

溶 液 中 的 吸 附 作 用

V. 糖炭和硅胶从四氯化碳、苯和乙醇的二元混合溶剂中吸附苯甲酸

张 之 晶

顾 惕 人

(北京航空学院化学教研室) (北京大学化学系)

测定了糖炭和硅胶从四氯化碳、苯和乙醇的二元混合溶剂中吸附苯甲酸的等温线。固定苯甲酸的平衡浓度,以苯甲酸的吸附量与溶剂成分作图,对四氯化碳-苯体系所得曲线与直线呈负偏差,但无最低点;对四氯化碳-乙醇、苯-乙醇体系所得曲线呈 U 型,有最低点。两种吸附剂的结果均如此。因溶度不能说明全部结果,我们以溶剂与溶质间在表面上的顶替作用作了初步解释。

在应用色谱法时,选择适当的溶剂是成功的关键之一。采用混合溶剂不仅扩大了选择范围,而且从经验得知,其效果往往比纯溶剂好。但关于从混合溶剂中吸附溶质的研究报道却很少^[1],故选择混合溶剂主要凭经验。从混合溶剂中吸附溶质的研究,可为解决这类问题提供线索。本文报道糖炭和硅胶从四氯化碳、苯和乙醇的二元混合溶剂中吸附苯甲酸的一些实验结果。

实 验

原料

糖炭的制备方法与金积铨等^[2]报道的相同。于 1000°C 活化 8 小时。硅胶的制备方法简述如下:将硅酸钠稀释后加入 3 N 硫酸至 pH 4.5,静置一周,再在 70°C 烘烤一周,洗去硫酸,再用硝酸煮洗,以除杂质。使用前在 120°C 烘烤 4 小时。

所用苯甲酸和各有机溶剂均系北京试剂厂分析纯产品,各溶剂经分馏后使用。

实验

先配制单纯或混合溶剂的苯甲酸溶液。取上述溶液 50 毫升与 0.5 克吸附剂在室温下同摇。平衡后取溶液 20 毫升,以氢氧化钠溶液滴定,以酚酞为指示剂。设原始浓度为 C_0 ,吸附后的浓度为 C ,苯甲酸的吸附量 $\frac{x}{m}$ 按下式计算:

$$\frac{x}{m} = \frac{V(C_0 - C)}{m} \text{ (毫摩尔/克)}$$

式中 V 为溶液体积, m 为吸附剂重量, x 为毫摩尔数。

结 果 和 讨 论

从单纯溶剂中吸附苯甲酸

两种吸附剂从单纯溶剂中吸附苯甲酸的吸附次序是四氯化碳>苯>乙醇(图 1、2), 与溶度次序正好相反(苯甲酸在四氯化碳、苯和乙醇中的溶度分别为 4.2、12.23 和 36.9 克/100 毫升溶液^[3]). 但这并不意味溶度是影响吸附的唯一因素. 例如苯甲酸在上述三种溶剂中的溶度比约为 1:3:9, 但吸附量比却并不按此比例下降. 在考虑溶剂对吸附的影响时, 应同时注意溶剂-溶质和溶剂-吸附剂的相互作用, 而溶度只反映前一种作用. 例如 Bartell 等^[4]就曾指出, 只有当不同溶剂对吸附剂表面有相近的界面张力或粘附张力时, 才能运用溶度对吸附影响的规则. 倘若溶剂(如乙醇)与吸附剂(如硅胶)有较强烈的相互作用, 则两者形成的界面张力较低; 结果加入另一种溶质时不致引起界面张力的显著下降. 根据 Gibbs 吸附公式, 可知这意味着溶质在此种界面上的吸附不会很多. 换言之, 溶剂和吸附剂的相互作用越强, 溶质的吸附自然减少, 这就解释了极性硅胶从极性溶剂乙醇中吸附苯甲酸特别少的事实(图 2).

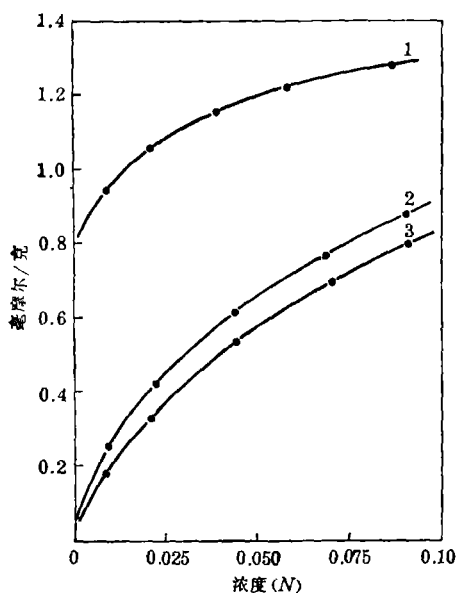


图 1 糖炭从单纯溶剂中吸附苯甲酸
1—CCl₄; 2—C₆H₆; 3—C₂H₅OH

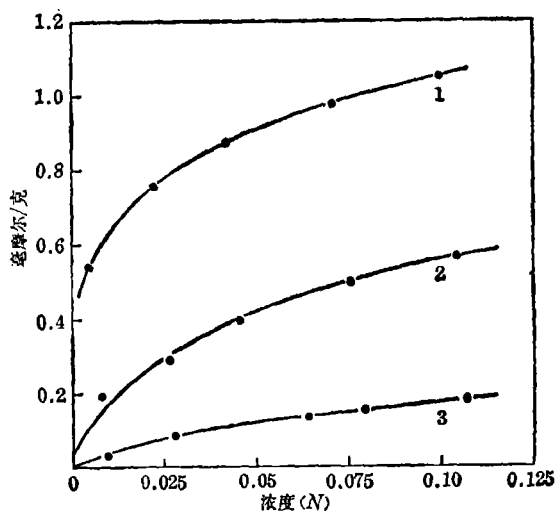


图 2 硅胶从单纯溶剂中吸附苯甲酸
1—CCl₄; 2—C₆H₆; 3—C₂H₅OH

从苯-四氯化碳体系中吸附苯甲酸

此体系中的两种溶剂皆是非极性的, 因此溶剂成分对溶质吸附的影响可能较简单. 图 3、4 表明, 固定平衡浓度时, 吸附量*随混合溶剂成分的改变而单调地变化, 这与 Heymann 等的结果定性地相似.

图中结果还表明, 吸附量和溶剂成分的关系与直线呈负偏差; 平衡浓度越低, 与直线

* 根据实验所得吸附等温线而得.

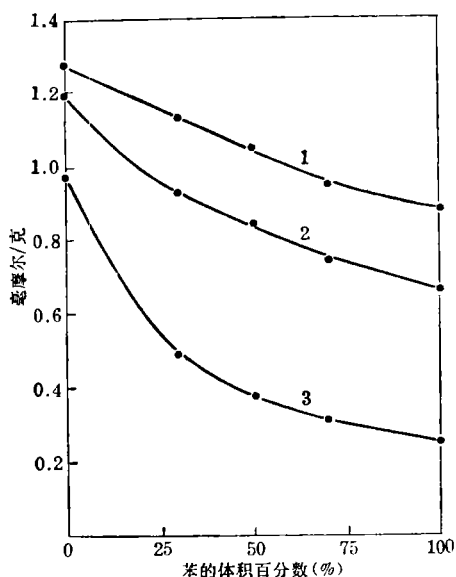


图3 糖炭从苯和四氯化碳混合溶剂中吸附苯甲酸——苯甲酸吸附量和溶剂成分的关系
1—0.09 N; 2—0.05 N; 3—0.01 N

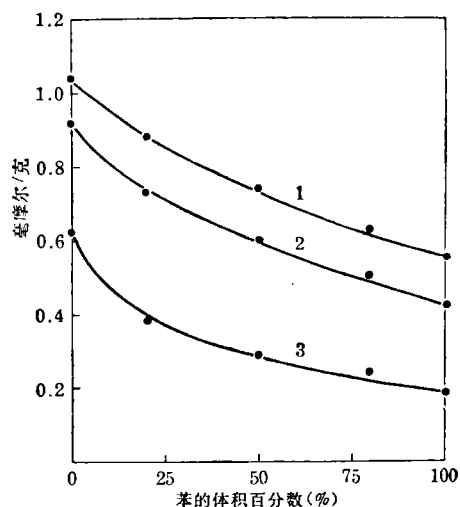


图4 硅胶从苯和四氯化碳混合溶剂中吸附苯甲酸——苯甲酸吸附量与溶剂成分的关系
1—0.09 N; 2—0.05 N; 3—0.01 N

的负偏差越大。关于这种现象的可能原因见下面的讨论。

从苯-乙醇或四氯化碳-乙醇中吸附苯甲酸

这两个体系中皆含一种非极性溶剂和一种极性溶剂,情况比较复杂(图5、6、7和8)。无论在四氯化碳或苯中加入少量乙醇,或是在乙醇中加入少量四氯化碳或苯,皆可使苯甲酸的吸附量显著下降。这与 Schilow 等^[5]的结果定性地相符。因吸附和溶解是两种相反的过程,而溶剂成分的变化当然会影响溶质的溶度,因此自然地想到上述结果可否由溶度的变化而得到说明。根据 Heymann 等^[3]的报道,苯甲酸在苯-乙醇体系中的溶度与溶剂成分的关系有最高点,位置约在苯和乙醇的体积比为 1:3 处,最高点的溶度约比苯甲酸在乙醇中的溶度大 3%。但从图 7、8 知吸附量的最低点约在苯和乙醇的体积比为 1:1 处,且最低点的吸附量约比从乙醇或苯中吸附时的小一个数量级。另外,苯甲酸在四氯化碳-乙醇体系中的溶度曲线无最高点^[3],但图 5、6 证明由此体系中吸附苯甲酸时,吸附量仍有明显的最低点。由此可见,从混合溶剂中吸附溶质时,溶度不是影响吸附的唯一因素,而且可能不是主要的因素。

我们认为上述结果可能与溶剂和溶质对表面的竞争有关。许多实验都说明,固体吸附剂(如炭或硅胶)从苯-乙醇或四氯化碳-乙醇等非理想二元溶液中吸附时,所得的吸附等温线一般都是 S 型的^[6],即在苯(或四氯化碳)含量少时吸附苯(或四氯化碳);乙醇含量少时吸附乙醇。也就是说,在溶剂甲中加入少量溶剂乙,则乙的行为就象溶质,其吸附很显著。因此,这时我们可把固体从混合溶剂中吸附溶质的问题看作是固体在一种溶剂(甲)、两种溶质(一是溶剂乙,一是吸附质)的混合溶液中的吸附。在混合溶液的吸附中,通常一种溶质的吸附会降低另一种溶质的吸附量^[3,7]。因溶质(苯甲酸)的浓度很低(约 <1%),而溶剂乙的浓度一般总要大得多(例如 10%),故溶剂乙从表面上顶走甲而使苯

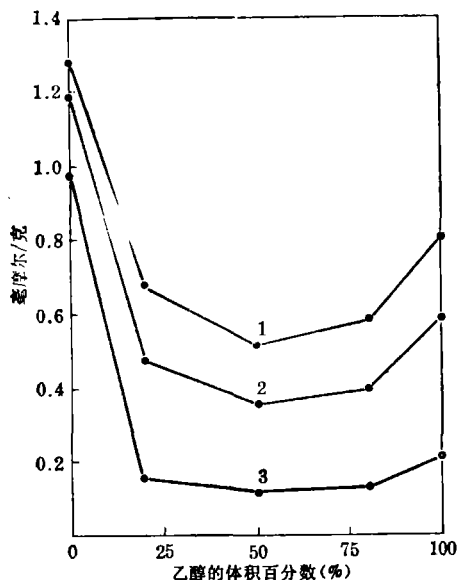


图5 糖炭从四氯化碳和乙醇混合溶剂中吸附苯甲酸——苯甲酸吸附量与溶剂成分的关系

1—0.09 N; 2—0.05 N; 3—0.01 N

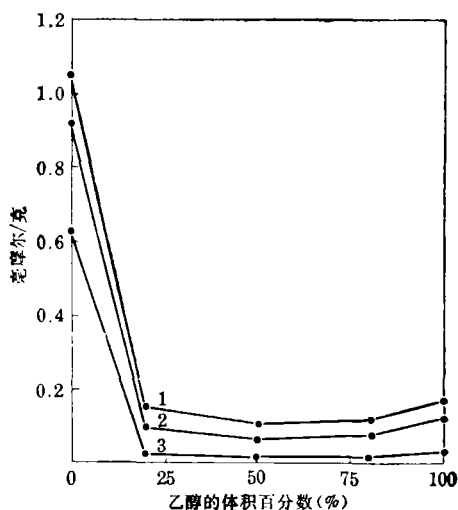


图6 硅胶从四氯化碳和乙醇混合溶剂中吸附苯甲酸——苯甲酸吸附量与溶剂成分的关系

1—0.09 N; 2—0.05 N; 3—0.01 N

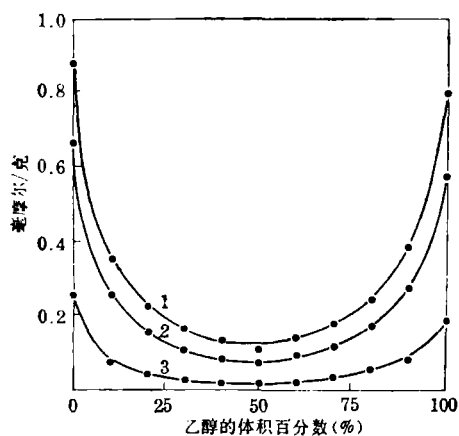


图7 糖炭从苯和乙醇混合溶剂中吸附苯甲酸——苯甲酸的吸附量与溶剂成分的关系

1—0.09 N; 2—0.05 N; 3—0.01 N

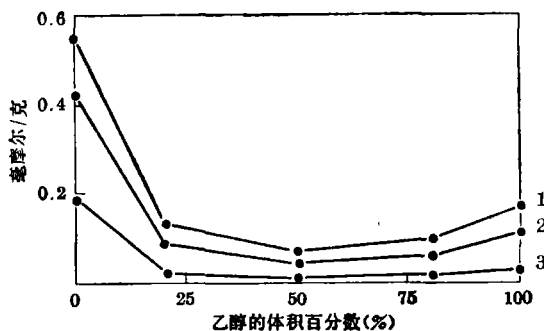


图8 硅胶从苯和乙醇混合溶剂中吸附苯甲酸——苯甲酸吸附量与溶剂成分的关系

1—0.09 N; 2—0.05 N; 3—0.01 N

甲酸解吸, 或直接从表面上顶走苯甲酸的能力皆很大。另一方面, 在溶剂乙中加入溶剂甲, 结果也相似。这就可定性地说说明我们的实验结果。

对于苯-四氯化碳体系, 苯甲酸的吸附量与溶剂成分的关系无最低点, 这可能是因为苯和四氯化碳都是非极性的, 因此溶剂的选择吸附不显著, 结果使苯甲酸的吸附量主要是由溶剂的吸附, 而是由溶液的性质所决定。但这并不意味着溶剂的吸附完全不起作用, 例如苯甲酸吸附量与溶剂成分的关系与直线呈负偏差, 这可能暗示溶剂的吸附仍起作用, 只

是不那么显著而已。

应当指出, 固体表面和溶液的结构都极其复杂, 再加上分子间各种复杂的相互作用, 使得现时的理论对这类问题几乎完全是束手无策。因此上面所说的显然只能是一种极初步的粗略解释。

参 考 文 献

- [1] J. J. Kipling, "Adsorption from Solution of Non-electrolytes", Academic Press, London and New York, 1965.
- [2] 金积铨, 顾惕人, 化学学报 **32**, 140 (1966).
- [3] E. Heymann, E. Boye, *Z. physik. Chem.* **A150**, 219 (1930).
- [4] F. E. Bartell, Y. Fu, *J. Phys. Chem.* **33**, 678 (1929).
- [5] N. Schilow, S. Pewsner, *Z. physik. Chem.* **118**, 361 (1925).
- [6] H. G. Cassidy, "Adsorption and Chromatography" (See "Technique of Organic Chemistry", Vol. V, ed. by A. Weissberger), Interscience, New York, 1951.
- [7] 王翰瑾, 赵存福, 顾惕人, 科学通报 **18**, 223 (1973).

ADSORPTION FROM SOLUTIONS

V. ADSORPTION OF BENZOIC ACID FROM MIXED SOLVENTS OF CARBON TETRACHLORIDE, BENZENE AND ETHYL ALCOHOL BY SUGAR CHARCOAL AND SILICA GEL

ZHANG ZHI-JING

GU TI-REN

(Laboratory of Chemistry, Beijing Aeronautics Institute)

(Department of Chemistry, Peking University)

ABSTRACT

In this investigation, we have studied the adsorption of benzoic acid from mixed solvents of carbon tetrachloride-benzene, carbon tetrachloride-ethyl alcohol, benzene-ethyl alcohol on sugar charcoal and silica gel. From mixed solvents of carbon tetrachloride-benzene, the adsorption of benzoic acid varied monotonically with the composition of mixed solvents, and a negative deviation from straight line is observed. From mixed solvents of carbon tetrachloride-ethyl alcohol and benzene-ethyl alcohol, either by adding small amount of ethyl alcohol into carbon tetrachloride (or benzene) or *vice versa*, the adsorption of benzoic acid always decreased sharply. The results of sugar charcoal and silica gel are similar qualitatively. Based on the assumption of competitive effects of solvents and solutes on the surface, the results may be explained.