

Z Katedry Chemii Nieorganicznej Wydziału Farm. AM w Lublinie
Kierownik: prof. dr Andrzej Waksmundzki

Andrzej WAKSMUNDZKI, Teresa WAWRZYNOWICZ,
Halina SZUMIŁO

**Adsorpcja niektórych fenoli na żelach krzemionkowych preparowanych
w ich obecności**

**Адсорбция некоторых фенолов на силикагелях препарированных
в наличии фенолов**

Adsorption of Some Phenols on Silica-Gels Prepared in Their Presence

Od czasu ukazania się prac Poliakowa i współprac. [8, 9] stale postępują badania nad własnościami adsorpcyjnymi żeli krzemionkowych. Już oni wskazali na szczególną zdolność żelu do formowania takiej struktury powierzchniowej, dla której wykazuje on specyficzną własność wybiórczego adsorbowania określonych substancji. Ale dopiero Dickey podał metodę preparowania specyficznie adsorbującego żelu [5]. Z jednej strony wielu autorów podejmowało próby wyjaśnienia zjawiska specyficznej adsorpcji [6, 7], a z drugiej prowadzono prace zmierzające do praktycznego wykorzystania tej własności żelu krzemionkowego, to jest do preparowania żelu o zwiększonej zdolności adsorbowania określonych związków czy grup związków. Niejako przeglądem i kontynuacją kierunkowych badań są prace Waksmundzkiego i współprac. [11, 12, 13, 14].

Zestawiając związki [1—4, 9, 10, 15], wobec których aktywowano żele krzemionkowe, można stwierdzić, że najliczniej reprezentowane są alkaloidy; w tej grupie dokonywano nawet rozdziału stereoizomerów [1, 2, 15], następnie pirydyna oraz homologi i pochodne [10], barwniki z grupy azowych [3] itp., a więc związki o dużej cząsteczce i dużym ciężarze cząsteczkowym. W opisywanych przypadkach stwierdzono znaczny wzrost zdolności adsorpcyjnej żeli w stosunku do tych substancji, w obecności których były one wytrącane. W związku z tym wydawało się interesujące zbadanie, czy możliwe jest również otrzymanie adsorbentów specyficznych dla fenoli.

W procesie technologicznym fenole otrzymuje się głównie przez sulfonowanie węglowodorów aromatycznych, a następnie stapianie z KOH. Mimo stosowania różnych zakresów temperatury w procesie sulfonowania i wielokrotnej krystalizacji trudno ustrzec się przed zanieczyszczeniami izomerycznymi połączeniami (np. w procesie otrzymywania α -naftolu). Wobec szerokiego zastosowania praktycznego adsorpcji do usuwania zanieczyszczeń i rozdzielania mieszanin — preparatyka specyficznego adsorbenta dla fenoli przedstawiała interesujące zagadnienie również ze względów praktycznych. Możliwość zastosowania specyficznego adsorbenta pozwoliłaby na zaadsorbowanie domieszki izomeru i tym samym oczyszczanie produktów syntezy.

CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA

Celem pracy była preparatyka żeli krzemionkowych jako specyficznych adsorbentów dla niektórych fenoli i zbadanie ich zdolności adsorpcyjnej. Jako substancje uaktywniające wybrano przedstawicieli kilku grup fenoli, a mianowicie: 1) z grupy fenoli wielohydroksylowych — rezorcynę, 2) z bocznym rozgałęzionym łańcuchem — tymol, 3) ze skondensowanym pierścieniem aromatycznym — β -naftol, 4) ze skondensowanym pierścieniem heterocyklicznym — 8-hydroksychinolinę.

Żel krzemionkowy preparowano w następujący sposób: do roztworu sporządzonego z 30 ml szkła wodnego o gęstości 1,4 w 275 ml wody, dodawano 0,2 g odpowiedniego fenolu, rozpuszczonego w niewielkiej ilości alkoholu metylowego i wytrącano żel 30 ml lodowatego kwasu octowego. Równolegle do adsorbentów specyficzenie aktywowanych preparowano w taki sam sposób żel porównawczy (bez dodatku substancji uaktywniających). Po 48 godz. hydrożel suszono na powietrzu na płytkach szklanych. Kserożel proszkowano, przesiewano przez sita o wymiarach oczek od 0,15 do 0,25 mm i następnie przemywano wodą do zaniku reakcji na octany i alkoholem metylowym do ujemnej reakcji na fenole z odczynnikiem Wachtmeistera (bis-dwuazowana benzydyna). Przemyte żele suszono w suszarce w temp. 110° w ciągu 3 godz., a następnie w temp. 135° przez 3 godz. i temp. 180° przez 5 godz.

W ten sposób przygotowano następujące żele: kontrolny (0), strącony wobec rezorcyny (1), strącony wobec tymolu (2), strącony wobec β -naftolu (3), strącony wobec 8-hydroksychinoliny (4).

Pomiaru adsorpcji fenoli na tak spreparowanych żelach dokonywano metodą dynamiczną w kolumnienkach szklanych o wymiarach ϕ 0,9 cm i długości 15 cm. Napełniano je żelem o wielkości ziaren od 0,15 mm do 0,25 mm, przez sedymentację. Po osadzeniu się żelu na kolumnę wprowadzano roztwory poszczególnych fenoli o określonym stężeniu.

Przygotowano alkoholowe roztwory o stężeniu: 0,001 M, 0,005 M i 0,01 M dla następujących fenoli: rezorcyny (R), tymolu (T), β -naftolu (β -N), α -naftolu (α -N), 8-hydroksychinoliny (8-Ox).

Wyciek zbierano do mikroprobówek wykalibrowanych na objętość 0,5 ml. Za pomocą odczynnika Wachtmeistera wyznaczono pierwszą probówkę, w której pojawił się fenol. Frakcja z próbą ujemną wyznaczała tzw. objętość przebiccia V_0 . Z różnicy objętości przebiccia V_0 i wyznaczonej uprzednio martwej objętości kolumny V_k otrzymano poprawioną objętość przebiccia V . Znając stężenie roztworu fenolu wprowadzanego na kolumnę, obliczono ilość substancji zaadsorbowanej na 1 g adsorbenta ze wzoru:

$$a = V \cdot c$$

gdzie:

V — poprawiona objętość progowa,

c — stężenie roztworu.

Wyniki pomiarów badanych fenoli wyrażone jako wartość (a) dla stężenia 0,01 M podano w tab. 1.

Tabela 1

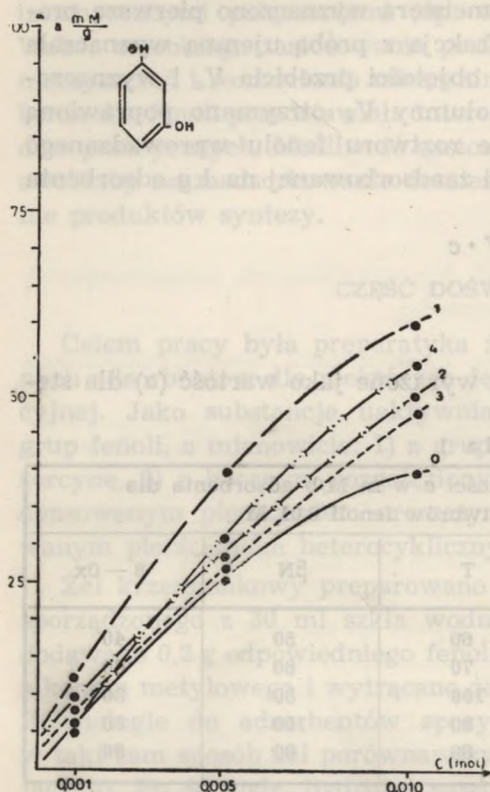
Roztwór AdSORBENT	Średnie wartości a w m M/b adsorbenta dla roztworów fenoli 0,01 M			
	R	T	β N	8 — 0x
0	40	60	50	40
1	60	70	60	60
2	50	100	80	80
3	47,5	80	100	80
4	55	80	80	80

Na podstawie wyliczonej wartości (a) obliczono zdolność adsorbcyjną żeli, jako stosunek $\frac{aG}{aG_k}$; aG — wielkość adsorpcyjna na badanym żelu; zaś aG_k wielkość adsorpcyjna na żelu porównawczym. Wielkości te podano w tab. 2.

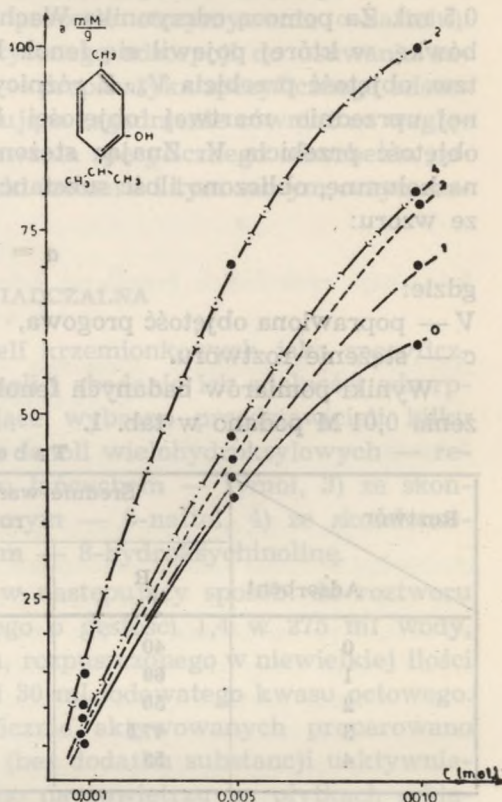
Tabela 2

Roztwór AdSORBENT	Zdolność adsorpcyjna: $\frac{aG}{aG_k}$			
	R	T	β N	8 — 0x
1	1,5	1,17	1,2	1,5
2	1,2	1,7	1,6	2,0
3	1,19	1,4	2,0	2,0
4	1,4	1,4	1,6	2,0

Celem graficznego przedstawienia własności adsorpcyjnych preparowanych żeli wykreślono izotermy adsorpcji jako zależność $\alpha = f(c)$ — ryc. 1, 2, 3, 4.



Ryc. 1. Izotermy adsorpcji rezorcyny (R), 0 — żel porównawczy, 1 — żel aktywowany rezorcyną, 2 — żel aktywowany tymolem, 3 — żel aktywowany β -naftolem, 4 — żel aktywowany 8-hydroksychinoliną

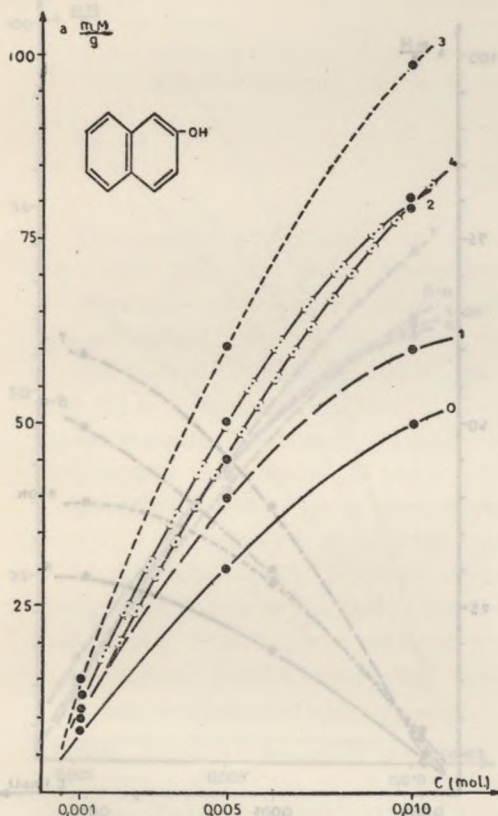


Ryc. 2. Izotermy adsorpcji tymolu (T), oznaczenia jak przy ryc. 1

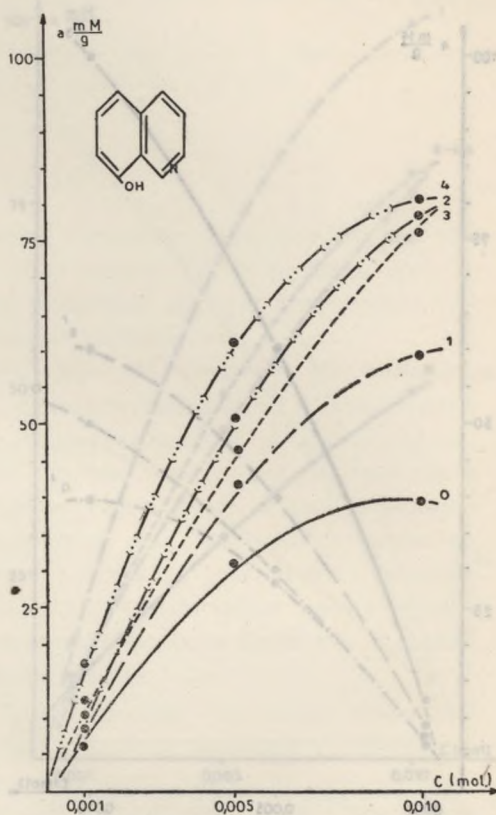
WYNIKI POMIARÓW I WNIOSKI

Rozpatrując wartości absolutnej adsorpcji, można stwierdzić, że najsilniej adsorbują się substancje z roztworów tych fenoli, wobec których był wytrącony żel (tab. 1 — pozycje wytłuszczone). Jednocześnie obserwuje się przy przesączaniu jednego fenolu przez adsorbent aktywowany innym fenolem również wzrost adsorpcji w zestawieniu z adsorpcją na żelu porównawczym (tab. 1).

Najmniejszą zdolność adsorpcji wykazuje żel aktywowany rezorcyną; największe żele aktywowane: β -naftolem i 8-hydroksychinoliną (tab. 2). Porównując przebieg izoterm na wykresach (ryc. 1—4) można stwierdzić wzrost adsorpcji fenoli na każdym badanym żelu aktywowanym w po-



Ryc. 3. Izotermy adsorpcji β -naftolu (β -N); oznaczenia jak przy ryc. 1

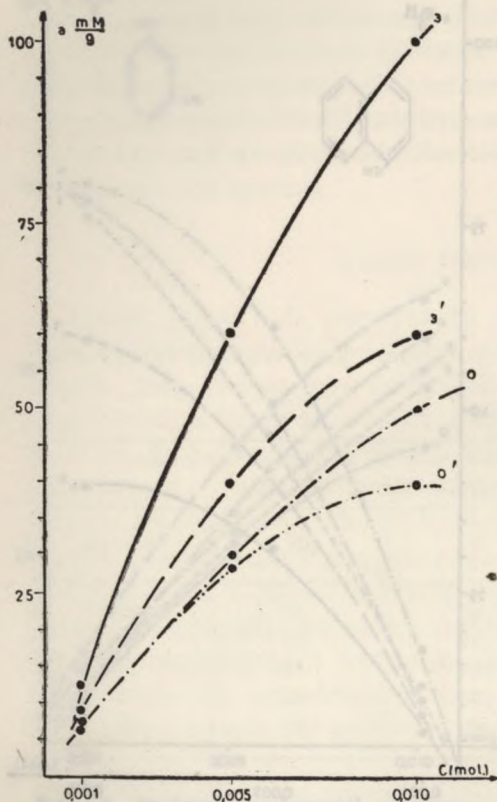


Ryc. 4. Izotermy adsorpcji 8-hydroksychinoliny (8-Ox); oznaczenia jak przy ryc. 1

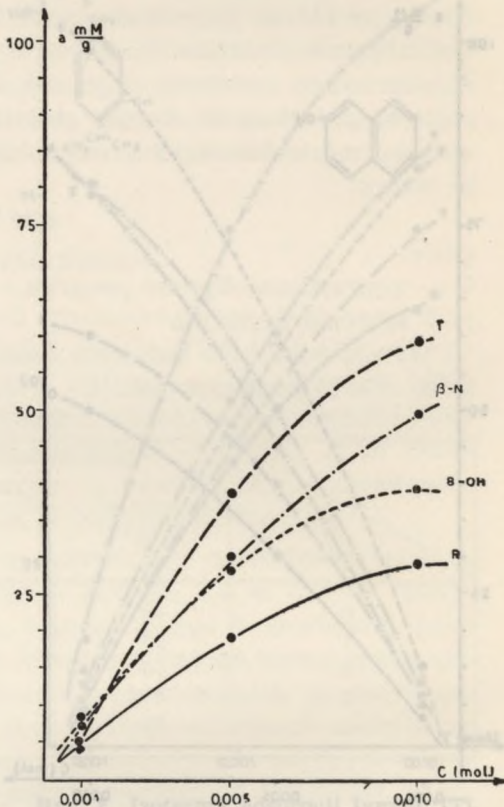
równaniu do żelu porównawczego. Graficznie ten wzrost adsorpcji przedstawia odcinek rzędnych zawarty między izotermą żelu porównawczego a izotermą żelu specyficznie aktywowanego.

Żele niespecyficzne dla każdej substancji fenolowej wykazują większą zdolność adsorpcyjną aniżeli żel porównawczy (ryc. 1—4). Substancje o rozbudowanej przestrzennej strukturze, jak tymol czy β -naftol, adsorbują się silniej niż rezorcyną, zarówno na żelach specyficznych, jak i na porównawczym (ryc. 2 i 3).

Przebieg izoterm dla 8-hydroksychinoliny (ryc. 4) nie wskazuje na znaczne zwiększenie adsorpcji tej substancji na żelu specyficznym. Jest ona zbliżona do adsorpcji na żelach aktywowanych tymolem i β -naftolem — szczególnie dla większych stężeń.



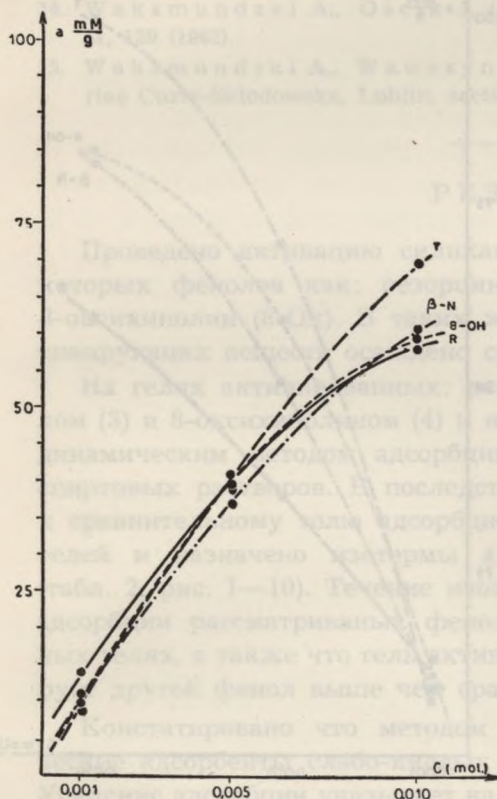
Ryc. 5. Porównanie adsorpcji α - i β -naftolu na żelu aktywowanym β -naftolem; 3 i 0 — izotermy adsorpcji β -naftolu, 3' i 0' — izotermy adsorpcji α -naftolu



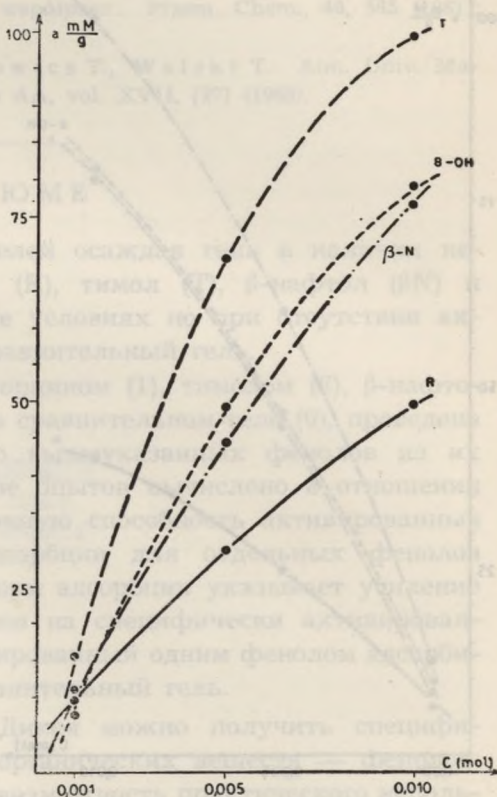
Ryc. 6. Adsorpcja fenoli na żelu porównawczym (O); R — rezorcyna, T — tymol, β -N- β -naftol, 8-Ox — 8-hydroksychinolina

Porównanie wielkości adsorpcji α - i β -naftolu wykazuje znaczny wzrost adsorpcji β -naftolu na żelu aktywowanym β -naftolem, co wskazuje na możliwość rozdzielenia tych dwu związków (ryc. 5). Potwierdzono to doświadczalnie przesączając przez kolumnę adsorbenta specyficznego dla β -naftolu mieszaninę α - i β -naftolu w stosunku 1:1. W wycieku, jako pierwszy pojawił się α -naftol, co potwierdzono chromatograficznie metodą chromatografii cienkowarstwowej.

Rozpatrując własności poszczególnych żeli krzemionkowych, można stwierdzić, że najniższą zdolność adsorpcyjną wykazuje żel porównawczy (ryc. 6), a największą żele aktywowane tymolem, β -naftolem i 8-hy-



Ryc. 7. Adsorpcja fenoli na żelu aktywowanym rezorcyną (1); oznaczenia jak przy ryc. 6



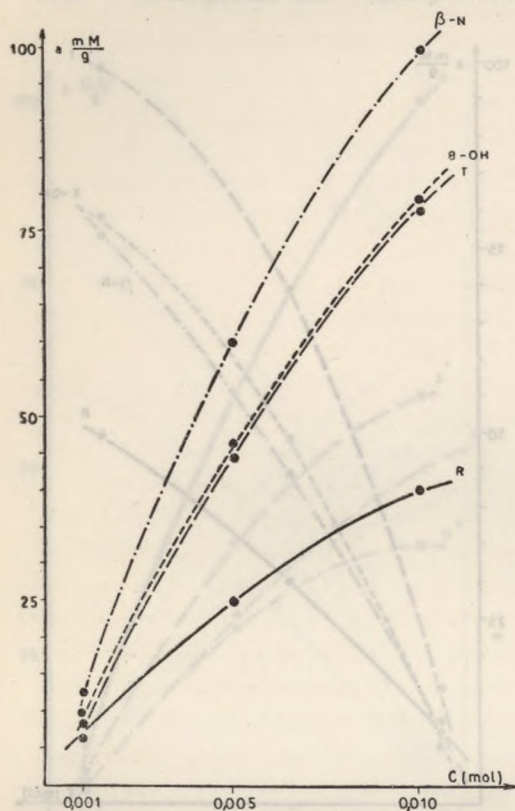
Ryc. 8. Adsorpcja fenoli na żelu aktywowanym tymolem (2); oznaczenia jak przy ryc. 6

droksychinoliną (ryc. 8—10). Układ izoterm dla żelu aktywowanego rezorcyną wskazuje na małą specyficzność tego adsorbenta, zarówno wobec rezorcyny, jak i innych badanych fenoli (ryc. 7).

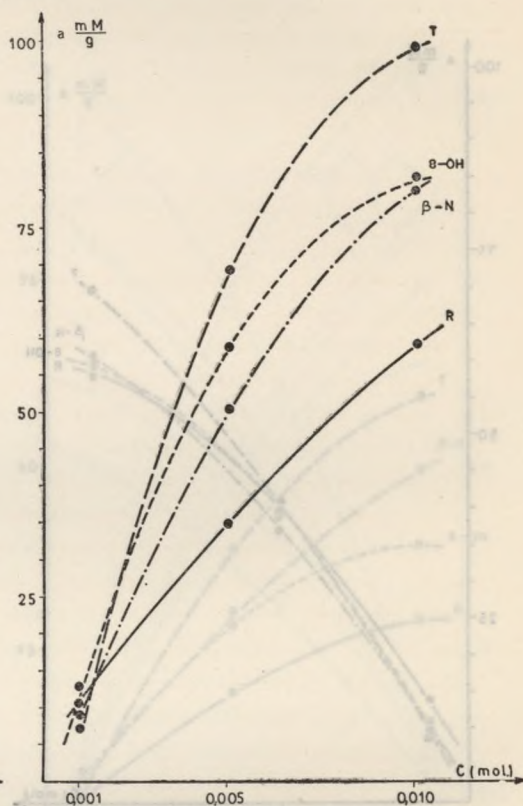
W dotychczasowych pracach pomiary adsorpcji przeprowadzano z roztworów wodnych, natomiast w przedstawionej pracy i poprzedniej, dotyczącej alkaloidów, zastosowano roztwory alkoholowe.

Otrzymane i przedstawione w pracy wyniki potwierdzają tezę Dickeya i innych autorów wymienionych w literaturze o możliwości otrzymania

specyficznych adsorbentów w stosunku do określonej z góry substancji, w tym przypadku do substancji organicznej o charakterze słabych kwasów — do fenoli.



Ryc. 9. Adsorpcja fenoli na żelu aktywowanym β -naftolem (3); oznaczenia jak przy ryc. 6



Ryc. 10. Adsorpcja fenoli na żelu aktywowanym 8-hydroksychinoliną (4); oznaczenia jak przy ryc. 6

PIŚMIENNICTWO

1. Beckett A. H., Anderson P.: J. Pharm. Pharmacol., **12** Suppl., 228 I (1960).
2. Beckett A. H., Anderson P.: Nature, **174**, 1074 (1957).
3. Bermhard S. A.: J. Am. Chem. Soc., **74**, 4946 (1952).
4. Dickey F. H.: J. Phys. Chem., **56**, 695 (1955).
5. Dickey F. H.: Proc. Natl. Acad. Sci., **35**, 227 (1949).
6. Haldemann R. G., Enmutter P. H.: J. Phys. Chem., **59**, 1039 (1955).
7. Morrison J. L. i współprac.: Can. J. Chem., **37**, 1986 (1959).
8. Poliakow M. W., Kuleszyna Ł. P., Nejmark J. E.: Ż. Fiz. Chim. **10**, 100 (1957).

9. Poliakow M. W. i współprac.: *Ż. Fiz. Chim.*, **4**, 454 (1953).
10. Waksmundzki A.: *Rocz. Chem.*, **32**, 323 (1958).
11. Waksmundzki A., Ościk J. i współprac.: *Przem. Chem.*, **40**, 387 (1961).
12. Waksmundzki A., Ościk J. i współprac.: *Przem. Chem.*, **40**, 432 (1961).
13. Waksmundzki A., Ościk J. i współprac.: *Przem. Chem.*, **40**, 527 (1961).
14. Waksmundzki A., Ościk J. i współprac.: *Przem. Chem.*, **40**, 565 (1961); **41**, 129 (1962).
15. Waksmundzki A., Wawrzynowicz T., Wolski T.: *Ann. Univ. Mariae Curie-Skłodowska, Lublin, sectio AA*, vol. XVII, [27] (1962).

РЕЗЮМЕ

Проведено активацию силикагелей осаждая гель в наличии некоторых фенолов как: резорцин (R), тимол (T), β -нафтол (β N) и 8-оксихинолин (8-Ox). В таких же условиях но при отсутствии активизирующих веществ осаждено сравнительный гель.

На гелях активированных: резорцином (1), тимолом (2), β -нафтолом (3) и 8-оксихинолином (4) и на сравнительном геле (0), проведено динамическим методом адсорбцию вышеуказанных фенолов из их спиртовых растворов. В последствие опытов вычислено в отношении к сравнительному гелю адсорбционную способность активированных гелей и назначено изотермы адсорбции для отдельных фенолов (табл. 2, рис. 1—10). Течение изотерм адсорбции указывает усиление адсорбции рассматриваемых фенолов на специфически активированных гелях, а также что гель активированный одним фенолом адсорбирует другой фенол выше чем сравнительный гель.

Констатируется что методом Дикеля можно получить специфические адсорбенты слабо-кислых органических веществ — фенолов. Усиление адсорбции указывает на возможность практического использования специфически адсорбирующих силикагелей для разделения некоторых изомеров например α и β -нафтолов что проведено в представленных опытах.

SUMMARY

Silica-gels were activated by precipitating the gel in the presence of the following phenols: resorcin (R), thymol (T), β -naphtol (β -N), 8-hydroxyquinoline (8-Ox). Under identical conditions the reference gel was precipitated without the addition of activating substances.

The adsorption of the above phenols from alcoholic solutions on gels activated with resorcin (1), thymol (2), β -naphtol (3), 8-hydroxyquinoline (4) and on the reference gel (0) was determined by the

dynamic method. From the experimental results the adsorption isotherms of the phenols were plotted and the adsorption ability of the activated gels was calculated (relative to the reference gel, Table 2, Figs. 1—10). The adsorption isotherms indicate an increased adsorption of the phenols on the specific adsorbents; a gel activated with any of the phenols adsorbs also more strongly other phenols, in comparison to the reference gel. It was found that by the Dickey's method specific adsorbents can be obtained for weak organic acids — phenols.

It follows from the comparison of the adsorption isotherms and of the calculated adsorption ability that the specifically activated silica-gels may be utilized in practice for the separation of some isomers, e. g., α - and β -naphthol, which was confirmed experimentally.

WYDAWCA
UMCS
LUBLIN

ANNALES
UNIVERSITATIS MARIAE CURIE - SKŁODOWSKA
LUBLIN—POLONIA

VOL. XVII

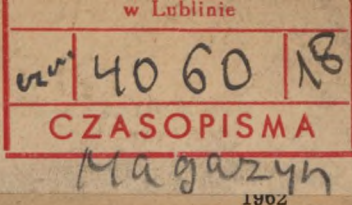
SECTIO AA

1962

1. M. Subotowicz, J. Kuranc, E. Krupa: A Galvanometric System for the High Precision Stabilization of the Current in the Thin Lens Bet-Ray Magnetic Spectrometer.
Układ galwanometryczny do stabilizacji prądu z dużą dokładnością w spektrometrze do promieniowania beta z cienką soczewką magnetyczną.
2. A. Malicki i J. Miczyński: Influence of Admixture of Argon on the Characteristics of Geiger-Müller Counters Filled with a Mixture of Neon and Ethyl Acetate, or with Neon and Ammonia.
Wpływ domieszek argonu na charakterystyki liczników Geigera-Müllera napełnionych mieszaniną neonu z octanem etylu i neonu z amoniakiem.
3. J. Lis, J. Mielnik: Energy Spectrum of Ions Obtained in a Glow Discharge with a Cylindrical Cathode.
Widmo energetycznych jonów uzyskiwanych z wyładowania jarzeniowego z cylindryczną katodą.
4. A. Waksmundzki, T. Wawrzynowicz, T. Wolski: Własności adsorpcyjne żeli krzemionkowych wytrączanych w obecności niektórych alkaloidów.
Adsorption Properties of Silica-Gels Precipitated in the Presence of Some Alkaloids.
5. Z. Zychiewicz-Zajdel: Badanie mechanizmów redukcji polarograficznej związków nitrowych w ciekłym amoniakacie azotanu litu cykliczną metodą woltamperometryczną.
Die Untersuchung von Mechanismen der polarographischen Reduktion von Nitroverbindungen im flüssigen $\text{LiNO}_3 \cdot n\text{NH}_3$ mittels zyklischer woltamperometrischer Methode.
6. Z. Zychiewicz-Zajdel: Zastosowanie równań Hammetta i Ilkoviča do badania mechanizmów redukcji polarograficznej związków nitrowych w ciekłym amoniakacie azotanu litu.
Die Anwendung der Gleichung von Hammett und Ilkovič zur Untersuchung von polarographischen Reduktionsmechanismen der Nitroverbindungen im flüssigen $\text{LiNO}_3 \cdot n\text{NH}_3$.
7. Z. Zychiewicz-Zajdel: Woltamperometria cykliczna chinonów w ciekłym amoniakacie azotanu litu.
Zyklische Voltamperometrie von Chinonen im flüssigen $\text{LiNO}_3 \cdot n\text{NH}_3$.
8. Z. Zychiewicz-Zajdel: Woltamperometria cykliczna związków azowych w ciekłym amoniakacie azotanu litu.
Zyklische Voltamperometrie der Azoverbindungen im flüssigen $\text{LiNO}_3 \cdot n\text{NH}_3$.



ANNALES
UNIVERSITATIS MARIAE CURIE
LUBLIN—POLONIA
VOL. XVII
SECTIO AA



9. Z. Zychiewicz-Zajdel: Woltamperometria cykliczna związków trójfenylometanowych w ciekłym amoniaku azotanu litu.
Zyklische Voltamperometrie der Triphenylmethanverbindungen im flüssigen $\text{LiNO}_3 \cdot n\text{NH}_3$.
10. J. Ościk: Adsorpcja z roztworów wieloskładnikowych. IV Roztwory regularne.
Adsorption from Multicomponent Solution IV Regular Solutions.
11. J. Trojanowski i A. Leonowicz: Ilościowe oznaczanie ligniny Björkmana w roztworze przy pomocy reakcji z floroglucyną.
A Quantitative Determination of Björkman's Lignin in a Solution by Reaction with Phloroglucinol.
12. J. Skierczyńska: Powolne procesy relaksacyjne na powierzchni Ge wywołane działaniem pola elektrycznego i światła.
Slow Relaxation Processes on the Surface of Ge Caused by the Action of an Electric Field and Light.
13. K. Zagórski: O możliwości bezpośredniego pomiaru potencjałów oksydacyjnych nieodwracalnych układów organicznych.
On Measurements of Oxidation Potentials of Irreversible Organic Systems.

Adresse:

UNIwersytet Marii Curie-Skłodowskiej

BIURO WYDAWNICTW

LUBLIN

Plac Litewski 5

POLOGNE