

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

Jarosław OŚCIK

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

**Część I. Wielkość i selektywność adsorpcji niektórych zasad
pirydynowych z roztworów wodnych na różnych adsorbentach
nieorganicznych**

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

Част I. Величина и селективность адсорбции некоторых пиридинных
оснований из водных растворов на различных неорганических адсорбентах

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

**Part I. Extent and selectivity of adsorption of some pyridine bases
from aqueous solutions on various inorganic adsorbentes**

Zwiększające się coraz bardziej zainteresowanie zasadami pirydynowymi spowodowane coraz szerszymi i cenniejszymi ich zastosowaniami (1) pociągnęło za sobą bardziej wszechstronne niż dotychczas zajęcie się tą grupą związków organicznych. Zwrócono między innymi baczniejszą uwagę na ich aktywność kapilarną, której dokładne zbadanie może mieć duże znaczenie teoretyczne i praktyczne.

Badania nad napięciami powierzchniowymi i potencjałami elektrycznymi powierzchni roztworów wodnych pirydyny i jej metylopo pochodnych przeprowadzone przez A. Waksmundzkiego (2) wykazały dość znaczne różnice w zdolnościach adsorbowania się tych substancji na granicy faz roztwór wodny-powietrze. W dalszym ciągu badań A. Waksmundzki i J. Ościk (3) przeprowadzili pomiary adsorpcji piry-

dyny i jej metylopo pochodnych z wody na węglu aktywnym (Carbopol 4 ff). Pomiary te wykazały, że w tym układzie adsorpcyjnym (węgiel aktywny — woda) selektywność adsorpcji powyższych substancji jest dużo mniejsza niż na granicy faz roztwór wodny — powietrze. Ta słaba selektywność adsorpcji spowodowana jest bardzo silną adsorpcją zasad pirydynowych na węglu aktywnym. Próbowano zwiększyć selektywność adsorpcji przez zmiany pH roztworu (4) nie dało to jednak w tym wypadku pozytywnych rezultatów.

Według przypuszczeń W. Świętosławskiego (5) powiększenie selektywności adsorpcji winno nastąpić przy zastosowaniu słabszych adsorbentów. W przypadku adsorpcji z roztworów wodnych takimi słabymi adsorbentami są adsorbenty nieorganiczne o polarnej i hygrofilnej powierzchni jak na przykład Al_2O_3 , silica gel i inne.

Celem niniejszej pracy było zbadanie adsorpcji pirydyny i jej metylopo pochodnych z roztworów wodnych na kilku nieorganicznych adsorbentach oraz ustalenie czy na najodpowiedniejszym z nich (na którym różnice w zdolnościach adsorbowania się badanych zasad okażą się największe) możliwym jest rozdzielenie tych substancji metodą chromatograficzną.

Część doświadczalna

Aparatura i metoda pomiarów

Do pomiarów zastosowano aparat Tiseliusa—Claessona (6) typ LKB 3003-10. Dokładniejszy opis tego aparatu i jego działanie można znaleźć także w polskiej literaturze chemicznej (7). Pomiar oparty jest na interferometrycznym wykazywaniu zmian koncentracji roztworu wpływającego z kolumny adsorbenta.

W pomiarach adsorpcji zastosowano metodę analizy czołowej (frontal analysis) (7) tłocząc przez kolumnę adsorbenta badany roztwór i mierząc objętość wycieku do chwili pojawienia się w nim adsorbowanej substancji. W dalszych badaniach mających na celu wykazanie możliwości rozdzielenia chromatograficznego zasad pirydynowych na danym wybranym adsorbencie zastosowano metodę wymywania. Przeprowadzano ją w ten sposób, że osadzoną po początku kolumny adsorbenta pewną ilość zasad pirydynowych wymywano wodą badając zmiany koncentracji wpływającego z niej przesączu.

Adsorbenty i odczynniki

Do badań użyto następujące adsorbenty:

1. ziemia okrzemkowa (Schering-Kahlbaum),
2. silica gel (Merck),
3. krzemian glinu (Merck),
4. Al_2O_3 standar. wg Brockmanna (Merck).

Tabela I zawiera używane do pomiarów zasady pirydynowe wraz z ich niektórymi stałymi fizycznymi (8). Zasady te były częściowo produkcji krajowej (pirydyna) a częściowo produkcji zagranicznej (prze-pakowane w Gliwicach) o stopniu czystości ch. cz.

Tab. I.

L.p.	substancja	wzór	M	t_p	$K(25^\circ)$
1.	pirydyna	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	79	115,5	$2,4 \cdot 10^{-9}$
2.	2-pikolina	$(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C}_5\text{H}_4\text{N}$	93	129,44	$3,2 \cdot 10^{-8}$
3.	3-pikolina	$(\text{CH}_3) \cdot \text{C}_5\text{H}_4\text{N}$	93	143,52	$1,1 \cdot 10^{-8}$
4.	4-pikolina	$(\text{CH}_3) \cdot \text{C}_5\text{H}_4\text{N}$	93	144,21	$1,1 \cdot 10^{-8}$
9.	2,6-lutydyna	$(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C}_8\text{H}_3\text{N}$	107	143,0	$1,0 \cdot 10^{-7}$
6.	2,4,6-kolidyna	$(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{C}_8\text{H}_2\text{N}$	121	171,2	$2,05 \cdot 10^{-7}$

Wodne roztwory adsorbowanych zasad o żądanej koncentracji sporządzano przez rozcieńczanie roztworu podstawowego o stężeniu 0,1 mola w litrze. Temperaturę pomiarów ustalono na 23°C .

Adsorpcja na ziemi okrzemkowej

Przesianą przez sita ziemię okrzemkową o wielkości ziarn 0,06—0,15 mm ładowano równomiernie do filtru o pojemności $1250 \pi \text{ mm}^3$ tworząc kolumnę o wadze ok. 1,65 g (którą odważano z dokładnością do trzeciego miejsca po przecinku). Celem stwierdzenia wielkości adsorpcji przepuszczono przez tak przygotowaną kolumnę 0,02 m roztwór wodny pirydyny. Okazało się, że adsorpcja jest bardzo słaba i wynosi przy tej koncentracji 0,31 mg/g. Podobnie małą okazała się adsorpcja 2,4,6-kolidyny.

Aktywizowanie ziemi okrzemkowej przez ogrzewanie jej z 2n HCl, wymycie, wysuszenie w 150°C a następnie ogrzewanie przez 2 godziny w 300°C nie dało żadnych rezultatów.

Wobec stwierdzenia tak małej adsorpcji zaniechano dalszych badań.

Adsorpcja na silica gelu

Handlowy silica gel po zmieleniu poddano przesianiu przez sita. Do pomiarów użyto adsorbent, którego skład pod względem wielkości średnicy cząstek przedstawiał się następująco:

0,04—0,06 mm — ok. 43%

0,06—0,10 mm — ok. 30%

0,10—0,15 mm — ok. 27%

Kilkakrotnie powtarzane pomiary adsorpcji zasad pirydynowych na tak przygotowanym adsorbencie były dostatecznie powtarzalne.

Podobnie jak dla ziemi okrzemkowej do pomiarów adsorpcji użyto filtru o pojemności 1250 π mm³, który mieścił ok. 2,6 g dokładnie odważonego adsorbenta.

Tab. II.

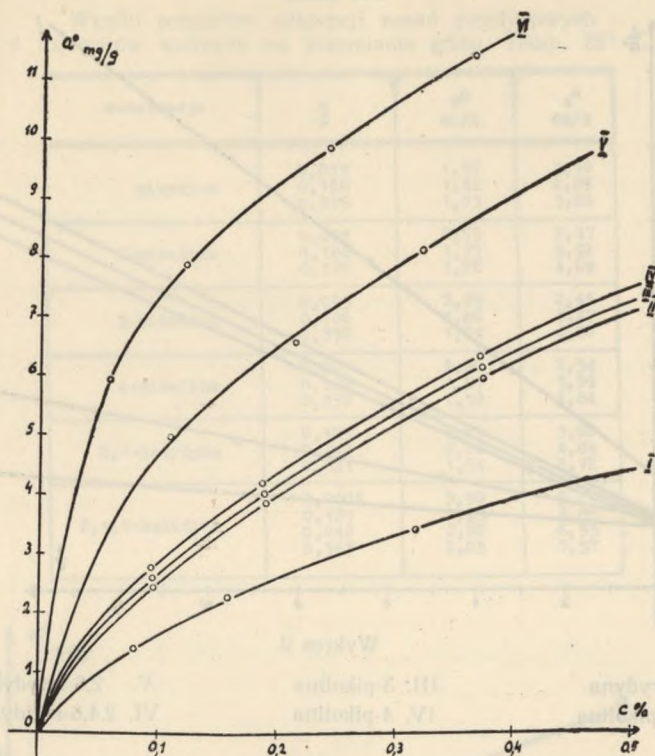
Wyniki pomiarów adsorpcji zasad pirydynowych z roztworów wodnych na silica gelu. Temp. 23° C.

substancja	g %	v^0 ml/g	a^0 mg/g
pirydyna	0,079 0,158 0,316	1,80 1,42 1,08	1,36 2,23 3,42
2-pikolina	0,093 0,186 0,372	2,58 2,09 1,61	2,40 3,90 6,00
3-pikolina	0,093 0,186 0,372	2,70 2,15 1,67	2,51 4,00 6,20
4-pikolina	0,093 0,186 0,372	3,03 2,32 1,72	2,76 4,15 6,37
2,6-lutydyna	0,107 0,214 0,321	4,70 3,09 2,56	5,02 6,60 8,21
2,4,6-kolidyna	0,0605 0,121 0,242 0,363	9,85 6,56 4,07 3,19	5,96 7,94 9,84 11,58

v^0 = poprawiona objętość progowa na 1 g adsorbenta.

a^0 = ilość substancji zaadsorbowanej na 1 g adsorbenta.

Na podstawie danych zawartych w tabeli II wykreślono izotermy adsorpcji badanych zasad (wykres 1), które dobrze zgadzają się z równaniem izotermy Langmuira (wykres 2).



Wykres 1.

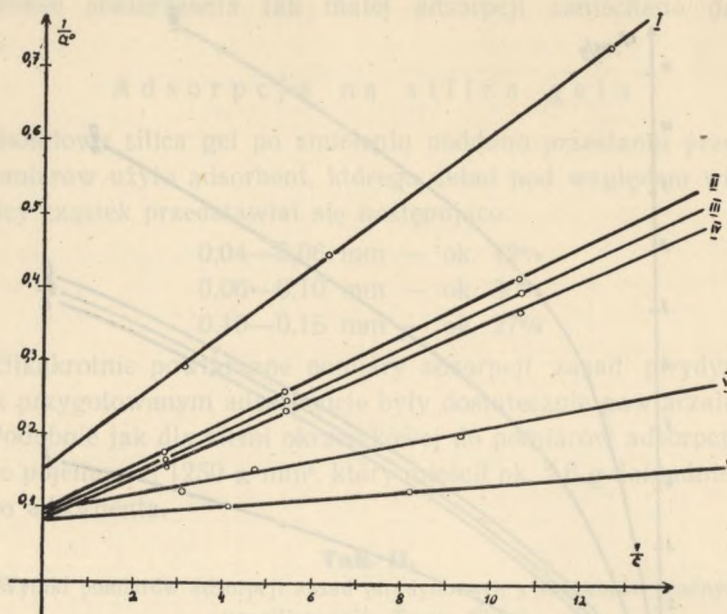
- | | | |
|----------------|-----------------|--------------------|
| I. pirydyna | III. 3-pikolina | V. 2,6-lutydyna |
| II. 2-pikolina | IV. 4-pikolina | VI. 2,4,6-kolidyna |

Równanie izotermy adsorpcji Langmuira (9) można przedstawić w następującej postaci:

$$a^{\circ} = \frac{kc}{1 + lc}$$

w którym a° jest ilością zaadsorbowanej substancji na 1 g adsorbenta, c koncentracją roztworu zaś k i l stałymi.

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



Wykres 2.

I. pirydyna
II. 2-pikolina

III. 3-pikolina
IV. 4-pikolina

V. 2,6-lutydyna
VI. 2,4,6-kolidyna

Tab. III.

Wartości stałych k i l równań izoterm adsorpcji (Langmuira) zasad pirydynowych adsorbowanych z wody na silica gelu.

substancja	k	l
pirydyna	21,22	3,04
2-pikolina	31,82	2,63
3-pikolina	32,00	2,66
4-pikolina	37,87	3,31
2,6-lutydyna	71,94	5,92
2,4,6-kolidyna	172,12	12,71

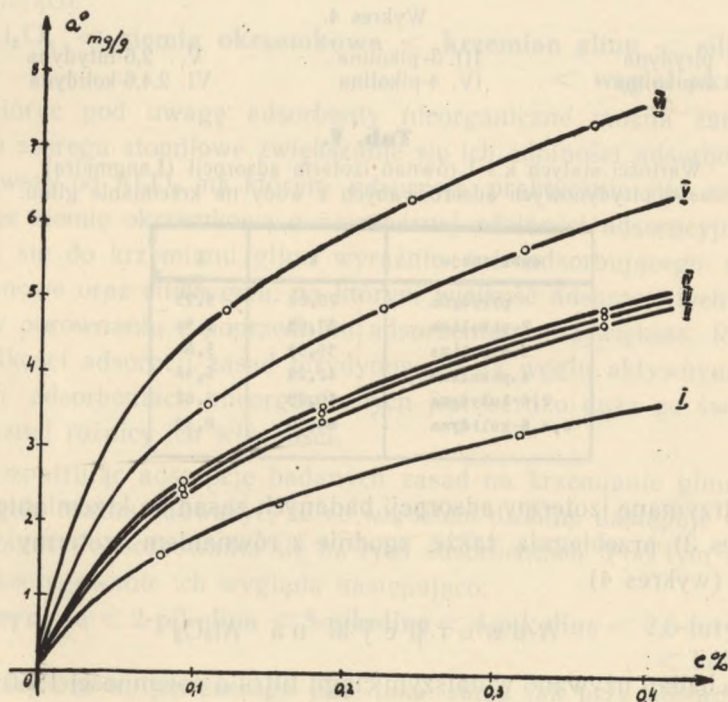
Adsorpcja na krzemianie glinu

Jako adsorbent użyty został krzemian glinu, który uprzednio przesiano przez sito o średnicy otworów 0,15 mm. Filtr o pojemności 1250 π mm³ zawierał ok. 2 g odważonego adsorbenta.

Tab. IV.

Wyniki pomiarów adsorpcji zasad pirydynowych z roztworów wodnych na krzemianie glinu. Temp. 23° C.

substancja	c %	V^0 ml/g	a^0 mg/g
pirydyna	0,079	1,97	1,56
	0,158	1,42	2,25
	0,316	1,03	3,24
2-pikolina	0,093	2,55	2,37
	0,186	1,77	3,30
	0,372	1,26	4,69
3-pikolina	0,093	2,63	2,45
	0,186	1,86	3,47
	0,372	1,29	4,80
4-pikolina	0,093	2,80	2,54
	0,186	1,87	3,55
	0,372	1,30	4,84
2,6-lutydyna	0,107	3,29	3,52
	0,214	2,26	4,84
	0,321	1,54	5,72
2,4,6-kolidyna	0,0605	5,90	3,57
	0,121	3,99	4,83
	0,242	2,62	6,33
	0,363	2,03	7,37

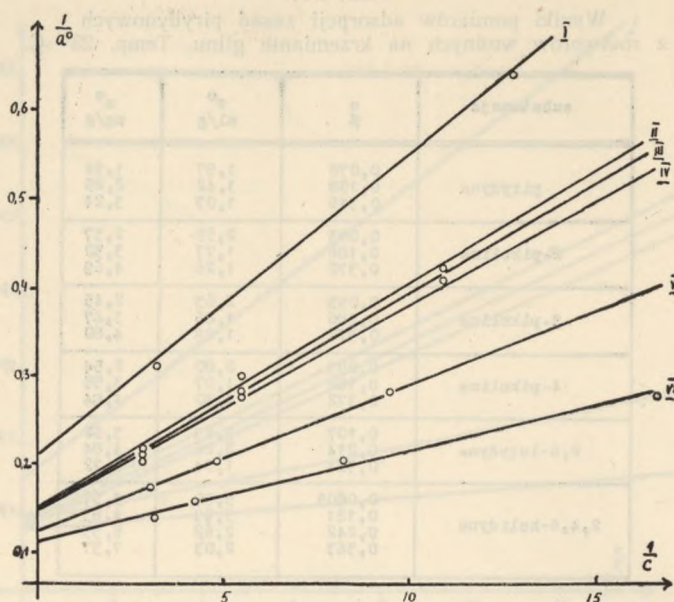


Wykres 3.

I. pirydyna
III. 2-pikolina

III. 3-pikolina
IV. 4-pikolina

V. 2,6-lutydyna
VI. 2,4,6-kolidyna



Wykres 4.

I. pirydyna
III. 2-pikolina

III. 3-pikolina
IV. 4-pikolina

V. 2,6-lutydyna
VI. 2,4,6-kolidyna

Tab. V.

Wartości stałych k i l równań izoterm adsorpcji (Langmuira) zasad pirydynowych adsorbowanych z wody na krzemianie glinu.

substancje	k	l
pirydyna	28,04	5,75
2-pikolina	37,83	5,94
3-pikolina	39,53	5,64
4-pikolina	42,24	6,16
2,6-lutydyna	56,25	6,62
2,4,6-kolidyna	84,50	8,39

Otrzymane izotermy adsorpcji badanych zasad na krzemianie glinu (wykres 3) przebiegają także zgodnie z równaniem izoterm Langmuira (wykres 4).

A d s o r p c j a n a Al_2O_3

Do badań używano w dalszym ciągu filtru o pojemności $1250 \pi \text{ mm}^3$ mieszczącego ok. 4 g Al_2O_3 standaryzowanego wg Brockmanna. Próby

adsorpcji pirydyny z 0,02 molarnego roztworu wodnego wykazały praktycznie zupełny brak adsorpcji. Podobne wyniki otrzymano przy próbach adsorpcji 2,4,6-kolidyny.

Aktywizowanie Al_2O_3 przez przemywanie wodą wodociągową a następnie wysuszenie i wyprażenie w ciągu 1 a następnie 2 godzin w temp. 500 i 800°C nie dały widocznej zmiany w zdolnościach adsorbowania zasad pirydynowych przez ten adsorbent.

Omówienie otrzymanych wyników

Wielkość adsorpcji zasad pirydynowych adsorbowanych z roztworów wodnych jest w dużym stopniu uzależniona od zastosowanych adsorbentów. Na podstawie otrzymanych wyników można użyte adsorbenty uszeregować według zdolności adsorbowania przez nie badanych zasad. Dla rozszerzenia otrzymanego szeregu i dla porównania dołączono do niego węgiel aktywny opierając się na wynikach otrzymanych przez A. Waksmundzkiego i J. Ościka (3). Szereg ten przedstawia się następująco:

Al_2O_3 < ziemia okrzemkowa < krzemian glinu < silica gel
< węgiel aktywny.

Biorąc pod uwagę adsorbenty nieorganiczne można zauważyć w tym szeregu stopniowe zwiększanie się ich zdolności adsorbowania. Począwszy od Al_2O_3 , na którym adsorpcja praktycznie nie zachodzi poprzez ziemię okrzemkową o nieznacznej zdolności adsorpcyjnej dochodzi się do krzemianu glinu wyraźnie już adsorbującego zasady pirydynowe oraz silica gelu, na którym wielkość adsorpcji tych zasad jest, w porównaniu z poprzednimi adsorbentami, największa. Różnica w wielkości adsorpcji zasad pirydynowych na węglu aktywnym i badanych adsorbentach nieorganicznych jest bardzo duża co świadczy o znacznej różnicy ich własności.

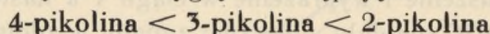
Rozpatrując adsorpcję badanych zasad na krzemianie glinu i na silica gelu można zauważyć, że ze wzrostem drobiny następuje wzrost ich zdolności adsorbowania się na tych adsorbentach. Pod tym względem uszeregowanie ich wygląda następująco:

pirydyna < 2-pikolina < 3-pikolina < 4-pikolina < 2,6-lutydyna
< kolidina.

Kolejność w tym szeregu jest taka sama jak przy adsorpcji na granicy faz roztwór wodny—powietrze (2). Różni się jednak częściowo

od kolejności adsorpcji otrzymanej przy adsorbowaniu powyższych zasad na węglu aktywnym (3). Różnica występuje w kolejności adsorpcji izomerycznych pikolin.

Na węglu kolejność ta wygląda następująco:



Odwrotna kolejność adsorbowania się izomerycznych pikolin na węglu aktywnym w stosunku do kolejności adsorpcji na krzemianie glinu i silica gelu spowodowana jest, podobnie jak różnica w wielkości adsorpcji, odmiennym charakterem tego adsorbenta. Węgiel aktywny jako adsorbent apolarny o hydrofobnej powierzchni zwilżany jest przez zasady pirydynowe a niezwilżany przez rozpuszczalnik (wodę) (3). Krzemian glinu i silica gel są adsorbentami silnie polarnymi o hydrofilnej powierzchni, na której adsorbują się dipole wodne konkurując z drobinami adsorbujących się zasad. Własności tych dwóch granic faz (woda-krzemian glinu i woda-silica gel) zbliżają się do własności powierzchni granicznej woda-powietrze.

Celem ilościowego ujęcia różnic zdolności adsorbowania się badanych zasad i porównania ich selektywności adsorpcji na badanych adsorbentach, posłużono się ilorazami stałych k równań izoterm adsorpcji. Przez odwrócenie równania izoterm adsorpcji Langmuira otrzymuje się równanie prostej

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

Stała k jako odwrotność współczynnika kierunkowego tej prostej nadaje się do wyrażania aktywności kapilarnej badanych związków w danym układzie adsorpcyjnym.

Tworząc ilorazy stałych k izoterm adsorpcji wybranej pary zasad pirydynowych (przez podzielenie większej przez mniejszą) otrzymuje się wartości, na podstawie który można scharakteryzować różnice w zdolnościach adsorbowania się porównywanych zasad na danym adsorbencie (2). Wartości tych ilorazów bliskie jedności świadczą o nieznacznej różnicy w zdolnościach adsorbowania się danej pary zasad zaś wartości znacznie przewyższające jedność (np. 3,39 lub 8,11) otrzymuje się, gdy w zdolności adsorbowania się porównywanych substancji wykazują duże różnice.

Tab. VI.

Ilorazy stałych k równań izoterm adsorpcji zasad pirydynowych.

	I_s	I_k	I_c	$I_{r/p}$
2-pikolina - pirydyna	1,50	1,24	1,323	2,66
3-pikolina - pirydyna	1,51	1,41	1,313	5,46
4-pikolina - pirydyna	1,77	1,51	1,131	-
2,6-lutydyna - pirydyna	3,39	2,00	1,863	7,13
2,4,6-kolidyna - pirydyna	8,11	2,66	2,024	33,39
3-pikolina - 2-pikolina	1,006	1,05	1,007	2,05
4-pikolina - 2-pikolina	1,19	1,11	1,169	-
2,6-lutydyna - 2-pikolina	2,26	1,49	1,408	2,68
2,4,6-kolidyna - 2-pikolina	5,41	1,97	1,530	12,55
4-pikolina - 3-pikolina	1,18	1,07	1,165	-
2,6-lutydyna - 3-pikolina	2,25	1,42	1,420	1,31
2,6-lutydyna - 4-pikolina	1,90	1,36	1,645	-
2,4,6-kolidyna - 2,6-lutydyna	2,39	1,33	1,086	4,68

Kolumna oznaczona przez I_s zawiera wartości ilorazów stałych k równań izoterm adsorpcji zasad pirydynowych na silica gelu, przez I_k — na krzemianie glinu, zaś przez I_c — na węglu aktywnym (3).

Kolumna oznaczona przez $I_{r/p}$ zawiera ilorazy odwrotności stałych C równania Szyszkowskiego (10) wyliczone przez A. Waksmundzkiego (2) z pomiarów napięcia powierzchniowego wodnych roztworów zasad pirydynowych a wyrażające różnice aktywności kapilarnej tych zasad na granicy faz roztwór wodny — powietrze.

Analiza danych tabeli VI wykazuje, że z trzech adsorbentów a mianowicie silica gelu, krzemianu glinu i węgla aktywnego największe różnice w adsorbowaniu zasad pirydynowych z wody wykazuje silica gel. Różnice zdolności adsorbowania się tych zasad na krzemianie glinu i na węglu aktywnym są mniejsze i podobne na obu adsorbentach.

Biorąc pod uwagę wielkość adsorpcji zasad pirydynowych na powyższych trzech adsorbentach oraz dane z tabeli VI można wywnioskować, że dobieranie coraz słabszego adsorbenta powoduje początkowo wzrost selektywności adsorpcji a następnie po osiągnięciu pewnego optimum selektywność ta, przy jeszcze słabszych adsorbentach, maleje.

Uzyskane optimum selektywności adsorpcji na silica gelu nie świadczy o tym, że na innym adsorbencie nie można osiągnąć lepszych rezultatów. Użycie jednak silica gelu jako adsorbenta w przypadku adsorpcji zasad pirydynowych z wody daje mu dużą przewagę nad innymi dotychczas zastosowanymi adsorbentami.

Bez względu na użyty adsorbent selektywność adsorpcji izomerycznych pikolin nie uległa praktycznie żadnej zmianie i pozostała bardzo nieznaczna. Ten brak selektywności adsorpcji świadczy o tym, że zmiany asymetrii drobiny badanych pikolin, mające tak duży wpływ na ich aktywność powierzchniową na granicy faz roztwór wodny-powietrze (2), tylko nieznacznie wpływają na ich zdolność adsorbowania się przy adsorpcji prowadzonej z roztworów wodnych na podanych adsorbentach.

Próby rozdziálu chromatograficznego zasad pirydynowych na silica gelu

Duże różnice w zdolnościach adsorbowania się zasad pirydynowych adsorbowanych z wody na silica gelu zachęciły mnie do przeprowadzenia prób rozdzielania ich metodą wymywania. Próby te miały na celu wykazanie w jakim stopniu możliwym jest zastosowanie metody chromatograficznej do rozdzielania względnie oczyszczania badanych zasad w tym układzie adsorpcyjnym (silica gel — woda).

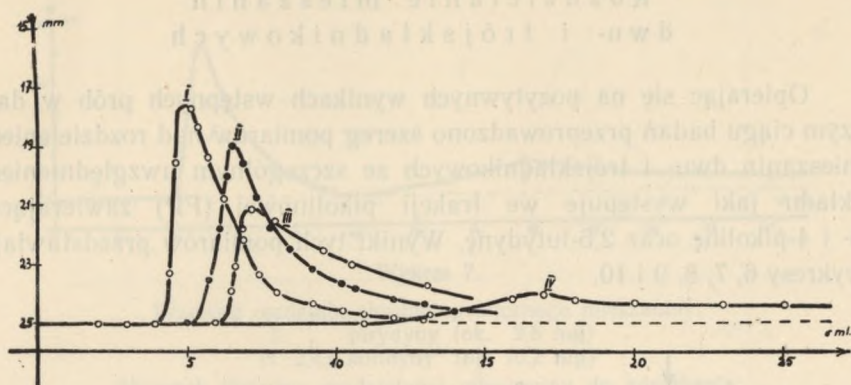
P r ó b y w s t ę p n e

Celem wykazania różnic szybkości przesuwania się warstw zaadsorbowanych zasad w dół kolumny podczas ich wymywania, przeprowadzono na wstępie wymywanie pojedynczych homologów pirydyny różniących się o grupę CH_2 .

Do prób wymywania zastosowano specjalny filtr o pojemności $1250\pi\text{ mm}^3$ mieszczący ok. 2,5 g silica gelu. Do osadzenia pewnej ilości badanej zasady na początku kolumny użyto roztworów o stężeniu 0,1 mol/l biorąc następujące ich ilości:

- | | | |
|------|----------------|----------------------|
| I. | pirydyna | 0,6 ml — ok. 4,8 mg |
| II. | 4-pikolina | 0,6 ml — ok. 5,6 mg |
| III. | 2,6-lutydyna | 0,7 ml — ok. 7,5 mg |
| IV. | 2,4,6-kolidyna | 0,7 ml — ok. 8,5 mg. |

Po osadzeniu podanej ilości danej zasady na kolumnie adsorbenta wymywano ją wodą badając interferometrycznie stężenie wypływającego przesączu. Wyniki przeprowadzonych pomiarów dla podanych zasad pirydynowych przedstawia wykres 5.



Wykres 5.

Wyniki pokazane na tym wykresie wykazują (mimo niejednakowych ilości użytych substancji) wyraźne różnicowanie szybkości przesuwania się warstw poszczególnych zasad pod wpływem wymywania ich wodą, co przewidywano na podstawie znacznych różnic ich zdolności adsorbowania się na badanym adsorbencie.

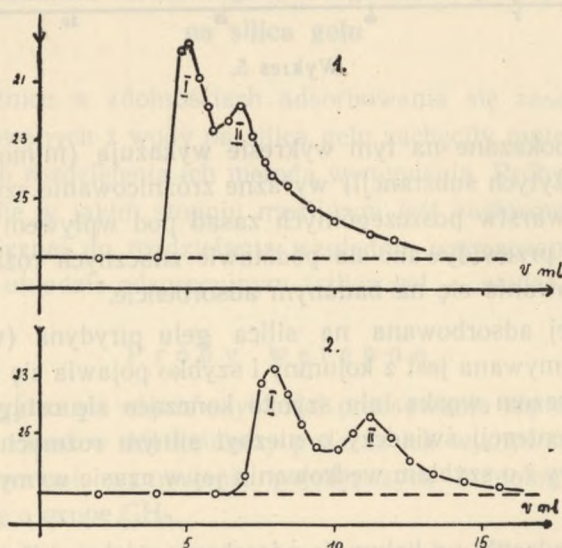
Najslabiej adsorbowana na silica gelu pirydyna (wykres 5, I) najłatwiej wymywana jest z kolumny i szybko pojawia się w przesączu. Wysoka i zarazem wąska fala szybko kończąca się osiągnając poziom zerowej koncentracji świadczy o niezbyt silnym rozmyciu zaadsorbowanej warstwy i o szybkim wędrowaniu jej w czasie wymywania w dół kolumny.

Mimo osadzenia na kolumnie adsorbenta większej ilości 4-pikoliny pojawia się ona później w przesączu niż pirydyna. Fala jej jest w porównaniu z falą pirydyny niższa i szersza (wykres 5, II) co spowodowane jest większym rozmyciem i wolniejszym przesuwaniem się warstwy zaadsorbowanej zasady.

Jeszcze wolniej przechodzi do przesączu i jeszcze silniej jest rozmyta warstwa zaadsorbowanej 2,6-lutydyny (wykres 5, III) o czym świadczy niska i bardzo rozciągnięta fala. Najwolniej jednak, z powodu silnej adsorpcji, przesuwa się w dół kolumny warstwa 2,4,6-kolidyny (wykres 5, IV). Mimo użycia największej, w stosunku do innych badanych zasad, ilości substancji fala jej jest bardzo niska i silnie rozszereżona tworząc charakterystyczny długi ogon spowodowany dużym rozmyciem zaadsorbowanej warstwy.

Rozdzielanie mieszanin dwu- i trójskładnikowych

Opierając się na pozytywnych wynikach wstępnych prób w dalszym ciągu badań przeprowadzono szereg pomiarów nad rozdzieleniem mieszanin dwu- i trójskładnikowych ze szczególnym uwzględnieniem składu jaki występuje we frakcji pikolinowej (FP) zawierającej 3- i 4-pikolinę oraz 2,6-lutydynę. Wyniki tych pomiarów przedstawiają wykresy 6, 7, 8, 9 i 10.



Wykres 6.

Przebieg rozdzielania chromatograficznego mieszanin:

- | | |
|-----------------------------|-----------------------------|
| 1) I. pirydyny (ok. 3,2 mg) | 2) I. pirydyny (ok. 1,6 mg) |
| II. 4-pikoliny (ok. 5,6 mg) | II. 4-pikoliny (ok. 2,8 mg) |

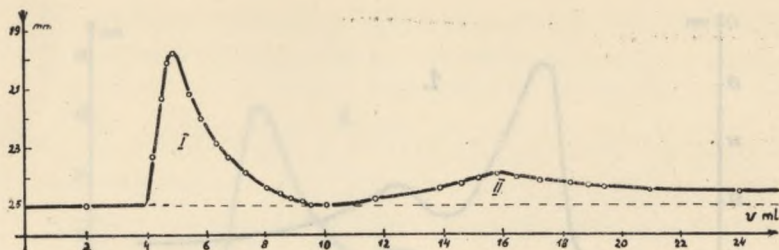
Stosunek ilościowy rozdzielanej mieszaniny do adsorbenta:

1 : 300

1 : 600

Wyniki przedstawione na podanych wykresach wykazują możliwość uzyskania dobrych rezultatów w przypadku rozdzielania chromatograficznego mieszanin zasad pirydynowych w zastosowanym układzie adsorpcyjnym (silica gel — woda).

Wykresy 6 i 7 przedstawiają dwa krańcowe wypadki w składzie rozdzielanej mieszaniny. Wybrano do rozdzielania mieszaniny zawie-

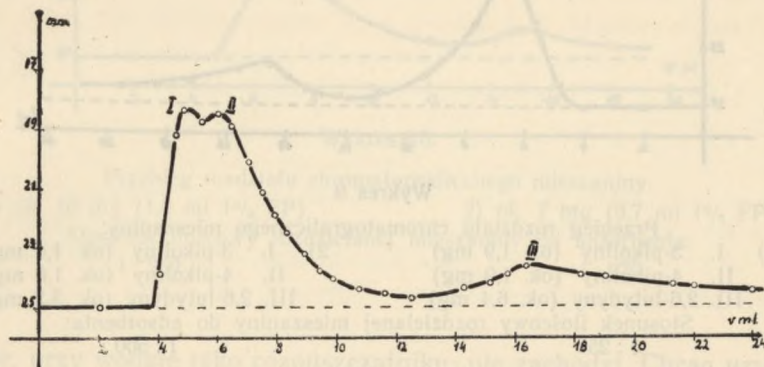


Wykres 7.

Przebieg rozdziału chromatograficznego mieszaniny:

- I. pirydyny (ok. 2,8 mg)
II. 2,4,6 kolidyny (ok. 10,2 mg)

Stosunek ilościowy rozdzielanej mieszaniny do adsorbenta:
1 : 200.



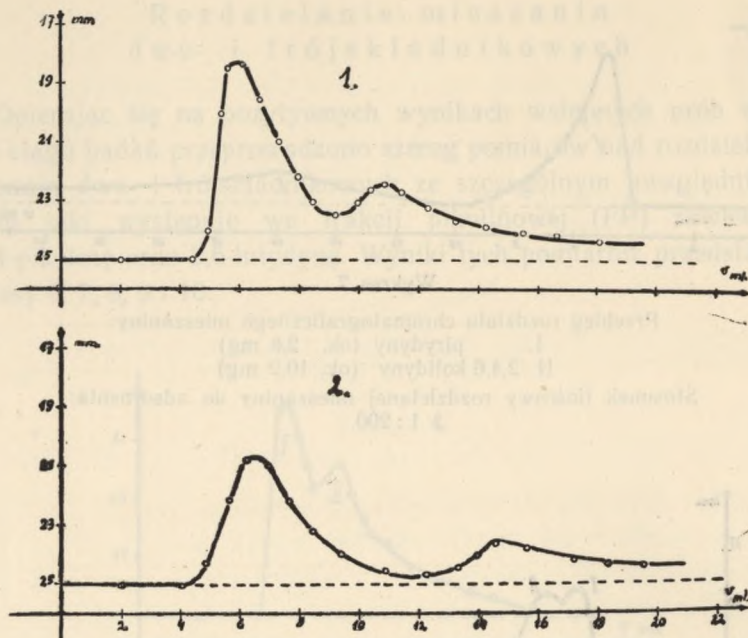
Wykres 8.

Przebieg rozdzielania chromatograficznego mieszaniny:

- | | | |
|------|----------------|---------------|
| I. | pirydyny | (ok. 2,4 mg) |
| II. | 4-pikoliny | (ok. 3,7 mg) |
| III. | 2,4,6-kolidyny | (ok. 10,9 mg) |

Stosunek ilościowy rozdzielanej mieszaniny do adsorbenta:
1 : 150.

rające pary zasad (różniące się co najmniej o grupę CH_2 w drobinie), których ilorazy stałych k równań izoterm adsorpcji różnią się znacznie od siebie (tabela VI). Na wykresie 6 podano dwie próby rozdelenia mieszaniny pirydyny z 4-pikoliną (iloraz stałych $k = 1,77$) przy różnym stosunku ilościowym (wagowo) rozdzielanej mieszaniny do adsorbenta. W obu wypadkach rozdzielanie jest niecałkowite (doliny między falami nie dochodzą do poziomu zerowej koncentracji) jednak



Wykres 9.

Przebieg rozdziału chromatograficznego mieszaniny:

- | | |
|--------------------------------|--------------------------------|
| 1) I. 3-pikoliny (ok. 1,9 mg) | 2) I. 3-pikoliny (ok. 1,0 mg) |
| II. 4-pikoliny (ok. 1,9 mg) | II. 4-pikoliny (ok. 1,0 mg) |
| III. 2,6-lutydyny (ok. 6,4 mg) | III. 2,6-lutydyny (ok. 3,2 mg) |

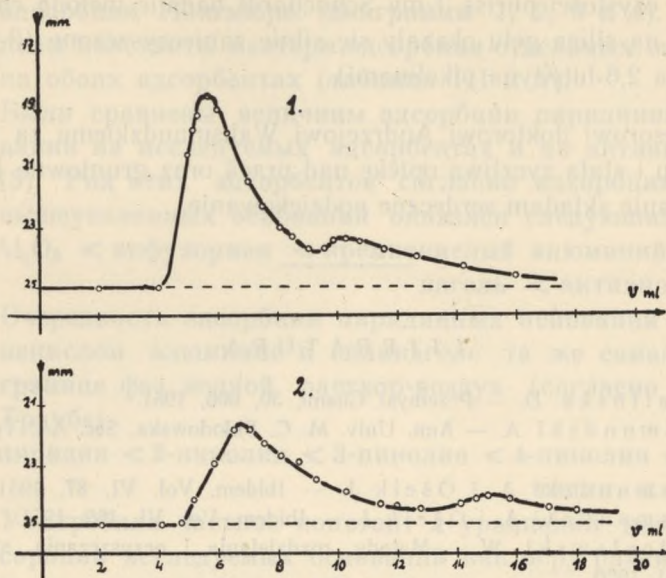
Stosunek ilościowy rozdzielanej mieszaniny do adsorbenta:

1 : 250

1 : 500

zmiana powyższego stosunku na korzyść adsorbenta wyraźnie polepsza rozdzielnie. Wykres 7 przedstawia wynik rozdziału chromatograficznego mieszaniny pirydyny z 2,4,6-kolidyną (iloraz stałych $k = 8,11$). W tym wypadku rozdzielanie na zastosowanej kolumnie (mimo małej ilości adsorbenta w stosunku do ilości rozdzielanej mieszaniny) jest zupełne.

Wyniki rozdzielania mieszanin trójskładnikowych przedstawiają wykresy 8, 9 i 10. Z wykresów tych szczególnie ważnymi są 9 i 10, gdyż przedstawione na nich wyniki dotyczą rozdzielania tzw. frakcji pikolinowej (FP). Na podstawie tych wyników stwierdzić można, że zastosowanie do rozdzielania tej frakcji metody chromatograficznej doprowadza w badanym wypadku do rozdzielania pikolin od 2,6-lutydyny (ilorazy stałych $k = 2,25$ i $1,90$). Małe różnice w zdolnościach adsorbowania się pikolin na silica gelu (iloraz stałych $k = 1,18$) powodują, że przechodzą one razem do przesączu i rozdzielenie ich na tym adsor-



Wykres 10.

Przebieg rozdziału chromatograficznego mieszaniny:

- 1) ok. 10 mg (1,0 ml 1% FP) 2) ok. 7 mg (0,7 ml 1% FP)

Stosunek ilościowy rozdzielanej mieszaniny do adsorbenta:

1 : 250

1 : 370

bencie, przy wodzie jako rozpuszczalniku, nie zachodzi. Chcąc uzyskać w przypadku frakcji pikolinowej całkowite rozdzielenie pikolin od 2,6-lytydyny trzeba także, jak wykazują pomiary, zastosować odpowiedniej wielkości kolumny adsorpcyjne (zależnie od ilości rozdzielanej mieszaniny) gdyż przy zbyt małej ilości adsorbenta brak jest miejsca na zupełne rozwinięcie chromatogramu (wykresy 9 i 10, pomiar 1).

Streszczając otrzymane wyniki można stwierdzić, że przy doborze odpowiedniej wielkości kolumny adsorpcyjnej można rozdzielić chromatograficznie badane zasady pirydynowe, gdy różnią się one co najmniej o grupą CH_2 w drobinie, stosując jako adsorbent silica gel a jako rozpuszczalnik wodę.

Wyzyskanie tych wyników na skalę techniczną jest mało praktyczne, lecz w przypadkach wykrywania i usuwania zanieczyszczeń otrzymanych inną drogą zasad pirydynowych mogą mieć one duże znaczenie. Dowodem tego jest fakt, że 3-pikolina oraz 2,6-lutydyna

o stopniu czystości puriss. f-my Schuchardt badane metodą chromatograficzną na silica gelu okazały się silnie zanieczyszczone (3-pikolina lutydyną a 2,6-lutydyna pikolinami).

Profesorowi doktorowi Andrzejowi Waksmundzkiemu za wskazanie tematu i stałą życzliwą opiekę nad pracą oraz gruntowne jej przedyskutowanie składam serdeczne podziękowanie.

L I T E R A T U R A

1. Rostafińska D. — *Przemysł Chem.*, 30, 606, 1951.
2. Waksmundzki A. — *Ann. Univ. M. C. Skłodowska, Sec. AA*, Vol. II, 63, 1948.
3. Waksmundzki A. i Ościk J. — *Ibidem*, Vol. VI, 87, 1951.
4. Waksmundzki A. i Ościk J. — *Ibidem*, Vol. VI, 109, 1951.
5. Świętosławski W. — *Metody rozdzielania i oczyszczania substancji*, str. 171, 1950.
6. Claesson S. — *Arkiv Kem. Mineral. Geol.*, 23 A, 1, 1946.
7. Ościk J. — *Wiadomości Chem.*, 7, 35, 1953.
8. Landolt - Börnstein — *Physikalisch-Chemische Tabellen*.
W. Świętosławski, B. Penkala, H. Kulczycka — *Przemysł Chem.* 29, 591, 1950.
9. Langmuir I. — *J. Am. Chem. Soc.*, 38, 2221, 1916; 40, 1361, 1918.
10. Szyszkowski B. — *Z. physik. Chem.*, 64, 385, 1908.

Р Е З Ю М Е

Употребляя аппарат Тизельюса-Клесона типа LKB 3003-10 и при помощи метода фронтального анализа была исследована адсорбция пиридинных оснований из водных растворов на инфузорной земле, силикагеле, кремнекислом алюминии и Al_2O_3 (стандартизованном по Брокману). Температура измерений $23^{\circ}C$.

1. Было констатировано отсутствие адсорбции на Al_2O_3 и очень незначительная адсорбция на инфузорной земле. Активация этих адсорбентов не обнаружила положительных результатов.
2. Были получены изотермы адсорбции исследуемых оснований на кремнекислом алюминии и силикагеле и констатировано соответствие их хода с уравнением изотермы

адсорбции Лэнгмюра (диаграммы 1, 2, 3 и 4). Исчислены константы изотерм адсорбции отдельных оснований на обоих адсорбентах (таблица III и V).

3. Были сравнены величины адсорбции пиридинных оснований на исследуемых адсорбентах и на активном угле (3). Ряд этих адсорбентов согласно адсорбции на них вышеуказанных оснований оказался следующим:

Al_2O_3 < инфузорная < кремнекислый алюминий < силикагель < активной уголь.

4. Очередность адсорбции пиридинных оснований на кремнекислом алюминии и силикагеле та же самая как на границе фаз водной раствор-воздух (согласно правилу Траубе).

пиридин < 2-пиколлин < 3-пиколлин < 4-пиколлин < 2,6 лютидин < колидин.

5. Употребляя частные константы k уравнений изотерм адсорбции исследуемых оснований как меру разниц адсорбируемостей (таблица VI) — было сравнено их селективность адсорбции на данных адсорбентах. Было сконстантировано, что самые большие разницы адсорбируемостей пиридинных оснований получаются при адсорбции на силикагеле.

6. Было сконстантировано очень малое влияние перемены асимметрии молекул изомерических пиколинов на их адсорбируемости. Разницы адсорбируемостей этих веществ на исследуемых адсорбентах оказались очень малыми.

Были проведены испытания хроматографического раздела исследуемых оснований на силикагеле при помощи метода вымывания.

1. Была обнаружена достаточная селективность адсорбции оснований отличающихся группой CH_2 , достаточная для их раздела хроматографическим методом.
2. Изомерические пиколины при вымывании фильтруются вместе и в случае раздела пиколиновой фракции (FP) существует возможность отделить их от 2,6-лютидина.

SUMMARY

Using the Tiselius-Claesson's apparatus typ LKB 3003-10 by the method of frontal analysis the adsorption of pyridine bases from aqueous solutions on silicous earth, silica gel, aluminium silicate and Al_2O_3 (standardized to Brockmann) was studied. Temperature of measurements 23°C .

1. Absence of adsorption on Al_2O_3 and a very weak one were found on silicous earth. Activation of the adsorbents failed to give positive results.
2. The adsorption isotherms of the investigated bases on aluminium silicate and silica gel were obtained of Langmuir's isotherm was found (diagrams 1, 2, 3 and 4). Constants of adsorption isotherms of the separate bases on both adsorbents were calculated (table III and V).
3. The extent of adsorption of pyridine bases on the investigated adsorbents and on activated carbon was compared (3). The order of these adsorbents according to the extent of adsorption of the above bases on them is as follows:

$\text{Al}_2\text{O}_3 < \text{silicous earth} < \text{aluminium silicate} < \text{silica gel}$
 $< \text{activated carbon}$

4. Successiveness in adsorption series of pyridine bases on aluminium silicate and on silica gel is the same as on the interface aqueous solution-air (in accordance with the rule of Traube)
 $\text{pyridine} < 2\text{-picoline} < 3\text{-picoline} < 4\text{-picoline} < 2,6\text{-lutidine}$
 $< 2,4,6\text{-collidine}$
5. Using as a measure of differences in adsorbability the quotients of constants k of adsorption isotherms equation of investigated bases (table VI) their selectivity of adsorption on the given adsorbents was compared. It was found, that the greatest differences in adsorbability of pyridine bases are obtained during their adsorption on silica gel.

6. The change in the assymetry of molecules of isomeric picolins have a very small effect on their adsorbability. Differences in adsorbability of these substances on the investigated adsorbents appeared to be very small.

Tests were carried out to separate chromatographically the investigated bases on silica gel by using the elution method.

1. A sufficient selectivity of adsorption of bases whose molecules differ by the CH_2 group was demonstrated and it suffices for their separation by the chromatographic method.
2. Isomeric picolines pass during elution together to the filtrate and in case of separation of the picoline fraction (FP) they are separated from 2,6-lutidine.

