе.

Указанное выше выражение особенно выгодно при определении селективности адсорбции соединений одного гомологического ряда в разных адсорбционных системах.

SUMMARY

The authors conducted tentative studies on systematic presentation of the problem of adsorption selectivity in adsorption chromatography.

1. On the basis of Fu, Hansen and Bartell, s (12) investigations the adsorption affinity has been thermodynamically characterized and its measure has been determined as the difference of standard chemical potentials of the adsorbed substance in the surface layer and in the solution.

$$\Delta\mu^0 = \mu_s^0 - \mu^0 = RT \ln \frac{a_r}{a_s}$$

μ_s^0 and μ^0 — standard chemical potentials of a substance in the surface layer and in the solution.

a_s and a_r — activity of a substance in the surface layer and in the solution.

In case of a simultaneous adsorption from a solution (diluted) of several substances the measure of the adsorption selectivity of a given pair of substances (A and B) can be expressed in the following equation

$$\Delta\mu_B^0 - \Delta\mu_A^0 = RT \ln \frac{k_A^{(s)}}{k_B^{(s)}}$$

in which

$$k_A^{(s)} = \frac{(a_s)_A}{(a_r)_A} \quad \text{and} \quad k_B^{(s)} = \frac{(a_s)_B}{(a_r)_B}$$

2. The most important agents which have an effect on the magnitude of the adsorption affinity are given and their simultaneous action has been stressed. The polarity of the adsorbent, solvent and solutes belongs undoubtedly to the basic factors which binds the action of the given parameters. The polarity is determined by three factors: the dipole moment, the dielectric constant and the polarizability. In accordance with studies of numerous authors (14—19) it has been found that

constant correlations exist only between the extent of adsorption and the dielectric constant of the constituents of the chromatographic system.

3. The adsorption affinity and therefore also the adsorption selectivity of substances to be separated depend on the given adsorption system (therefore simultaneously on the adsorbent and on the solvent). For a more precise analysis of the problem of selectivity and to simplify it the adsorption systems have been arranged into groups depending on the polarity of their constituents.

1. polar adsorbent — polar solvent
2. polar adsorbent — non-polar solvent
3. non-polar adsorbent — polar solvent
4. non-polar adsorbent — non-polar solvent.

(a polar adsorbent when $\epsilon_a > 2$; a polar solvent when $\epsilon_r > 4$ and the value of the dipole moment differs considerably from zero).

4. A number of general rules based on the present reports (21), concerning the process of adsorption are discussed and the adsorption selectivity in the separate groups of adsorption systems is analyzed.

A) Adsorption system: polar adsorbent and polar solvent

Adequate selectivity of adsorption is obtained, if:

- a) differences of values $\Delta\epsilon_{s,r}$ for substances to be separated are sufficiently large,
- b) the value $\Delta\epsilon_{r,a}$ is very high, the substances to be separated have the same polar group and differ only by the non-polar part of the molecule.

B) Adsorption system: polar adsorbent and non-polar solvent

Good adsorption selectivity should be obtained in case of a high polarity of the adsorbent for substances of an unchanging non-polar part of molecules and variable quantity and quality of polar groups, or a change of their position.

Small adsorption selectivity — for substances with one strong polar group and a non-polar part of molecules of various size.

C) Adsorption system: non-polar adsorbent
and polar solvent

If water is in this system the solvent an adequate adsorption selectivity can be obtained when variables are both the number of polar groups and the non-polar part of adsorbed molecules, as well as also in cases, when substances to be separated have one highly polar group and variable and not large non-polar parts of molecules.

If water is not the solvent then a greater differentiation of the adsorption affinity can be observed, when changing the size of the non-polar part of molecules, as also when the change concerns the quantity, quality and position of polar groups.

D) Adsorption system: non-polar adsorbent
and non-polar solvent.

This system is in the chromatographic system not often found, but it is possible, as the studies of the authors of the present paper proved, to obtain also in it in some cases good results (e.g. in the separation of pyridine bases) (42).

5. A quantitative presentation of the adsorption selectivity for an examined pair of substances to be adsorbed is given and to this purpose is introduced a quotient of constants k in equations of Langmuir's adsorption isotherms

$$l = \frac{k_n}{k_m}$$

k_n — constant of Langmuir's adsorption isotherm of a substance strongly adsorbed in a given adsorption system,

k_m — constant of adsorption isotherm of a substance of a smaller adsorption affinity in this system.

This expression is particularly convenient in studies on the adsorption selectivity of compounds of one homologous series in various adsorption systems.