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

J a r o s ł a w O Ś C I K

Badania nad warunkami rozdzielenia chromatograficznego pirydyny i jej metylopo pochodnych

Część III. Wpływ apolarnych rozpuszczalników na wielkość i selektywność adsorpcji zasad pirydynowych na węglu aktywnym

Исследования условий хроматографического разделения пиридина и его метилопроизводных

Часть III. Влияние аполлярных растворителей на величину и селективность адсорбции пиридинных оснований на активном угле

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

Part III. Effect of apolar solvents on the extent and selectivity of adsorption of pyridine bases on activated carbon

Na podstawie przeprowadzonych dotychczas badań (1—2) stwierdzono, że na adsorpcję zasad pirydynowych na węglu aktywnym duży wpływ wywiera rodzaj stosowanego polarnego rozpuszczalnika. Wpływ ten dotyczy tak wielkości i selektywności adsorpcji jak też kolejności badanych zasad w szeregu adsorpcyjnym. Badania te wykazały, że wielkość adsorpcji tych zasad na węglu wiąże się ściśle z polarnością użytego rozpuszczalnika i maleje ze zmniejszaniem się jego stałej dielektrycznej. Powyższa zależność uwarunkowana jest wpływem polarności rozpuszczalnika na jego adsorpcję na danym adsorbencie i na stopień solwatacji drobiny adsorbowanych z niego substancji (3). Solwatacja adsorbowanych drobiny jest też jednym z głównych czynników warunkujących otrzymaną kolejność uszeregowania badanych zasad pirydynowych według ich zdolności adsorpcyjnych na węglu aktywnym.

Selektywność adsorpcji zasad pirydynowych na węglu aktywnym zmienia się znacznie ze zmianą polarnego rozpuszczalnika. Analiza tych zmian wykazała, że maksymalne różnice zdolności adsorbowania się na tym adsorbencie pomiędzy parami coraz wyższych homologów pirydyny otrzymuje się przy użyciu coraz mniej polarnych rozpuszczalników.

Otrzymane wyniki badań nad wielkością i selektywnością adsorpcji zasad pirydynowych na węglu aktywnym z rozpuszczalników polarnych należało rozszerzyć podobnymi badaniami z rozpuszczalników apolarnych. Te właśnie badania są tematem niniejszej pracy.

Część doświadczalna

Adsorbent, rozpuszczalniki i zasady

Podobnie jak w poprzednich pracach (1—2) jako adsorbenta użyto węgiel aktywny Carbopol 4 ff (Racibórz), który dokładnie przemyto wodą destylowaną i alkoholem etylowym a następnie wysuszono w 110°C.

Zastosowane rozpuszczalniki podaje tabela I zawierająca także niektóre ich stałe fizyczne (4). Oprócz eteru naftowego (Merck) i mieszaniny izomerycznej ksylenów (Biddle Sawyer, London) były one pochodzenia krajowego (Gliwice). Wszystkie te rozpuszczalniki były o stopniu czystości ch. cz.

Tabela I.

rozpuszczalnik	t_w	ϵ	$\mu \cdot 10^{18}$
eter naftowy	30-60	1,88	0,0
benzyna lekka	85-105	2,0-2,2	0,0
benzen	80,08	2,3	0,08
toluen	110,6	2,3	0,40
ksylen (miesz. izomer.)	139,6	ok. 2,4	0,36-0,52

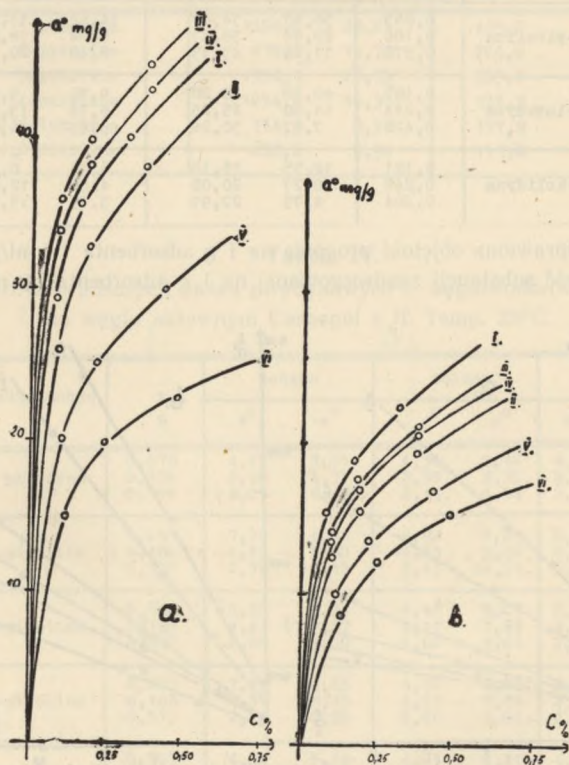
Z tabeli widać, że do pomiarów użyto apolarnych rozpuszczalników należących do dwóch szeregów homologicznych — węglowodorów parafinowych (frakcje ropy naftowej) i węglowodorów aromatycznych. Zastosowanie rozpuszczalników o tak odmiennym charakterze pozwoli na szersze ujęcie badanego zagadnienia.

Do badań użyto te same co w poprzednich pracach (1—2) zasady pirydynowe przy czym roztwory ich o żądanym stężeniu nastawiano wagowo.

Metoda pomiarów

Badanie adsorpcji przeprowadzano metodą analizy czołowej w sposób opisany dokładnie w poprzedniej pracy (2). Dzięki zachowaniu w pomiarach ściśle tych samych warunków można będzie otrzymane wyniki porównywać z wynikami otrzymanymi w czasie badań adsorpcji zasad pirydynowych na węglu aktywnym z rozpuszczalników polarnych.

Wyniki pomiarów



Wykres 1.

Izoterm adsorpcji zasad pirydynowych na węglu aktywnym Carbolpol 4 ff.

a) z eteru naftowego, b) z benzyny lekkiej

I. pirydyna

III. 3-pikolina

V. 2,6-lutydyna

II. 2-pikolina

IV. 4-pikolina

VI. 2,4,6-kolidyna

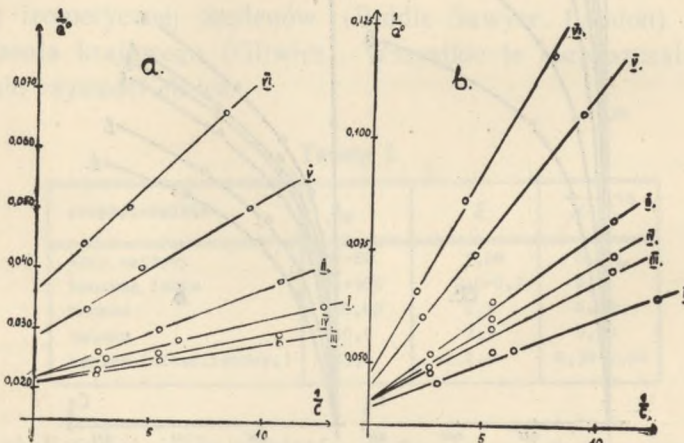
Tabela II.

Wyniki pomiarów adsorpcji zasad pirydynowych z węglowodorów parafinowych (frakcji ropy naftowej) na węglu aktywnym Carbopol 4 ff. Temp. 23°C.

Substancja	c %	eter naftowy		benzyna lekka	
		v°	a°	v°	a°
pirydyna	0,079	37,05	29,27	19,51	15,41
	0,158	22,35	35,31	11,92	18,84
	0,316	12,74	40,25	7,04	22,23
2-pikolina	0,093	28,17	26,20	13,10	12,18
	0,186	17,74	33,00	8,40	15,62
	0,372	10,27	38,21	5,15	19,22
3-pikolina	0,093	38,03	36,03	15,16	14,10
	0,186	21,56	40,11	9,40	17,49
	0,372	12,06	44,88	5,66	21,05
4-pikolina	0,093	36,57	34,01	14,52	13,50
	0,186	20,66	38,43	9,04	16,81
	0,372	11,68	43,45	5,48	20,38
2,6-lutydyna	0,107	18,88	20,20	9,30	9,95
	0,214	11,80	25,25	6,35	13,60
	0,428	7,07	30,26	3,93	16,83
2,4,6-kolidyna	0,121	12,55	15,18	6,92	8,45
	0,242	8,27	20,02	4,96	12,01
	0,484	4,75	22,99	3,15	15,24

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

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



Wykres 2.

Przebieg zależności $\frac{1}{a^\circ}$ od $\frac{1}{c}$ dla izoterm adsorpcji zasad pirydynowych na węglu aktywnym Carbopol 4 ff: a) z eteru naftowego i b) benzyny lekkiej.

I. pirydyna

III. 3-pikolina

V. 2,6-lutydyna

II. 2-pikolina

IV. 4-pikolina

VI. 2,4,6-kolidyna

Na podstawie prostoliniowego przebiegu zależności $\frac{1}{a^0}$ od $\frac{1}{c}$ (wykres 2) obliczono wartości stałych k i l równań izoterm adsorpcji dla badanych zasad pirydynowych adsorbowanych z węglowodorów parafinowych na węglu aktywnym. Wartości te przedstawia tabela III.

Tabela III.

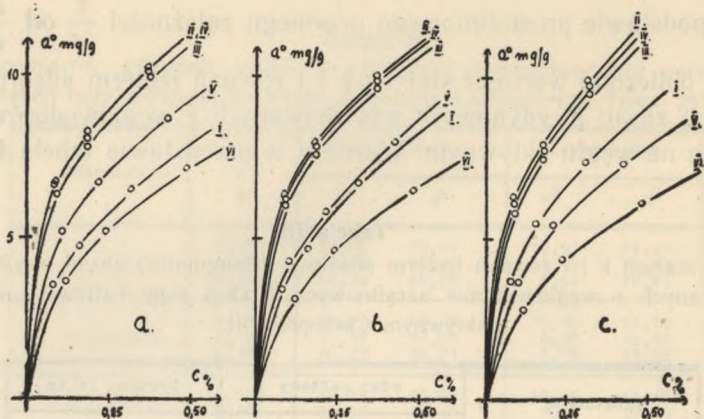
Wartości stałych k i l równań izoterm adsorpcji (Langmuira) zasad pirydynowych adsorbowanych z węglowodorów parafinowych (frakcji ropy naftowej) na węglu aktywnym Carbol 4 ff.

substancja	eter naftowy		benzyna lekka	
	k	l	k	l
pirydyna	1056,0	23,24	483,0	18,84
2-pikolina	672,2	14,79	266,0	11,33
3-pikolina	1334,3	27,35	355,2	14,17
4-pikolina	1254,6	26,33	335,3	14,62
2,6-lutydyna	334,3	8,26	157,9	7,18
2,4,6-kolidyna	258,2	8,96	119,6	5,79

Tabela IV.

Wyniki pomiarów w adsorpcji zasad pirydynowych z węglowodorów aromatycznych na węglu aktywnym Carbol 4 ff. Temp. 23°C.

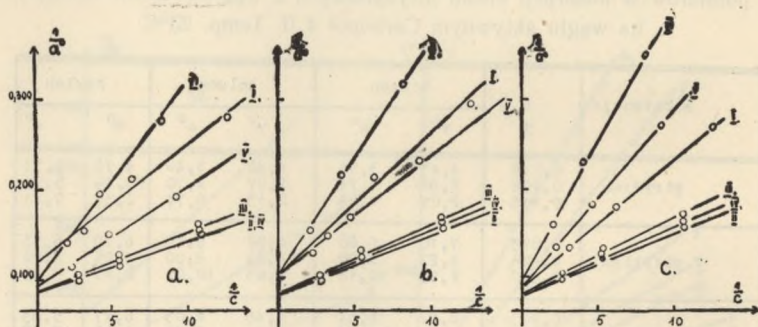
substancja	c %	benzen		toluen		ksylen	
		v ⁰	a ⁰	v ⁰	a ⁰	v ⁰	a ⁰
pirydyna	0,079	4,43	3,51	4,30	3,40	4,73	3,74
	0,158	2,98	4,71	2,97	4,70	3,49	5,52
	0,315	2,05	6,49	2,13	6,74	2,36	7,41
2-pikolina	0,093	7,10	6,63	6,82	6,29	6,79	6,33
	0,186	4,23	8,00	4,23	8,00	4,25	8,00
	0,372	2,73	10,15	2,63	10,01	2,67	9,93
3-pikolina	0,093	6,82	6,34	6,48	6,03	6,27	5,83
	0,186	4,41	7,87	4,11	7,65	4,02	7,48
	0,372	2,69	10,00	2,60	9,67	2,56	9,54
4-pikolina	0,093	7,15	6,65	6,70	6,23	6,64	6,18
	0,186	4,37	8,13	4,27	7,94	4,17	7,75
	0,372	2,74	10,20	2,66	9,88	2,63	9,79
2,6-lutydyna	0,107	4,84	5,18	4,03	4,31	3,44	3,68
	0,214	3,13	6,70	2,74	5,66	2,57	5,50
	0,428	2,03	8,68	1,80	7,70	1,72	7,35
2,4,6-kolidyna	0,121	2,98	3,61	2,60	3,15	2,36	2,86
	0,242	2,13	5,15	1,93	4,66	1,81	4,37
	0,484	1,48	7,16	1,35	6,51	1,27	6,16



Wykres 3.

Izoterm adsorpcji zasad pirydynowych z węglowodorów aromatycznych na węglu aktywnym Carbopol 4 ff: a) z benzenu, b) z toluenu, c) z ksylenu (miesz. izom.)

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



Wykres 4.

Przebieg zależności $\frac{1}{a^{\circ}}$ od $\frac{1}{c}$ dla izoterm adsorpcji zasad

pirydynowych na węglu aktywnym Carbopol 4 ff:

a) z benzenu, b) z toluenu, c) z ksylenu (miesz. izom.)

- | | | |
|----------------|-----------------|--------------------|
| 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 węglowodorów aromatycznych na węglu aktywnym Carbolpol 4 ff.

substancja	benzen		toluen		ksylen	
	k	l	k	l	k	l
pirydyna	71,3	8,10	71,6	8,25	73,6	6,91
2-pikolina	150,5	12,45	134,1	10,89	135,7	11,24
3-pikolina	135,4	11,84	125,6	10,51	120,3	9,77
4-pikolina	152,5	12,64	133,4	10,98	132,3	11,06
2,6-lutydyna	89,2	8,15	73,2	7,55	51,5	4,50
2,4,6-kolidyna	44,4	4,14	33,6	3,02	32,1	3,00

Omówienie wyników

Wielkość adsorpcji

Wpływ apolarnych rozpuszczalników na wielkość adsorpcji zasad pirydynowych na węglu aktywnym przedstawia tabela VI. Zawiera ona badane rozpuszczalniki uszeregowane według zmniejszającej się adsorpcji rozpuszczonych w nich badanych zasad. Podano w niej także sumy wartości a° (w mg/g) przy koncentracji roztworu 0,350% (odczytane z otrzymanych izoterm adsorpcji) dla wszystkich sześciu zasad adsorbowanych z danego rozpuszczalnika.

Tabela VI.

Rozpuszczalnik		Σa°
eter naftowy	30—60°C	216,4
benzyna lekka	85—105°C	111,8
benzen		50,8
toluen		49,7
ksylen (miesz. izomer.)		48,7

Na podstawie otrzymanego szeregu widać, że:

1. wielkość adsorpcji zasad pirydynowych na węglu aktywnym jest dużo większa z węglowodorów parafinowych (frakcji ropy naftowej) aniżeli z węglowodorów aromatycznych;

2. wielkość adsorpcji zasad pirydynowych z węglowodorów szeregu aromatycznego zmienia się bardzo nieznacznie. Σa° ze wzrostem ciężaru drobinowego nieznacznie maleje.

Badane układy adsorpcyjne różnią się swym charakterem od badanych w poprzedniej pracy (2), w której stosowano silnie polarne rozpuszczalniki. Obecnie charakteryzują się one bowiem tak apolarnym adsorbentem jak też apolarnością (lub bardzo słabą polarnością) stosowanych rozpuszczalników. W tych warunkach niewielki jest wpływ bardzo nieznacznych różnic polarności rozpuszczalników (ich stałe dielektryczne mało różnią się od siebie) na zmianę wielkości adsorpcji na węglu aktywnym rozpuszczonych w nich badanych substancji.

Pomimo braku wyraźnych różnic w polarnym charakterze stosowanych rozpuszczalników wyniki podane w tabeli VI wykazują duże różnice w wielkości adsorpcji zasad pirydynowych na węglu aktywnym w czasie adsorbowania ich z węglowodorów parafinowych (frakcji ropy naftowej) i z węglowodorów aromatycznych. Odpowiedź na to zjawisko dają już częściowo badania Heymana i Boye'a (5), którzy stwierdzili znacznie silniejszą adsorpcję na węglu węglowodorów aromatycznych (benzenu) od adsorpcji węglowodorów parafinowych (heksanu).

Drugim czynnikiem, oprócz różnic w wielkości adsorpcji użytych rozpuszczalników, grającym pewną rolę w powyższym zróżnicowaniu wielkości adsorpcji badanych zasad na węglu jest niewątpliwie silniejsza solwatacja ich drobin rozpuszczonych w węglowodorach aromatycznych. Przewidywać to można na podstawie pewnego podobieństwa w cyklicznej strukturze drobin badanych zasad do także cyklicznej struktury drobin rozpuszczalnika.

Powyższe więc dwa podstawowe czynniki mające tak wielkie znaczenie w adsorpcji danej substancji z roztworu okazały się różne dla badanych apolarnych rozpuszczalników obu szeregów homologicznych. To zadecydowało o widocznych w tabeli VI różnicach adsorpcji na węglu aktywnym rozpuszczonych w nich zasad pirydynowych.

Otrzymane w niniejszej pracy uszeregowanie badanych rozpuszczalników (tabela VI) porównano z uszeregowaniami podanymi przez Trappe'go (6) i Straina (7) dla adsorbentów polarnych. Okazało się, że szereg Straina zgadza się zupełnie z otrzymanym dla węgla aktywnego zaś szereg Trappe'go różni się jedynie odwrotną

kolejnością ustawienia w nim węglowodorów aromatycznych. Widać z tego, że nie ma tu charakterystycznego odwrócenia uszeregowania jak w przypadku silnie polarnych rozpuszczalników i że podobnie jak na węglu aktywnym na polarnych adsorbentach silniej adsorbują się węglowodory aromatyczne (8).

Kolejność w szeregu adsorpcyjnym

W zależności od zastosowanego apolarnego rozpuszczalnika zmienia się kolejność w szeregu adsorpcyjnym zasad pirydynowych adsorbowanych na węglu aktywnym. Poniżej podano zestawienie zawierające szeregi adsorpcyjne tych zasad otrzymane przy badanych rozpuszczalnikach.

1. Węglowodory aromatyczne:

a) benzen i toluen

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

b) ksylen (miesz. izomer.)

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

2. Węglowodory parafinowe (frakcje ropy naftowej):

a) eter naftowy 30—60°C

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

b) benzyna lekka 85—105°C

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

Z zestawienia tego wynika, że za wyjątkiem pirydyny wielkość adsorpcji zasad pirydynowych z rozpuszczalników apolarnych na węglu aktywnym maleje ze wzrostem ciężaru drobinowego (odwrócenie reguły Traubego) (9). Staje się to jasne, gdy weźmie się pod uwagę fakt, że w tym wypadku solwatacji ulegają apolarne części rozpuszczonych drobin. Wzrost drobin o grupę CH_2 powoduje wzrost jej części apolarnej (część polarna $-\text{N}=\text{}$ pozostaje niezmieniona) a tym samym wzrost solwatacji całej drobin. Silniejsza solwatacja drobin wymaga większej energii do odciążenia ich z roztworu i dzięki temu zmniejsza adsorpcję.

Jak wspomniano pirydyna nie stosuje się do stwierdzonej wyżej reguły i zajmuje różne miejsca w szeregu adsorpcyjnym zależnie od stosowanego apolarnego rozpuszczalnika. Podczas adsorbowania jej z benzenu i toluenu znajduje się ona na drugim (pomiędzy 2,4,6-kolidyną a 2,6-lutydyną) zaś podczas adsorpcji z ksyleny na trzecim miejscu (pomiędzy 2,6-lutydyną a pikolinami) w otrzymanych szeregach adsorpcyjnych. Wielkość adsorpcji pirydyny z eteru naftowego stawia ją w szeregu adsorpcyjnym na czwartym miejscu (między 2- a 4-pikoliną). Dopiero podczas adsorpcji pirydyny z benzyny lekkiej zajmuje ona w tym szeregu ostatnie miejsce, które winna zajmować przy odwróconej regule Traubego.

Brak dostatecznych danych doświadczalnych uniemożliwia wytłumaczenie tego zjawiska. Pewne światło na to zagadnienie rzuca fakt, że właśnie pirydyna o najmniejszej części apolarnej w drobinie (sam pierścień węglowodorowy) wykazuje powyższe anomalności w zachowaniu się podczas adsorpcji jej na węglu z rozpuszczalników apolarnych. Jest to jak gdyby odwrócenie anomalii wykazanych w poprzedniej pracy (2) przy adsorpcji na węglu 2,4,6-kolidyny z silnie polarnych rozpuszczalników (alkohole alifatyczne i aceton).

Ustawienie izomerycznych pikolin w otrzymanych szeregach adsorpcyjnych jest inne dla węglowodorów aromatycznych a inne dla parafinowych. Kolejność ta przy węglowodorach aromatycznych jest taka sama jaką otrzymano w czasie ich adsorpcji z alkoholi alifatycznych i acetonu (2). Zupełnie inną kolejność w szeregu adsorpcyjnym otrzymuje się podczas adsorpcji pikolin z węglowodorów parafinowych. W tym wypadku najslabiej z nich adsorbuje się na węglu 2-pikolina zaś najmocniej 3-pikolina.

Ta bardzo różnorodna kolejność ustawienia pikolin w szeregu adsorpcyjnym otrzymywana w zależności od zastosowanego rozpuszczalnika (1—2) czy też adsorbenta (10—11) doprowadza do jednego właściwego wniosku. Z powodu stwierdzonych w większości przypadków bardzo małych różnic w zdolnościach adsorbowania się kolejność pikolin w szeregu adsorpcyjnym może łatwo ulegać zmianie. Czynniki warunkującymi te zmiany mogą być na przykład wielkości stałych dielektrycznych adsorbenta i rozpuszczalnika, moment dipolowy rozpuszczalnika, stała dielektryczna i moment dipolowy badanych pikolin oraz zmiana w strukturze ich drobin (11) itp. W zależności

od tego, który z tych czynników w danych warunkach adsorpcji przeważa taką otrzymuje się kolejność izomerycznych pikolin w szeregu adsorpcyjnym.

Selektywność adsorpcji

Z kolei przeanalizowano wpływ badanych apolarnych rozpuszczalników na selektywność adsorpcji zasad pirydynowych na węglu aktywnym. W tym celu posłużono się jako miarą różnic zdolności adsorbowania się na tym adsorbencie, jak w poprzednich pracach (1, 2, 10, 11), ilorazami stałych k równań izoterm adsorpcji (Langmuira) wybranych par badanych zasad adsorbowanych w danym układzie adsorpcyjnym (dzieląc większą stałą przez mniejszą). W tabeli VII podano otrzymane wartości tych ilorazów. Kolumna ostatnia podaje te same ilorazy otrzymane w czasie adsorpcji zasad pirydynowych w układzie silica gel — woda (10).

Tabela VII.

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

	$I_{\text{eter naftowy}}$	$I_{\text{benzyna lekka}}$	$I_{\text{C}_6\text{H}_6}$	$I_{\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)}$	$I_{\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)_2}$	I_{SiO_2}
pirydyna - 2-pikolina	1,57	1,82	2,11	1,87	1,84	1,50
pirydyna - 3-pikolina	1,26	1,36	1,93	1,75	1,63	1,51
pirydyna - 4-pikolina	1,19	1,44	2,14	1,86	1,80	1,77
2-pikolina - 3-pikolina	1,98	1,33	1,10	1,07	1,12	1,00
2-pikolina - 4-pikolina	1,86	1,26	1,01	1,01	1,02	1,19
3-pikolina - 4-pikolina	1,07	1,06	1,11	1,06	1,10	1,18
2-pikolina - 2,6-lutydyna	2,01	1,68	1,69	1,83	2,63	2,26
3-pikolina - 2,6-lutydyna	3,99	2,25	1,54	1,71	2,34	2,25
4-pikolina - 2,6-lutydyna	3,75	2,12	1,71	1,81	2,57	1,90
2,4,6-kolidyna - pirydyna	4,09	4,04	1,61	2,13	2,29	8,11
2,4,6-kolidyna - 2-pikolina	2,60	2,22	3,39	3,99	4,23	5,41
2,4,6-kolidyna - 2,6-lutydyna	1,30	1,32	2,01	2,18	1,60	2,39

Z powyższej tabeli widać, że zawarte w niej dane podzielono na cztery grupy (2) w ten sposób, aby w danej grupie znajdowały się pary zasad występujące najczęściej razem w mieszaninie. Wyjątkiem jest trochę sztucznie stworzona grupa czwarta. Dzięki temu podziałowi rozpatrywany będzie wpływ badanych rozpuszczalników na różnice zdolności adsorbowania się na węglu aktywnym pomiędzy:

1. pirydyną a pikolinami,
2. pikolinami,
3. pikolinami a 2,6-lutydyną,
4. 2,4,6-kolidyną a resztą badanych zasad.

Brak silnego charakteru polarnego a jednocześnie duże różnice w strukturze pomiędzy węglowodorami parafinowymi a aromatycznymi powodują, że wpływ ich na selektywność adsorpcji badanych zasad rozpatrywać trzeba oddzielnie.

a) Węglowodory parafinowe

Na podstawie danych pierwszych dwóch kolumn tabeli VII dotyczących węglowodorów parafinowych stwierdzić można następujące fakty:

1. ze wzrostem ciężaru drobinowego stosowanego rozpuszczalnika zachodzi spadek wielkości adsorpcji zasad pirydynowych na węglu aktywnym a równocześnie wzrost różnic zdolności adsorbowania się pomiędzy zasadami pierwszej grupy zaś zmniejszanie się tych różnic zasadami grup pozostałych;
2. po raz pierwszy od czasu badań A. Waksmundzkiego (11) różnice zdolności adsorbowania się pomiędzy pikolinami (2-pikoliną a 3- oraz 4-pikoliną) osiągnęły dość znaczne wartości (roztwór — eter naftowy) rokujące nadzieje na rozdzielenie ich na drodze chromatograficznej;
3. selektywność adsorpcji pikolin i 2,6-lutydyny (w szczególności 3- i 4-pikoliny i 2,6-lutydyny) w przypadku adsorpcji ich z eteru naftowego okazała się największa w stosunku do otrzymanej w dotychczasowych badaniach (nie licząc powierzchni granicznej roztwór wodny — powietrze).

b) Węglowodory aromatyczne.

Rozpatrując dane tabeli VII dotyczące węglowodorów aromatycznych stwierdzić można, że wpływają one inaczej na selektywność adsorpcji zasad pirydynowych na węglu aktywnym aniżeli węglowodory parafinowe. Na podstawie tych danych widać, że:

1. ze wzrostem ciężaru drobinowego rozpuszczalnika różnice zdolności adsorbowania się na węglu pomiędzy zasadami grupy pierwszej (pirydyną a pikolinami) maleją, pomiędzy zasadami grupy drugiej (pikolinami) prawie się nie zmieniają (pozo-

stając bardzo małymi) zaś pomiędzy zasadami grupy trzeciej (pikolinami a 2,6-lutydyną) rosną osiągając przy ksylenie dość duże wartości. W grupie czwartej zaznacza się także wzrost selektywności adsorpcji pomiędzy zawartymi w niej zasadami lecz za wyjątkiem pary: 2,4,6-kolidyna — 2,6-lutyna;

2. w przypadku adsorpcji zasad pirydynowych z benzenu wartości ilorazów stałych k otrzymane w grupie pierwszej przewyższają wartości otrzymywane dotychczas (oprócz powierzchni granicznej roztwór wodny — powietrze).

Porównano selektywność adsorpcji badanych zasad adsorbowanych z rozpuszczalników apolarnych na węglu aktywnym z selektywnością otrzymaną w czasie ich adsorpcji na tym adsorbencie z rozpuszczalników silnie polarnych oraz w układzie silica gel — woda. Ogólnie biorąc porównanie to doprowadza do wniosku, że w bardzo wielu wypadkach wyniki osiągnięte w czasie adsorpcji tych zasad z rozpuszczalników apolarnych są znacznie lepsze niż wyniki otrzymane z rozpuszczalników silnie polarnych. Przewyższają one także wyniki uzyskane w czasie adsorpcji zasad pirydynowych w układzie silica gel — woda. Najlepsze wyniki uzyskano adsorbując badane zasady z eteru naftowego i benzenu to jest rozpuszczalników a najmniej polarności w stosunku do pozostałych.

Selektywność adsorpcji zasad pirydynowych z danego rozpuszczalnika apolarnego nie jest jednakowo dobra dla wszystkich omawianych grup. Dobranie odpowiedniego rozpuszczalnika apolarnego do danej grupy rozdzielanych zasad pozwoli jednak na rozdzielenie ich i oczyszczenie metodą chromatograficzną. Dobre wyniki może dać także zastosowanie rozpuszczalników mieszanych.

Za stałą pomoc i cenne uwagi udzielane mi w czasie pracy oraz przy dyskusji otrzymanych wyników części II i III składam Prof. Dr. Andrzejowi Waksmundzkiemu serdeczne podziękowanie.

Pragnę również podziękować Sekcji Naukowej Komisji Popierania Twórczości Naukowej i Artystycznej przy Prezydium Rady Ministrów za udzielone mi stypendium na powyższe badania.

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

1. W a k s m u n d z k i A. i O ś c i k J. — Ann. Univ. M. C. Skłodowska, Sec. AA, vol. VI, 87, 1951.
 2. O ś c i k J. — Ibid., vol. VII, 1, 1952.
 3. H e y m a n n E. i B o y e E. — Z. physik. Chem., A, 150, 219, 1930.
W a k s m u n d z k i A. — Wiadomości Chem., 3, 169, 1949.
 4. L a n d o l t—B ö r n s t e i n — Phys. Chem., Tabellen.
 5. H e y m a n n E. i B o y e E. — Kolloid - Z., 63, 154, 1933.
 6. T r a p p e W. — Biochem. Z., 305, 150, 1940.
 7. S t r a i n H. H. — Chromatographic Adsorption Analysis. Interscience, New York, 1946.
 8. V e n k a t a n a r a s i m h a c h a r N. i D o s s K. S. G. — Proc. Indian Acad. Sci. A 4, 562, 1936.
 9. H o l m s E. L. i M c K e l v e y W. H. — J. Phys. Chem., 32, 1522, 1928.
C a s s i d y H. G. — J. Am. Chem. Soc., 62, 3073, 1940.
B a r t e l l F. E. i S c h e f f l e r G. H. — J. Am. Chem. Soc., 53, 2507, 1931.
 10. O ś c i k J. — Ann. Univ. M. C. Skłodowska, Sec. AA, vol. VI, 107, 1951.
 11. W a k s m u n d z k i W. — Ibid., vol. III, 63, 1948.
-

РЕЗЮМЕ

Методом фронтального анализа были совершены исследования адсорбции пиридинных оснований на активном угле (*Carbopol 4 ff*) при употреблении нескольких аполярных растворителей (парафиновые и ароматические углеводороды). На основании этих исследований, было сконстатировано, что:

1. Величина адсорбции пиридинных оснований на активном угле из парафиновых углеводородов (фракция нефти) значительно больше, чем из ароматических углеводородов (таблица IV). Эти значительные различия величины адсорбции вызваны более сильной адсорбцией ароматических углеводородов на угле и более сильной сольватацией молекул, растворенных в них исследуемых оснований.

2. Очерёдность пиридинных оснований в адсорбтивном ряду различна в зависимости от употребления различных аполярных растворителей, а именно:

при ароматических углеводородах:

а) бензола и толуола

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

в) ксилола (измер. смесь)

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

при парафиновых углеводородах (фракциях нефти)

а) петролейного эфира 30—60°C

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

в) лёгкого бензина 85—105°C

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

Было анализировано влияние аполярных растворителей на селективность адсорбции пиридинных оснований на активном угле. Мерой разниц адсорбируемостей были

частные констант k уравнений изотерм адсорбции (Лэнгмюра), выбранных пар оснований (таблица VII). Анализ этот показал, что:

I. с ростом молекулярного веса растворителя

а) в случае парафинных углеводородов разницы адсорбируемостей между основаниями первой группы (табл. VII) увеличиваются, а между основаниями оставшихся групп уменьшаются,

в) в случае ароматических углеводородов разницы адсорбируемостей между основаниями первой группы уменьшаются, второй группы почти не изменяются, а третьей и четвертой групп увеличиваются (исключая: 2,4,6-коллин — 2,6-лютидин),

2. Разницы адсорбируемостей между пиколинами (2-пиколином и 3 и 4-пиколинами) адсорбированными из петролейного эфира на активном угле достигают значительных величин.

3. Селективность адсорбции пиколинов и 2,6-лютидина в случае их адсорбции из нефтенного эфира оказалась самой большой в сравнении с получаемой в исследованиях до сих пор (не считая границы поверхности водный раствор—воздух).

4. В случае адсорбции на активном угле пиридинных оснований из бензола величины частных констант k , получаемые в первой группе (таб. VII) превосходят величины, получаемые до сих пор.

SUMMARY

Applying the method of frontal analysis investigations were conducted on the adsorption of pyridine bases on activated carbon (Carbopol 4 ff) from several apolar solvents (paraffin and aromatic hydrocarbons).

On the basis of these investigations it was stated, that:

1. the extent of adsorption of pyridine bases on activated carbon from paraffin hydrocarbons (fraction of rock oil) is considerable greater than that from aromatic hydrocarbons (table VI). These considerable differences in the extent of adsorption are caused by a stronger adsorption of aromatic hydrocarbons on carbon and by a stronger solvation of molecules of the investigated bases dissolved in them;
2. the successiveness of pyridine bases in the adsorptive series is various depending on the various apolar solvents used, namely:

Aromatic hydrocarbons:

- a) from benzene and toluene

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

- b) from xylene (isomer. mixt.)

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

Paraffin hydrocarbons (fractions of rock oil):

- a) from petroleum ether 30—60°C

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

- b) from light benzine 85—105°C

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

An analysis was carried out on the effect of apolar solvents used on the selectivity of adsorption of pyridine bases on activated carbon. As a measure of differences in adsorbability served the quotients of

constants k of equations of adsorption isotherms (Langmuir's), of selected pairs of the investigated bases (table VII). The analysis showed, that:

1. with the increase of the molecular weight of the solvent:
 - a) in case of paraffin hydrocarbons the differences in adsorbability between bases of first group (table VII) increase and between the bases of the remaining groups they diminish;
 - b) in case of aromatic hydrocarbons the differences in adsorbability between the bases of the first group diminish, of the second group almost do not vary and of the third and fourth group they increase (exception: 2,4,6-collidine — 2,6-lutidine);
2. differences in adsorbability between picolines (2-picoline and 3- and 4-picoline) adsorbed from petroleum ether on activated carbon reach considerable values.
3. the selectivity of adsorption of picolines and 2,6-lutidine in case of their adsorption from petroleum ether appeared to be the greatest in relation to the ones obtained in the present studies (not taking into account the interface aqueous solution-air);
4. in the case of adsorption of pyridine bases from benzene on activated carbon the values of quotients of constants k obtained in the first group (table VII) surpass the values obtained up to the present.