

А.В. Киселев

Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии

Допущено Министерством высшего и среднего
специального образования СССР
в качестве учебного пособия
для студентов химических, биологических
и химико-технологических специальностей вузов



Москва «Высшая школа» 1986

ББК 24.5
К44
УДК 541.183 + 543.541

Рецензенты:

Кафедра общей и неорганической химии Куйбышевского государственного университета (зав. кафедрой проф. М. С. Вигдергауз) и проф. Д. П. Пошкус (Вильнюсский государственный университет им. В. Капсукаса)

Киселев А. В.

К44 Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии. — Учеб. пособие для хим., биол. и химико-технолог. спец. вузов. — М.: Высш. шк., 1986. — 360 с.: ил.

В пер.: 1 р. 10 к.

В книге излагаются химия поверхности неорганических и органических адсорбентов, их модифицирование, спектроскопия поверхностных соединений и адсорбции, термодинамика и молекулярно-статистическая теория адсорбции, теория межмолекулярных взаимодействий, адсорбция из растворов, жидкостная хроматография молекул и макромолекул, связь селективности адсорбционной хроматографии со структурой молекул и хроматокопния. Даются примеры анализа лекарственных веществ, иммобилизации ферментов и клеток.

К 1805000000—176
001(01)—86 16—86

543
ББК 24.5

Андрей Владимирович Киселев

Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии

Зав. редакцией С. Ф. Кондрашкова. Редактор А. В. Бородин. Мл. редакторы С. М. Ерохина, Л. С. Макарина. Художественный редактор Т. М. Скворцова. Художник В. М. Боровков. Технический редактор З. А. Муслимова. Корректор Р. И. Косинова

ИБ № 4788

Изд. № ХИМ-748. Сдано в набор 26.08.85. Подп. в печать 11.02.86. Формат 60×90^{1/16}. Бум. кн. журн. Гарнитура литературная. Печать высокая. Объем 22,5 усл. печ. л.+форзац 0,25 усл. печ. л. 23 усл. кр.-отт. 24,54 уч.-изд. л.+форзац 0,33 уч.-изд. л. Тираж 4000 экз. Зак. № 1745. Цена 1 р. 10 к.

Издательство «Высшая школа», 101430, Москва, ГСП-4, Неглинная ул., д. 29/14

Московская типография № 8 Союзполиграфпрома при Государственном комитете СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли, 101898, Москва, Центр. Хохловский пер., 7.

© Издательство «Высшая школа», 1986

ПРЕДИСЛОВИЕ

Предлагаемая вниманию читателей книга представляет собой переработанный курс лекций, которые автор читал на химическом факультете Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова.

Роль межмолекулярных взаимодействий и химии поверхности твердых тел в естествознании (химии, физике, биологии, медицине, гигиене окружающей среды, геологии и почвоведении), промышленности и сельском хозяйстве чрезвычайно велика. Адсорбция является одним из важных проявлений межмолекулярных взаимодействий. Поэтому адсорбция, и, в частности, адсорбционная хроматография, помимо практических применений, служит важным и удобным средством изучения не только химии поверхности и межмолекулярных взаимодействий, но также структуры и конформации сложных молекул, дополняя в этом отношении прямые структурные методы. Основные результаты исследований в этих областях составляют содержание пособия. Материал излагается в форме лекций, что наиболее удобно как для студентов и аспирантов, так и для преподавателей. В пособии отражены в основном те области науки, в которых автор и его сотрудники имеют длительный опыт исследовательской и преподавательской работы. Вместе с тем пособие готовит читателя к самостоятельному ознакомлению с не вошедшими в него разделами. В конце каждой лекции приведены ссылки на необходимую для этого дополнительную литературу (список которой приведен в конце книги).

Предполагается, что читатель знаком с основами физической химии в рамках «Курса физической химии», написанного коллективом авторов под редакцией Я. И. Герасимова (Химия, М., 1973, т. 1), в частности, с гл. XVI—XIX и дополнением, посвященным поверхностным явлениям, адсорбции и газовой хроматографии.

Многолетний опыт автора привел к заключению о целесообразности двухступенчатой компоновки содержания курса. Вначале читатель знакомится с самими объектами исследования — адсорбентами с разной структурой и химией поверхности, а также с качественными представлениями о межмолекулярных взаимодействиях и о их связи со строением адсорбирующихся молекул и адсорбентов. Это предварительное ознакомление производится в основном на примере более простого случая адсорбции из газовой фазы и газоадсорбционной хроматографии. После этого делается переход к количественному рассмотрению этих вопросов. Однако количественные расчеты к настоящему времени можно сделать только для адсорбции газов на наиболее однородных адсорбентах. Более сложный случай адсорбции из растворов рассматривается на основе качественных представлений, поскольку теория адсорбции из растворов с количественным учетом межмолекулярных взаимодействий еще не разработана. В соответствии с этим курс лекций разделен на три части.

В первой части описывается химия поверхности и адсорбционные свойства основных неорганических и органических адсорбентов (от таких одноатомных непористых и однородных, как графитированные сажи, до пористых органических полимеров), адсорбционное и химическое модифицирование поверхности адсорбентов, спектроскопическое исследование поверхностных соединений и адсорбционных комплексов. В этой части устанавливается качественная связь структуры молекул с адсорбционными свойствами, ярко проявляющаяся в хроматографии.

Во второй части курса после краткого изложения термодинамики адсорбции и способов получения термодинамических характеристик адсорбции из хроматографических измерений излагается молекулярно-статистическая теория адсорбции, теория межмолекулярных взаимодействий в атом-атомном приближении и количественные расчеты термодинамических характеристик адсорбции, исходя из

известных структур адсорбента и адсорбируемой молекулы. Важное значение имеет представленное в этой части курса решение обратной задачи — определение структурных параметров на основе хроматографических измерений (хромато-структурный метод, хроматоскопия). В этой же части на основе простых молекулярных моделей описывается адсорбция при более высоких заполнениях поверхности, ассоциация адсорбированных молекул и фазовые переходы в двумерном состоянии.

Наконец, третья часть курса посвящена адсорбции из растворов и молекулярной жидкостной адсорбционной хроматографии. Здесь обращается внимание на качественные связи измеряемых величин со структурой молекул раствора и природой адсорбента.

В курсе приведены многочисленные примеры практического применения главным образом газовой и молекулярной жидкостной хроматографии на адсорбционно или химически модифицированных адсорбентах для анализа углеводородов, их производных и гетероциклических соединений. Особое внимание уделено анализу вредных примесей, разделению углеводов, стероидов, гликозидов, азолов, азинов, а также таких важных галогенпроизводных, как фреоны и пестициды. Адсорбция микотоксинов, представляющих собой одну из серьезнейших пищевых и кормовых проблем, рассматривается как в аспекте хроматографического их анализа, так и в аспекте хроматоскопического исследования структуры их молекул. В конце курса приведены примеры адсорбции и хроматографии синтетических и природных макромолекул. Здесь рассматривается иммобилизация некоторых ферментов и клеток (например, для осахаривания крахмала, изомеризации глюкозы, для решения проблем искусственной почки), а также вопросы хроматографической очистки вирусов, в частности, вирусов гриппа и шигуры.

В этом пособии впервые изложены в едином комплексе проблемы химии поверхности, межмолекулярных взаимодействий и адсорбционной хроматографии по возможности на молекулярном уровне.

Развитие хроматографии обеспечило возможность изучения влияния химии поверхности на межмолекулярные взаимодействия адсорбента главным образом с изолированными молекулами самых разнообразных веществ, адсорбирующихся из газовой фазы и жидких растворов в области малых заполнений поверхности, и, вместе с тем, потребовало создания возможно более однородных адсорбентов. В связи с этим теоретическая часть курса ограничена расчетами для однородных адсорбентов и в пособие не включены адсорбенты с сильно неоднородной поверхностью, не имеющие непосредственного применения в хроматографии. В нем не рассматриваются также теории ионообменной и ситовой (гель-фильтрационной) хроматографии, по которым имеются специальные руководства. Вместе с тем в пособии даются необходимые сведения о макропористых неионогенных и ионогенных адсорбентах и химических реакциях модифицирования их поверхности, которые облегчают читателю ознакомление с этими важными хроматографическими методами.

Автор выражает глубокую признательность Т. С. Киселевой за постоянную помощь и советы, своим товарищам по работе — сотрудникам проблемной лаборатории адсорбции и хроматографии химического факультета Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова и лаборатории химии поверхности Института физической химии Академии наук СССР за их вклад в использованные в пособии исследования, а также Н. Н. Авуль, А. П. Архиповой, Л. А. Дементьевой и Н. С. Титовой за помощь при оформлении текста и подборе рисунков; д-ру хим. наук Д. П. Пошкусу, а также проф. М. С. Вигдергаузу и его сотрудникам за детальный разбор рукописи и многочисленные ценные замечания.

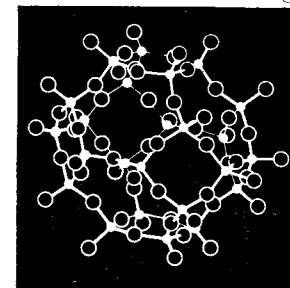
Автор

ОТ ИЗДАТЕЛЬСТВА

Редакция литературы по химии выражает признательность Римме Семеновне Петровой — сотруднику проблемной лаборатории адсорбции и хроматографии химического факультета МГУ, которая в связи с кончиной автора проделала большую работу по подготовке книги к печати.

Часть I

Адсорбенты для молекулярной хроматографии и их модифицирование



ЛЕКЦИЯ 1. КАЧЕСТВЕННАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В ХРОМАТОГРАФИИ. УГЛЕРОДНЫЙ АДсорбЕНТ С ОДНОРОДНОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ

Химия поверхности твердых тел и изменение адсорбционных свойств адсорбционным и химическим модифицированием поверхности. Межмолекулярные взаимодействия с твердым телом и возможность их изучения с помощью хроматографии. Простейший неспецифический адсорбент с однородной поверхностью — графитированная термическая сажа; высокая чувствительность адсорбции к геометрии молекул и разделение структурных изомеров. Возможность определения структурных параметров молекул с помощью адсорбционной хроматографии (хроматоструктурный анализ, хроматоскопия). Применение углеродных адсорбентов как накопителей вредных примесей из окружающей среды.

Рекомендуемая литература: [1—15].

1.1. Химия поверхности твердых тел как одна из важнейших проблем естествознания и техники

Широко известна роль химии поверхности и адсорбции при поглощении отравляющих веществ и в гетерогенном катализе. С химией поверхности связана коррозия, приводящая к огромным потерям материалов и авариям и требующая создания устойчивых защитных покрытий. Химическое модифицирование поверхностей природных и искусственных материалов, наполнителей полимеров, формирующих устройств для изделий из полимеров, строительных материалов, в частности полимерных, может придать этим поверхностям совершенно новые свойства. Например, химическая прививка к поверхности гидрофильного материала углеродородных групп делает эту поверхность устойчиво гидрофобной. Химия поверхности полупроводниковых материалов и изделий для микроэлектроники играет важную роль в современных электронных приборах. Химическое модифицирование поверхности используется и в этих случаях.

Исключительно важное значение химия поверхности адсорбентов и носителей имеет в газовой и жидкостной хроматографии для анализа сложных смесей, препаративного выделения чистых веществ и управления технологическими процессами. Химия поверхности играет важную роль и в процессах, протекающих в биологических системах. К ним относится, в частности, взаимодействие биологически активных веществ, в том числе лекарственных препаратов, с рецепторами — местами их фиксации в организме. Изучение модифицирования поверхности необходимо для решения вопросов совместимости искусственных материалов с биологическими. Химическое модифицирование адсорбентов применяется при разработке эффективных методов вывода из крови разного рода токсинов (гемосорбция). Прививка к поверхности крупнопористых адсорбентов и носителей соединений с определенными химическими свойствами необходима для иммобилизации ферментов, их хроматографического выделения и очистки, а также для иммобилизации клеток. Иммобилизованные ферменты и клетки эффективно используются в промышленном биокатализе, обеспечивая высокую избирательность сложных реакций в мягких условиях. Очистка и концентрирование вирусов гриппа, ящура, клещевого энцефалита и других для получения эффективных вакцин требует применения крупнопористых адсорбентов с химически модифицированной поверхностью.

С биомедицинскими и санитарными проблемами неразрывно связаны проблемы гигиены окружающей среды, качества и хранения продуктов питания. Для контроля уровня загрязнений в продуктах питания, атмосфере, воде, почве сильно токсичными, часто канцерогенными веществами разнообразной химической природы, необходима разработка как адсорбентов-накопителей, так и адсорбентов для последующего их хроматографического анализа. Для очистки воздуха и стоков на промышленных предприятиях и обеспечения жизни в герметических кабинах при работе в космосе или под водой необходимо создание соответствующих легко регенерируемых адсорбентов — поглотителей многих вредных примесей. Во всех этих случаях для повышения селективности адсорбентов, т. е. избирательности их действия, необходимо контролировать и направленно изменять химию поверхности адсорбентов. Вопросы экономичности процессов как поглощения, так и регенерации адсорбентов также тесным образом связаны с химией поверхности твердых тел.

Таким образом, проблемы взаимодействия твердых тел, различающихся по геометрии и химии поверхности, со средой (газом, жидкостью или другим твердым телом) приобретают все большую важность. В зависимости от назначения соответствующих материалов эти взаимодействия могут изменяться в самых широких пределах — от слабых межмолекулярных с разной степенью специфичности, особенно важных в молекулярной хроматографии, до сильных химических, необходимых как при создании инертных защитных покрытий, так и при устойчивой иммобилизации хими-

чески активных веществ, в частности, ферментов в биокатализе.

Из этого неполного перечня видно, как важны исследования химии поверхности неорганических и органических твердых тел и их межмолекулярного взаимодействия с компонентами различных сред. Эти исследования требуют объединения методов неорганического и органического синтеза с самыми современными физическими методами изучения структуры поверхности твердого тела и строения молекул. В кратком курсе лекций невозможно осветить все научные и прикладные аспекты химии поверхности твердых тел, ее модифицирования и влияния на межмолекулярные и химические взаимодействия с различными средами. В пособии рассмотрена химия поверхности адсорбентов, применяемых в газовой и молекулярной жидкостной хроматографии, и, соответственно, адсорбция из газовой фазы и жидких растворов при малых концентрациях, лежащая в основе селективности этих видов хроматографии. Эти проблемы исследованы как на макроскопическом уровне с использованием термодинамических характеристик адсорбции, так и на микроскопическом (молекулярном) уровне с привлечением молекулярно-статистической теории адсорбции и теории межмолекулярных взаимодействий.

1.2. Возможность изменения адсорбционных свойств поверхности путем ее химического модифицирования

Для создания устойчивых по отношению к воздействию среды поверхностных химических соединений нужны прочные химические связи между поверхностью и веществами-модификаторами. Таким химическим модифицированием поверхности можно резко изменить ее адсорбционные свойства. Для многих процессов адсорбции с последующей регенерацией и особенно для адсорбционной хроматографии нужна такая поверхность, которая по отношению к молекулам в газе или растворе соответствовала бы девизу хроматографии «схвати, поддержи и отпусти». Этот девиз хроматографии отличается от девиза «схвати и не отпускай», которым можно выразить требования к работе противотока или шунта с адсорбентом, применяемого для экстракорпорального (вне организма) поглощения ядов из крови. В адсорбционной хроматографии адсорбция на поверхности адсорбента в хроматографической колонне должна сопровождаться десорбцией, полностью регенерирующей адсорбент в самом процессе хроматографии. Поэтому и взаимодействия молекул подвижной среды колонны (газа, жидкости) с неподвижным адсорбентом, заполняющим хроматографическую колонну, не должны быть слишком сильными.

1.3. Роль межмолекулярных взаимодействий молекул с адсорбентом и возможность их изучения с помощью хроматографии

Трудно переоценить роль хроматографии при изучении межмолекулярных взаимодействий молекул с твердым телом, т. е. межмолекулярных взаимодействий адсорбат—адсорбент. Создание высокочувствительных детектирующих устройств позволяет обнаружить выходящие из хроматографической колонны вещества в количествах, не превышающих нанограммов ($1 \text{ нг} = 10^{-9} \text{ г}$), пикограммов ($1 \text{ пг} = 10^{-12} \text{ г}$) или даже десятков фемтограммов ($1 \text{ фг} = 10^{-15} \text{ г}$). При столь малых концентрациях молекул адсорбата в газовой фазе их концентрация на поверхности, т. е. в адсорбированном состоянии, также весьма мала. В этом случае, в особенности на достаточно однородной поверхности, можно пренебречь межмолекулярными взаимодействиями адсорбированных молекул друг с другом (взаимодействиями адсорбат-адсорбат). Поэтому термодинамические характеристики адсорбции, измеряемые с помощью метода газовой хроматографии для малой (нулевой) пробы адсорбата из практически не адсорбирующегося газаносителя (He , H_2), определяются только межмолекулярными взаимодействиями адсорбат—адсорбент.

Явление хроматографии было открыто М. С. Цветом в 1903 г. именно в ее адсорбционном варианте (жидкий раствор—твердый адсорбент). Цвет был ботаником и биохимиком; он наблюдал разделение по-разному окрашенных (отсюда название «хроматография») биологически активных веществ в вертикальной трубке (хроматографической колонне), заполненной частицами адсорбента. Цвет вводил смесь таких веществ сверху и промывал колонну растворителем (элюентом). Из-за различий в энергиях межмолекулярных взаимодействий компонентов разделяемой смеси с адсорбентом (и элюентом) эти компоненты продвигались по колонне сверху вниз с разной скоростью, образуя различно окрашенные зоны. Таким образом Цвет получал хроматограмму.

Детектором, указывающим на разделение, в колоннах создателя хроматографии служило поглощение разделяемыми компонентами света в видимой области света, т. е. цвет компонента. В случае бесцветных соединений для их детектирования используют другие свойства и методы: поглощение в ультрафиолетовом и инфракрасном свете, показатель преломления света, различные ионизационные, химические и электрохимические методы, масс-спектр, спектры флуоресценции, ядерный магнитный резонанс и др.

В 40-х годах хроматографию стали применять для разделения компонентов газовых смесей на адсорбентах сначала фронтальным методом (пропуская через адсорбент газовую смесь постоянного состава и получая так называемые выходные кривые), а затем и элюционным методом (вводя газовую смесь в колонну и промывая ее потоком газа-носителя, в результате чего по-разному

адсорбируемые неподвижной фазой компоненты выходят из колонны последовательно и дают хроматограммы в виде отдельных пиков). Однако из-за неоднородности имевшихся адсорбентов, приводившей к размыванию хроматографических пиков и их перекрыванию, развитие газоадсорбционной хроматографии (ГАХ) задерживалось. Быстрое развитие газовой хроматографии (ГХ) началось лишь с 1952 г., когда Мартин применил газожидкостную хроматографию (ГЖХ). Зерна крупнопористых твердых тел с небольшой удельной поверхностью использовались в этом варианте ГХ не как адсорбенты, а как носители достаточно толстых пленок жидких неподвижных фаз. В этом случае основной причиной разделения является различие растворимости компонентов газовой фазы в неподвижной жидкости. Развитие этого варианта газовой хроматографии завершилось созданием высокоэффективных (т. е. с небольшим размыванием очень узких пиков) капиллярных колонн из чистого плавленого кварца или стеклянных капиллярных колонн с модифицированной поверхностью, на стенки которых наносится неподвижная жидкая фаза.

Селективность газоадсорбционного варианта хроматографии обычно гораздо выше, чем газожидкостного. Однако реализации этой высокой селективности ГАХ мешала низкая эффективность газоадсорбционных колонн. По мере увеличения однородности поверхности адсорбентов и усовершенствования способов ее модифицирования, а также методов синтеза новых, более однородных адсорбентов с конца 50-х годов началось развитие газоадсорбционного варианта хроматографии, приведшее к созданию высокоэффективных капиллярных колонн, наполненных небольшими зернами адсорбентов с поверхностью, близкой к однородной. В этом курсе будет рассмотрена газоадсорбционная хроматография не только как высокоселективный и достаточно эффективный метод анализа сложных смесей и как удобный метод изучения адсорбции, но и как важный способ изучения межмолекулярных взаимодействий, а также как экспериментальная основа нового метода определения некоторых параметров структуры молекул.

Применение газовой хроматографии имеет свои ограничения. Далеко не все вещества можно переводить в газовую фазу без разложения. В особенности это относится к сильно ассоциирующим, термически нестойким соединениям, в том числе ко многим биологически активным и высокомолекулярным веществам. Химическое модифицирование (дериватизация) молекул таких термически нестойких веществ для устранения или ослабления их способности к ассоциации лишь отчасти помогает обойти эти затруднения. Поэтому, начиная с середины 60-х годов, когда были преодолены трудности в разработке проточных детекторов для обнаружения компонентов в жидких растворах, началось бурное развитие жидкостной хроматографии (ЖХ), причем в основном адсорбционной жидкостной хроматографии, т. е. произошло второе рождение собственно хроматографии Цвета. В настоящее

время этот вариант хроматографии на заполненных адсорбентом колоннах и в тонких слоях адсорбента, нанесенных на пластинки (тонкослойная ЖХ), развивается особенно стремительно, опережая продолжающееся развитие газовой хроматографии.

В адсорбционной газовой и особенно жидкостной хроматографии обнаруживаются самые разнообразные виды межмолекулярных взаимодействий адсорбат — адсорбент — от универсальных неспецифических межмолекулярных взаимодействий, которые проявляются в той или иной степени во всех случаях, до различных специфических взаимодействий, в которых наблюдаются ориентационные электростатические взаимодействия, водородная связь, образование комплексов с переносом заряда и лигандообменных комплексов. Поэтому при хроматографировании разных по природе веществ используются разные виды межмолекулярных взаимодействий; с другой стороны, хроматография позволяет изучать сами межмолекулярные взаимодействия.

1.4. Классификация молекул и адсорбентов по их способности к различным видам межмолекулярного взаимодействия

Межмолекулярные взаимодействия имеют общую природу. Однако для понимания связи между адсорбционными свойствами и структурой адсорбируемых молекул и адсорбента удобно подразделить межмолекулярные взаимодействия на разные виды по степени их усложнения и специфичности. В табл. 1.1 приведена классификация вариантов молекулярной хроматографии по видам межмолекулярных взаимодействий. Для повышения селективности в разных вариантах газовой и молекулярной жидкостной хроматографии используются комбинации различных видов межмолекулярных и слабых химических взаимодействий (в табл. 1.1 они отмечены крестиками).

Простейшим случаем межмолекулярных взаимодействий является универсальное неспецифическое дисперсионное притяжение, вызываемое флуктуациями электронной плотности во взаимодействующих системах. Поэтому дисперсионное взаимодействие увеличивается с ростом поляризуемости партнеров. Если в молекуле компонента или (и) в адсорбенте имеются ионы, жесткие диполи, квадруполь и т. д., неспецифическое взаимодействие может также включать комбинацию дисперсионного и электростатического индукционного или поляризационного притяжения. Дисперсионное притяжение имеет место в любом варианте хроматографии. Однако, его относительный вклад в общее взаимодействие может быть больше или меньше в зависимости от электростатического индукционного взаимодействия и вкладов других видов взаимодействия. В газовой и молекулярной жидкостной хроматографии в зависимости от сложности разделяемой смеси, а также подбора адсорбента и элюента можно использовать различные комбинации видов неспецифического и специфического взаимодействия, которые подробнее рассматриваются ниже. (Во всех случаях наряду

с силами притяжения действуют силы отталкивания, связанные с перекрыванием орбиталей на коротких расстояниях.)

Таблица 1.1. Виды взаимодействий компонентов в газовой (ГХ) и молекулярной жидкостной (ЖХ) хроматографии

№ п/п	Варианты хроматографии	Неспецифические взаимодействия		Специфические взаимодействия			
		дисперсионное	электростатическое индукционное	электростатическое ориентационное	водородная связь АОН...В	донорно-акцепторное с образованием КПЗ, координационная связь	кулоновское межмолекулярное
1.	ГХ и ЖХ неполярных молекул на неполярных адсорбентах	×					
2.	ГХ и ЖХ неполярных молекул на полярных адсорбентах и полярных молекул на неполярных адсорбентах	×	×				
3.	ГХ и ЖХ полярных молекул на полярных адсорбентах	×	×	×			
4.	ГХ и ЖХ органических оснований на гидроксированных поверхностях	×	×	×	×		
5.	ЖХ с образованием комплексов с переносом заряда (КПЗ) между соответствующими звеньями молекул и поверхности	×	×	×		×	
6.	ЖХ при совместном проявлении комбинаций 4 и 5	×	×	×	×	×	
7.	ЖХ при совместном проявлении комбинации 4 с межмолекулярным взаимодействием	×	×	×	×		×

Приведенное подразделение межмолекулярных взаимодействий помогает в выборе подходящих партнеров для использования разных видов межмолекулярных взаимодействий, что увеличивает селективность при решении практических задач. В этом отношении полезна следующая, в известной степени условная, классификация адсорбатов и адсорбентов по их способности к различным видам межмолекулярного взаимодействия в условиях газовой и молекулярной жидкостной хроматографии.

К группе А относятся неполярные молекулы благородных газов и насыщенных углеводородов, атомы углерода в которых связаны только σ -связями. Межмолекулярные взаимодействия

молекул группы А с любыми другими молекулами или адсорбентами (в отсутствие химических реакций) обусловлены, в основном, универсальным неспецифическим дисперсионным притяжением.

В группу В входят полярные молекулы, включающие фрагменты с неподеленными электронными парами или π -связями. Это, например, квадрупольные молекулы азота, ненасыщенные и ароматические углеводороды, а также молекулы с такими дипольными функциональными группами, как, например, кислород в эфирах и кетонах или азот в третичных аминах и нитрилах. Полярные связи или функциональные группы должны быть расположены в периферических частях таких молекул, т. е. быть доступными периферическим полярным группам других взаимодействующих с ними молекул. Молекулы группы В способны проявлять наряду с универсальным неспецифическим также и более специфическое направленное межмолекулярное взаимодействие. Специфическое взаимодействие осуществляется, однако, только в том случае, если другой партнер, вступающий в межмолекулярное взаимодействие с молекулами группы В, имеет положительный заряд, локализованный на периферическом фрагменте малого радиуса (это может быть, например, в той или иной степени протонизированный атом водорода в группах ОН кислотного типа или другой электроакцепторный центр). Поэтому межмолекулярное взаимодействие молекул группы В с молекулами группы А остается неспецифическим; межмолекулярное же взаимодействие молекул группы В между собой, помимо универсального неспецифического, может включать значительный вклад специфических взаимодействий, связанных с уже указанными особенностями распределения электронной плотности. Сюда относится, например, диполь-дипольное притяжение молекул кетонов или нитрилов.

К группе С относятся молекулы, на периферических фрагментах которых сосредоточен положительный заряд, как, например, на атоме металла в молекуле $LiCH_3$. Молекулы группы С взаимодействуют с молекулами группы А неспецифически, а с молекулами группы В и друг с другом — специфически (вследствие высокой химической активности таких молекул их невалентные межмолекулярные взаимодействия изучены мало).

Наконец, в группу D выделяются молекулы, в функциональных группах которых электронная плотность сконцентрирована на одном из центров и понижена на другом. К ним относятся вода, спирты, первичные и вторичные амины. Межмолекулярное взаимодействие молекул группы D с молекулами группы А остается неспецифическим (в основном это дисперсионное и отчасти индукционное притяжение). Межмолекулярное же взаимодействие молекул группы D с молекулами групп В и С, а также друг с другом включает обычно значительный вклад специфического взаимодействия. Кроме диполь-дипольного, диполь-квадрупольного и других электростатических ориентационных взаимодействий сюда относятся также еще более специфические направленные межмолекулярные взаимодействия, такие как водородная связь и другие

взаимодействия донорно-акцепторного типа, а также комплексообразование.

Адсорбенты можно рассматривать как большие молекулы, поэтому их удобно классифицировать по такому же принципу, т. е. рассматривать их как соответствующих партнеров в межмолекулярном взаимодействии с адсорбатами. Специфичность взаимодействия адсорбентов с молекулами связана, таким образом, с химией поверхности адсорбентов. В этом отношении целесообразно, хотя тоже в некоторой степени условно, выделить три типа адсорбентов.

Тип I — неспецифические неполярные адсорбенты (насыщенные углеводороды — кристаллические, полимерные или нанесенные в виде плотных пленок на адсорбенты-носители, а также химически инертные поверхности атомных решеток, в частности, базисная грань графита). Межмолекулярное (не химическое) взаимодействие адсорбентов первого типа с молекулами всех выделенных выше групп остается неспецифическим.

Тип II — специфические адсорбенты с локализованными на поверхности положительными зарядами или другими электроакцепторными центрами. Это, в частности, соли, у которых положительный заряд сосредоточен в выдвинутых на поверхность катионах малого радиуса, а отрицательный распределен в больших комплексных анионах, как в $BaSO_4$ и алюмосиликатах. К этому типу относятся также адсорбенты, на поверхность которых выходят функциональные группы протонных кислот, например гидроксильная поверхность кремнезема, а также адсорбенты с апротонными кислотными центрами. Если на таких адсорбентах молекулы группы А в отсутствие химических реакций адсорбируются неспецифически, то молекулы группы В и группы D адсорбируются специфически. Доля вклада специфических взаимодействий в общую энергию адсорбции зависит от химического и геометрического строения молекулы и поверхности адсорбента и от температуры.

Тип III — специфические адсорбенты, несущие на поверхности отрицательные заряды: грани кристаллов, образованные преимущественно анионами, или поверхности пористых полимеров с выходящими наружу нитрильными, карбонильными или эпокси-группами. Адсорбирующие поверхности третьего типа можно также получить, нанося на поверхность какого-либо адсорбента-носителя плотные монослои молекул группы В, содержащие, например, нитрильные группы, или заменяя химическим путем функциональные группы на поверхности адсорбента второго типа (например, группы ОН на поверхности кремнезема) на такие входящие в молекулы группы В функциональные группы, как $\begin{array}{l} \diagup \\ N, CN \\ \diagdown \end{array}$ или CO .

Таким образом, в зависимости от способности к разным видам межмолекулярного взаимодействия целесообразно выделить один

тип неспецифических и два типа специфических адсорбентов. Путем неполного адсорбционного или химического модифицирования поверхности можно создать мозаичную поверхность, сочетающую свойства всех трех или каких-либо двух из этих трех типов адсорбентов.

В настоящее время применяются разнообразные неорганические адсорбенты как немодифицированные, так и с химически или адсорбционно модифицированной органическими веществами поверхностью, а также чисто органические адсорбенты — пористые полимеры. Геометрическую структуру адсорбентов можно изменять в очень широких пределах — от непористых адсорбентов с удельной поверхностью s порядка 1—10 и макропористых с s порядка 10—100 м²/г и размерами пор $d > 100$ нм, до микропористых с $s \sim 1000$ м²/г и $d < 10$ нм.

Сочетание разной химии поверхности адсорбентов (определяющей характер их межмолекулярного взаимодействия с различными адсорбатами) с разной их геометрией (значениями удельной поверхности, объема и размеров пор, степенью геометрической однородности поверхности, размерами и формой зерен) позволяет, с одной стороны, оптимизировать процессы адсорбционной хроматографии и, с другой стороны, исследовать межмолекулярные взаимодействия во всем их разнообразии как самими хроматографическими и статическими адсорбционными методами, так и (особенно) при использовании этих методов в совокупности с другими теоретическими и экспериментальными методами, в частности спектроскопическими, электронографией и рентгеноструктурным анализом.

1.5. Простейший неспецифический адсорбент с одноатомной однородной поверхностью — графитированная термическая сажа

Ознакомление с поверхностями твердых тел разной химической природы и геометрической структуры целесообразно начать с простейшего случая, а именно, с однородной поверхности одноатомного кристалла, причем такой, которая не содержит обрывов химических связей (они сейчас же будут насыщаться кислородом воздуха или другими химически активными примесями воздуха и создадут на поверхности центры специфической адсорбции). Идеальным примером такой поверхности является базисная грань полубесконечного кристалла графита. Эта поверхность в высокой степени инертна. Однако для практических применений в газовой хроматографии целесообразно иметь графитовый адсорбент с удельной поверхностью не менее 5—10 м²/г. Для этого используются сажи, получаемые термическим разложением метана, выделяющийся при этом водород предохраняет углерод от окисления. Частицы образующейся термической сажи похожи на капли, а углеродные сетки кристаллитов в этих частицах невелики (около 2—3 нм). Хотя эти кристаллиты располагаются своими базисными гранями в основном перпендикулярно радиусу частицы такой сажи, неоднородность ее поверхности еще очень велика, так как

сажа содержит значительное количество аморфного углерода, а кристаллиты еще невелики и несовершенно ориентированы. Прокаливание термической сажи при $\sim 1300^\circ\text{C}$ приводит к разрушению всех оставшихся в ней высших углеводородов и оксидов. Выше 2000°C углеродные сетки кристаллитов вырастают, при дальнейшем нагревании до 3000°C кристаллиты срастаются и частицы термической сажи образуют как бы полиэдры, поверхность которых образована базисной гранью графита (рис. 1.1).

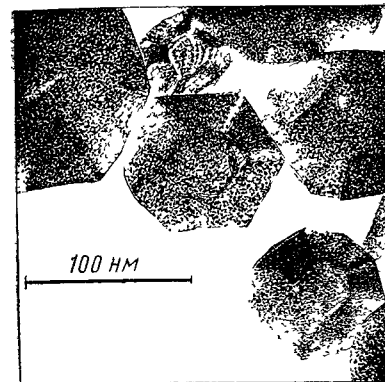


Рис. 1.1. Электронная микрофотография термической сажи после графитирования при 3000°C .

Такую сажу называют графитированной термической сажой (ГТС). Электронно-микроскопическое исследование на приборах высокого разрешения по-

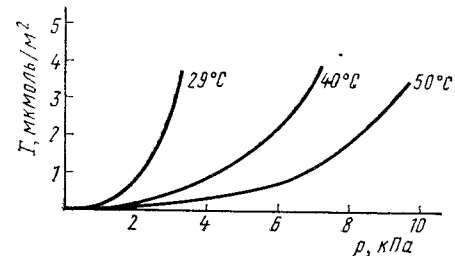


Рис. 1.2. Изотермы адсорбции пара воды на ГТС при разных температурах

казало, что углеродные сетки вблизи поверхности частиц ГТС имеют мало дефектов и на ребрах полиэдров часто изгибаются, а не разрываются. При охлаждении полученной вблизи 3000°C ГТС нужно соблюдать осторожность, иначе может произойти разрыв сеток, их взаимодействие с кислородом воздуха и частичное окисление. Для устранения кислородных соединений ГТС подвергают дополнительной длительной обработке водородом при $1000—1400^\circ\text{C}$.

Удельная поверхность графитированной термической сажи обычно составляет от 6 до 15 м²/г. Этого вполне достаточно для применения в газовой хроматографии, потому что концентрация атомов углерода на базисной грани графита велика, а радиусы этих атомов малы, что обеспечивает сильные неспецифические взаимодействия с адсорбатами. Поскольку ГТС получают нагреванием до 3000°C , ее можно с успехом использовать в газовой хроматографии как при низких, так и при самых высоких температурах колонны.

Адсорбция молекул на поверхности ГТС зависит от природы адсорбирующихся молекул. Поскольку молекулы воды обладают малой полярностью, их неспецифическое взаимодействие с таким неполярным адсорбентом, как ГТС, очень слабое. После обработки водородом на поверхности ГТС не остается полярных функциональных групп, с которыми молекулы воды могли бы образовывать водородные связи. Поэтому изотермы адсорбции

пара воды на ГТС (рис. 1.2) в широком интервале давлений пара обращены выпуклостью к оси давлений, а значения адсорбции в расчете на единицу поверхности остаются очень малыми.

На рис. 1.3 сопоставлены зависимости дифференциальной теплоты адсорбции пара метанола от заполнения поверхности неграфитированной сажи, содержащей кислородные соединения, и ГТС.

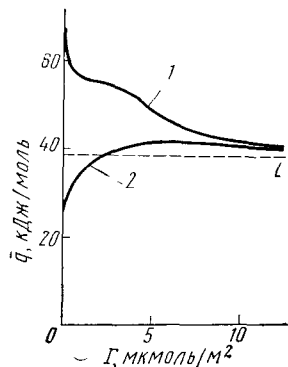


Рис. 1.3. Зависимость дифференциальной теплоты адсорбции \bar{q} от значения адсорбции Γ пара метанола на неграфитированной саже с химически неоднородной поверхностью (1) и на графитированной саже с однородной поверхностью (2); L — теплота конденсации

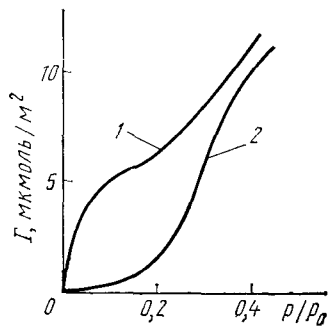


Рис. 1.4. Изотермы адсорбции пара метанола на неграфитированной саже (1) и ГТС (2). Образцы те же, что и на рис. 1.3; p/p_0 — относительное давление пара адсорбата

Теплота адсорбции метанола в первом случае из-за образования водородных связей с кислородными комплексами на поверхности сажи велика. Благодаря кислотному характеру этих комплексов теплота адсорбции метанола вначале выше теплоты его конденсации и, постепенно уменьшаясь с ростом заполнения поверхности, приближается к теплоте конденсации сверху. Такая зависимость теплоты адсорбции от заполнения поверхности типична для неоднородной поверхности. В отличие от этого на ГТС, не содержащей кислородных поверхностных соединений, теплота адсорбции метанола гораздо меньше теплоты конденсации и при увеличении заполнения поверхности постепенно возрастает вследствие ассоциации молекул спирта с образованием межмолекулярных водородных связей адсорбат — адсорбат и приближается к теплоте конденсации снизу.

На рис. 1.4 приведены соответствующие изотермы адсорбции пара метанола на тех же сажах. Начальные наклоны изотерм адсорбции различаются во много раз в результате того, что энергия межмолекулярного взаимодействия молекул метанола с ГТС значительно меньше (это отражает рис. 1.3), чем с неграфитированной сажей. (Эта энергия экспоненциально связана с константой Генри, определяющей начальный наклон изотермы адсорбции.)

Ниже приведены значения константы Генри ($\text{см}^3/\text{м}^2$) на ГТС до и после ее обработки водородом для углеводорода и ряда кислородсодержащих производных:

Адсорбат	До обработки водородом	После обработки водородом
<i>n</i> -Пентан	4,22	4,27
Диэтиловый эфир	1,92	1,94
Ацетон	0,95	0,57
Пропанол	1,87	0,73

Если для углеводорода и диэтилового эфира (кислород молекулы которого экранирован соседними углеводородными группами) обработка ГТС водородом практически не влияет на константу Генри, то для ацетона и пропанола эти значения после обработки ГТС водородом резко уменьшаются.

Таким образом, поверхность чистой графитированной термической сажи в основном плоская и химически инертная. Наличие подвижных электронов, способных перемещаться вдоль графитовых слоев, не делает эту поверхность специфичной в отношении межмолекулярных взаимодействий при адсорбции. Вместе с тем изучение адсорбции на ГТС позволяет выявить влияние на межмолекулярное взаимодействие электронной конфигурации атомов адсорбата, в частности атомов углерода в углеводородах разных классов. Этого пока не удается сделать при изучении объемных свойств углеводородов (например, сжимаемости газов или энергии решеток молекулярных кристаллов), так как здесь большой вклад в межмолекулярное взаимодействие вносят атомы водорода соседних молекул углеводородов. В случае же адсорбции при малых заполнениях чистой поверхности ГТС таких взаимодействий нет, поэтому оказывается возможным выявить влияние на адсорбцию электронной конфигурации атомов углерода в углеводородах.

Межмолекулярное взаимодействие с ГТС в ряду электронных конфигураций атома углерода sp^3 , sp^2 , sp заметно усиливается. На это указывает молекулярно-статистическая обработка адсорбционных данных и получение соответствующих атом-атомных потенциальных функций межмолекулярного взаимодействия атомов углерода углеводородов с атомами углерода графита. Однако для линейных и плоских молекул этот эффект меньше влияния соответствующего уменьшения числа атомов водорода в молекуле. Ниже приведены константы Генри K_1 (при $t = -86,2^\circ\text{C}$) и начальные (при адсорбции $\Gamma \rightarrow 0$) дифференциальные теплоты адсорбции \bar{q}_1 на ГТС этана, этилена и ацетилен:

Адсорбат	$K_1, \text{см}^3/\text{м}^2$	$\bar{q}_1, \text{кДж/моль}$
Этан	2,88	18,9
Этилен	1,56	18,0
Ацетилен	0,73	17,7

Из этих данных видно, что сильнее всего на такой поверхности адсорбируется предельный углеводород C_2H_6 , затем C_2H_4 и слабее C_2H_2 . Таким образом, уменьшение числа атомов водорода при переходе от этана к этилену и далее к ацетилену оказывает более сильное влияние на энергию межмолекулярных взаимодействий этих углеводородов с ГТС, чем изменение электронной конфигурации атомов углерода в их молекуле.

1.6. Высокая чувствительность термодинамических характеристик адсорбции (удерживания) на ГТС к геометрии молекул

Благодаря высокой геометрической и химической однородности поверхности и неспецифичности адсорбции графитированную термическую сажу можно применять как для разделения молекул, отличающихся по геометрии, так и для изучения геометрического строения адсорбирующихся молекул. Межмолекулярные силы быстро убывают с расстоянием, причем среди сил притяжения убывают особенно быстро дисперсионные силы, обеспечивающие адсорбцию на таком неспецифическом адсорбенте, как ГТС. Поэтому, вследствие одностороннего воздействия на адсорбирующуюся молекулу такого непористого адсорбента, как ГТС, межмолекулярные взаимодействия адсорбат — адсорбент сильно зависят от геометрии молекулы адсорбата. Звенья молекулы, которые могут расположиться близко к поверхности, взаимодействуют с адсорбентом сильнее, чем звенья, удаленные от поверхности. В результате из макроскопических свойств молекулярных систем адсорбция при малых (нулевых) заполнениях на однородной плоской поверхности адсорбента наиболее сильно зависит от геометрической структуры молекул.

Это позволяет использовать ГТС как для разделения отличающихся по геометрии молекул, особенно молекул структурных изомеров, так и для изучения самой структуры молекул. Очевидно, что газовая хроматография на колоннах с ГТС, помещенных в хроматограф с чувствительными детекторами, может послужить важным экспериментальным методом для решения обеих задач, поскольку, как это уже было отмечено, при малых дозах вводимого адсорбата в колонне реализуются только межмолекулярные взаимодействия адсорбат — адсорбент, а межмолекулярными взаимодействиями адсорбат — адсорбат можно пренебречь.

На колоннах с ГТС легко разделяются изомерные алканы. Например, *n*-октан выходит последним, так как все звенья (группы CH_3 и CH_2) в вытянутой трансконформации молекулы этого изомера могут расположиться на плоской поверхности наиболее выгодным для взаимодействия с ГТС образом, т. е. на меньших расстояниях от поверхности, в то время как самый разветвленный изомер октана 2,2,4-триметилпентан, выходит первым — у него только четыре звена могут соприкасаться с поверхностью ГТС.

На рис. 1.5 показано разделение на ГТС всех изомеров *n*-дibuтилбензола. И в этом случае разделение происходит также в соответствии с геометрией молекул. Первым выходит *n*-ди-*трет*-бутилбензол, т. е. изомер с наиболее разветвленными алкильными заместителями, которые не позволяют всему бензольному кольцу приблизиться к базисной грани графита. Последним из колонны

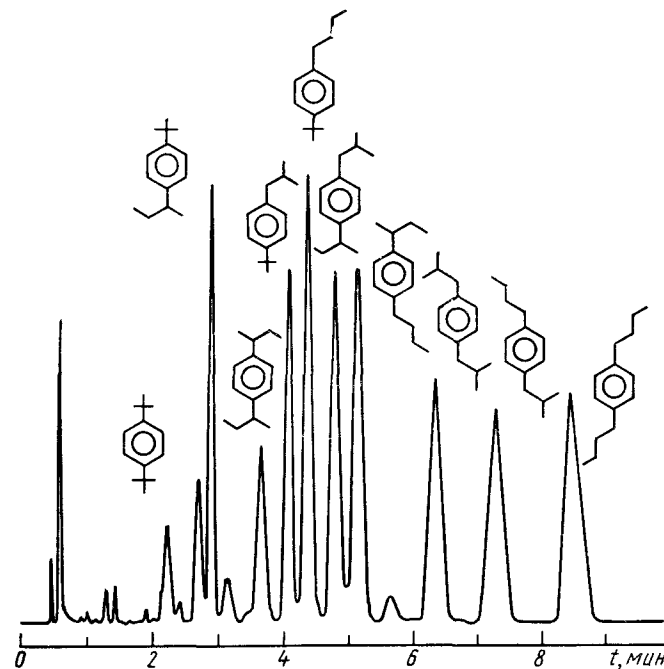


Рис. 1.5. Хроматограмма структурных изомеров *n*-дibuтилбензола на капиллярной набивной колонне с ГТС при 310°C (W. Engewald et al., 1978)

с ГТС выходит *n*-ди-*n*-бутилбензол, *n*-бутильные заместители которого в плоской трансконформации позволяют всем звеньям молекулы расположиться на поверхности ГТС на наиболее коротких расстояниях.

Рассмотрим теперь разделение на ГТС молекул с внутренним вращением. На форзаце книги приведены определенные газохроматографическим методом константы Генри K_1 для адсорбции на ГТС дифенила и ряда метилдифенилов. У молекул, метильные группы которых расположены в положениях 2, 6, 2' и 6' (т. е. в положениях, ближайших к связи между бензольными кольцами), существуют высокие барьеры внутреннего вращения, препятствующие этим молекулам расположиться на поверхности ГТС наиболее выгодным образом (в плоской конформации). Поэтому из колонны с ГТС в первую очередь выходит 2, 2', 6, 6'-тетраметилдифенил, несмотря на то что его молекулярная масса наибольшая. Сильное

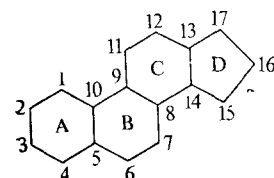
взаимное отталкивание четырех метильных групп, находящихся в этой молекуле в орто-положении к связи между бензольными кольцами, приводит к тому, что угол поворота бензольных колец становится близким к 90° . Поэтому возможное число непосредственных контактов звеньев этой молекулы с плоской поверхностью уменьшается и межмолекулярное взаимодействие с ГТС в этом ряду производных дифенила оказывается самым слабым. Наиболее же сильно удерживаются молекулы 4,4'-диметилдифенила, так как барьер внутреннего вращения, препятствующий бензольным кольцам расположиться в одной плоскости, такой же, как и у самого дифенила, а метильные группы, находящиеся в положениях 4- и 4', т. е. в пара-положениях к связи между бензольными кольцами, усиливают межмолекулярное взаимодействие всей молекулы с ГТС. По той же причине 4-метилдифенил удерживается сильнее дифенила, но слабее 4,4'-диметилдифенила. Однако молекулы 2-метилдифенила удерживаются на ГТС значительно слабее молекул дифенила, так как угол поворота бензольных ядер относительно друг друга из-за отталкивания группы CH_3 в положении 2 и водорода в положении 2' здесь больше. 2,6-Диметилдифенил удерживается слабее дифенила, но сильнее 2-метилдифенила, ибо дополнительное отталкивание группы CH_3 в положении 6 и водорода в положении 6' аналогично таковому у 2-метилдифенила и соответствующее увеличение угла поворота вокруг связи между бензольными кольцами влияет на межмолекулярное взаимодействие с ГТС в меньшей степени, чем рост этого взаимодействия за счет второй группы CH_3 . Однако изомерный этому диметилдифенилу 2,2'-диметилдифенил удерживается значительно слабее. У этого изомера отталкивание между метильными группами, находящимися в орто-положении у разных бензольных ядер, больше, чем у 2,6-диметилдифенила, где метильные группы находятся у одного и того же ядра, поэтому угол поворота между бензольными ядрами у 2,2'-диметилдифенила больше.

Аналогичное влияние геометрии молекул с заторможенным внутренним вращением на удерживание на ГТС проявляется для фенилзамещенных дифенилов — терфенилов, а также трифенилметана. Углы поворота между бензольными ядрами в этих молекулах увеличиваются при переходе от пара- к мета- и орто-изомеру. Соответственно уменьшается их удерживание на ГТС. Так, константы Генри в ряду *n*-, *m*- и *o*-терфенилов при 340°C составляют соответственно 78, 38 и $5 \text{ см}^3/\text{м}^2$. Молекулы трифенилметана, несмотря на большую молекулярную массу, удерживаются на ГТС еще слабее, так как центральный атом углерода, имеющий электронную конфигурацию sp^3 , ориентирует фенильные группы по углам тетраэдра, что мешает звеньям этих молекул приблизиться к поверхности ГТС.

Влияние геометрии молекул на хроматографическое разделение на ГТС углеводородов с двумя конденсированными ядрами показано на рис. 1.6. Наиболее сильно удерживается на ГТС нафталин, молекулы которого плоские, а неплоские молекулы его гид-

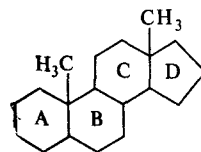
рированных производных, несмотря на большую молекулярную массу, удерживаются на ГТС слабее. Из этих производных сильнее адсорбируются полуплоские молекулы тетралина, и слабее полностью гидрированные молекулы декалина — *транс*-декалин и особенно *цис*-декалин. Отклонение структуры молекулы от плоской, несмотря на значительное увеличение числа содержащихся в ней атомов водорода, в отличие от линейных и плоских молекул, приводит к ослаблению удерживания на ГТС.

В хроматографическом анализе сложных смесей и в применении хроматографии для изучения структуры молекул особенно остро стоит проблема идентификации и определения структуры изомеров сложных органических соединений. Так, например, углеродный остов важного в биохимии семейства стероидов такой же, как и у углеводорода циклопентанпергидрофенантрена:



(1.1)

Этот остов сохраняется и в изомерах андростана, например в 10,13-диметилциклопентанпергидрофенантрене — 5α -андростане (*транс*-A/B):



(1.2)

У различных стероидов кольцо А может быть ароматическим, в кольце В может находиться двойная связь, а к углеродному остову могут присоединяться разные углеводородные, гидроксильные, кетонные и другие группы. Укажем здесь лишь на два важных примера. Холестерин содержит две метильных, одну изооктильную и гидроксильную группу и одну двойную связь в кольце В:

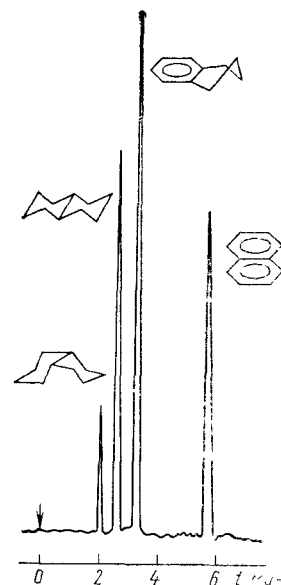
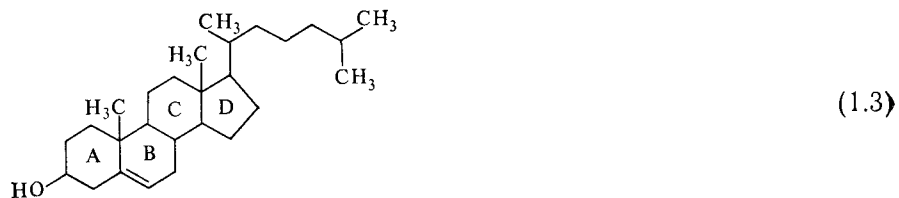
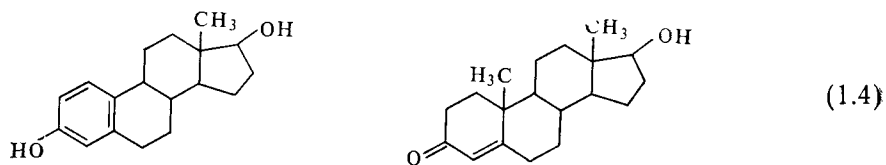


Рис. 1.6. Хроматограмма смеси *цис*- и *транс*-декалинов, тетралина и нафталина на капиллярной набивной колонне с ГТС при программировании температуры от 160 до 210°C



Эстрадиол и тестостерон (женский и мужской гормоны) построены так:



т. е. различаются строением кольца А (у эстрадиола оно плоское — бензольное, а у тестостерона содержит лишь одну двойную связь), а также гидроксильной группой (эстрадиол) и кетонной группой (тестостерон), расположенными у кольца А, и дополнительной метильной группой в тестостероне у сочленения колец А и В в положении 10.

Уже декалин (фрагмент, содержащий только два кольца А и В в гидрированной форме) имеет два изомера: *цис*- и *транс*-. Циклопентанпергидрофенантрен образует множество изомеров благодаря возможности различных пространственных сочленений циклов А, В, С и D.

Рассмотрим фрагмент, состоящий из трех колец А, В и С — пергидрофенантрен:



В продукте полного гидрирования фенантрена на высокоэффективной капиллярной набивной колонне с ГТС полностью разделяются все шесть структурных изомеров пергидрофенантрена (рис. 1.7), причем они выходят из колонны в порядке уплощения структуры их молекул.

Таким образом, с помощью газовой хроматографии на ГТС можно разделить структурные изомеры сложных соединений и изучать связь адсорбционных свойств со строением молекул.

Применение высокоэффективных капиллярных набивных колонн с ГТС дало возможность использовать в качестве детектора масс-спектрометр, позволяющий исследовать различия в структуре мо-

лекул. При этом было обнаружено значительное различие относительных интенсивностей пиков молекулярных и фрагментных ионов в масс-спектрах этих изомеров, полученных при использовании низких энергий электронного удара в ионном источнике масс-спектрометра. На рис. 1.8. показаны масс-спектры низкой энергии двух изомеров пергидрофенантрена, выходящих первым и последним из капиллярной колонны, заполненной ГТС (см. рис. 1.7).

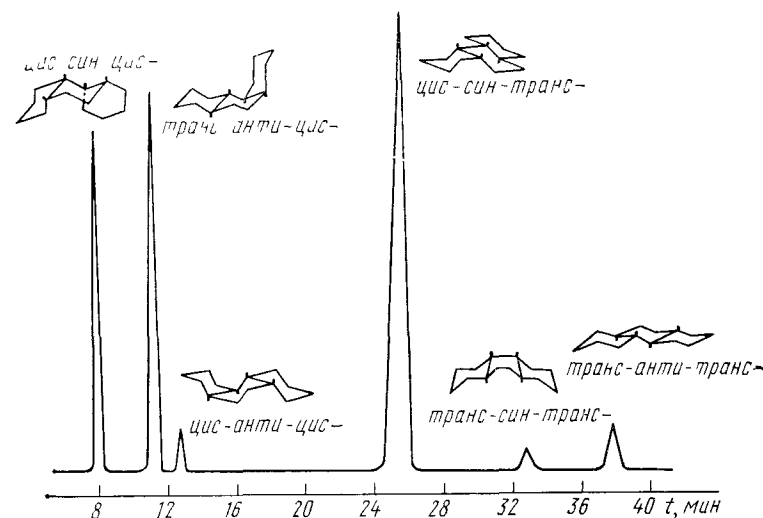


Рис. 1.7. Хроматограмма разделения изомеров пергидрофенантрена на капиллярной набивной колонне с ГТС при 250°C

Из рис. 1.8 видно, что наиболее искривленные молекулы *цис-син-цис*-изомера пергидрофенантрена распадаются преимущественно на две равные части, так как в масс-спектре этого изомера наиболее интенсивный пик образует фрагмент с массой 96 (половина молекулярной массы пергидрофенантрена), а интенсивность пика молекулярного иона M^+ этого изомера меньше. В отличие от этого в масс-спектре наименее искривленного *транс-анти-транс*-изомера, выходящего из колонны с ГТС последним, интенсивность пика молекулярного иона M^+ наибольшая, а интенсивность пика с $m/z=96$ значительно меньше. Это указывает на сильное внутреннее напряжение в наиболее искривленных молекулах *цис-син-цис*-изомера, облегчающее их разрыв на два равных фрагмента. Из приведенной на рисунке модели молекулы этого изомера видно, что это напряжение вызывается сильным отталкиванием двух пар атомов водорода крайних циклов А и С, находящихся на близком расстоянии друг от друга. Это отталкивание (обозначенное на модели штриховкой) приводит к сильному напряжению связи $C_{12}-C_{13}$ в среднем цикле В молекулы этого изомера. Разрыв этой связи и обусловленный этим разрыв противоположной связи

C_9-C_{10} в цикле В и приводит к фрагментам с $m/z=96$. Из модели молекулы наименее искривленного *транс-анти-транс*-изомера видно, что расстояния между атомами водорода, входящими в крайние циклы А и С, значительно больше, поэтому соответствующая связь $C_{12}-C_{13}$ в среднем цикле В гораздо более устойчива и фрагменты с $m/z=96$ образуются лишь в относительно небольших количествах.

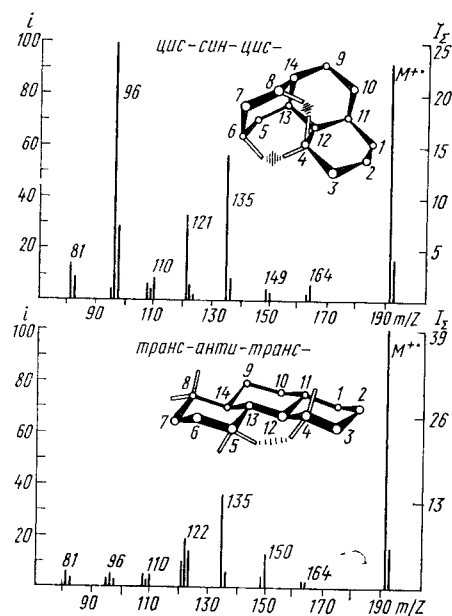


Рис. 1.8. Модели молекул изомеров пергидрофенантрена и их масс-спектры, полученные при низкой энергии электронного удара (20 эВ); i и I_r — интенсивности пиков относительно максимального пика и полного ионного тока

изомеров андростана и прегнана. Мы видели, что в случае пергидроантраценов и пергидрофенантронов (получающихся каталитическим восстановлением на платинированном угле антрацена и фенантрена в весьма жестких условиях — 300°C и 6МПа) образуется множество изомеров, причем молекулы некоторых из них оказываются весьма напряженными и мало устойчивыми. В отличие от этого биосинтез приводит лишь к одной или нескольким устойчивым изомерным формам стероидов, а следовательно, и соответствующих стеранов. Полученные так андростан и прегнан (последний содержит этильную группу в положении 17) имеют лишь по два изомера. Молекулы этих изомеров не испытывают сильных внутримолекулярных напряжений, хотя и различаются по своей геометрической структуре. Молекулы 5- β -андростана и 5- β -прегнана имеют *цис*-сочленение колец А и В, в отличие от молекул 5- α -андростана и 5- α -прегнана, где все кольца имеют *транс*-сочленение. Так, раз-

личия в структуре молекул 5- β - и 5- α -изомеров этих стеранов достаточно для полного их разделения на ГТС. Из рис. 1.9 видно, что первыми из колонны с ГТС выходят наиболее искривленные и легкие молекулы 5- β -андростана, далее выходят также искривленные, но более тяжелые молекулы 5- β -прегнана, затем менее искривленные молекулы 5- α -андростана и 5- α -прегнана.

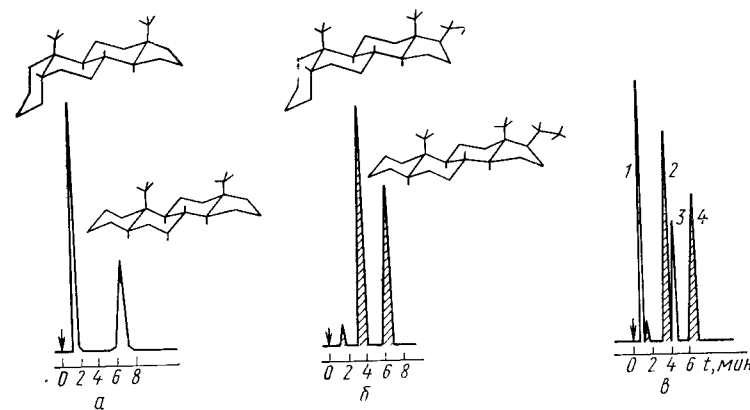


Рис. 1.9. Хроматограммы стеранов на капиллярной колонне, наполненной ГТС: а — разделение 5- β - и 5- α -андростанов при 300°C ; б — разделение 5- β - и 5- α -прегнанов при 318°C ; в — разделение смеси 5- β - и 5- α -изомеров андростана (пики 1 и 3) и прегнана (пики 2 и 4) при 318°C

Рассмотренные примеры показывают высокую чувствительность определяемых с помощью газовой хроматографии термодинамических характеристик адсорбции (величин K_1 и \bar{q}_1) к структуре молекул. Макроскопические (термодинамические) характеристики системы адсорбат — адсорбент связывают с ее микроскопическими характеристиками (со структурой адсорбента и молекул адсорбата) молекулярно-статистическая теория адсорбции и теория межмолекулярных взаимодействий, которые рассмотрены во второй части курса. Зная структуру молекул адсорбата и структуру адсорбента, можно решить прямую молекулярно-статистическую задачу — рассчитать константу Генри для равновесия адсорбат — адсорбент и предсказать последовательность выхода разных адсорбатов из хроматографической колонны с адсорбентом.

Используя высокую чувствительность адсорбционной хроматографии к структуре молекулы адсорбата, можно решать и обратную задачу, т. е. определять некоторые параметры структуры молекулы на основании экспериментальных хроматографических определений константы Генри на том же адсорбенте. Применяя в качестве адсорбента ГТС, можно находить такие параметры геометрической структуры молекул, как двугранные углы, положения отдельных атомов и потенциальные барьеры внутреннего вращения. Используя полярные адсорбенты, можно опреде-

лять также электрические и квадрупольные моменты молекул. Этот метод расчета структурных параметров молекул адсорбата, названный хроматоструктурным анализом, сокращенно хроматоскопией, рассмотрен в лекциях 10 и 11.

1.7. Применение в хроматографии других углеродных адсорбентов — карбохромо́в и молекулярно-ситовых углей

При хроматографии легких газов для того чтобы обеспечить их удерживание на ГТС длину колонны с ГТС приходится сильно увеличивать, а ее температуру уменьшать. Так, из рис. 1.10 видно, что для разделения на ГТС легких газов температуру колонны

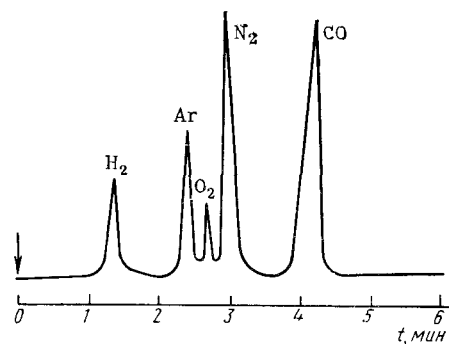


Рис. 1.10. Хроматограмма смеси низкокипящих газов (температуры кипения от -253 до $-182,9^{\circ}\text{C}$) при программировании роста температуры колонны, заполненной ГТС, от -160 до -120°C

надо было понизить до -160°C . Для работы с легкими газами без охлаждения колонны могут быть применены углеродные адсорбенты с удельной поверхностью $s \approx 100 \text{ м}^2/\text{г}$, полученные из других сортов саж. Удерживание в расчете на единицу массы таких адсорбентов увеличивается, но по мере роста s степень однородности уменьшается. Поэтому такие адсорбенты удобно применять в хроматографическом анализе или для накопления примесей, но не для упомянутых выше теоретических исследований.

С увеличением s сажки получаемые из нее гранулы — агрегаты из ее частиц — становятся механически все менее прочными, что нарушает стабильность работы хроматографической колонны. Для скрепления частиц сажки друг с другом в механически более прочные гранулы и для экранирования неоднородных участков ее поверхности наряду с отложением склеивающих веществ используют отложение пироуглерода, происходящее при пиролизе углеводородов (обычно бензола).

Нагрев гранул сажки в реакторе с паром бензола до температуры около 850°C и последующее охлаждение реактора проводят в потоке инертного газа.

Получаемые так механически прочные адсорбенты называются *карбохромо́ми* или *карбопака́ми*. Карбохром А получают из графитированной термической сажки. С увеличением содержания пироуглерода механическая прочность гранул сильно возрастает, адсорбционные же свойства единицы поверхности при этом почти не изменяются. Оптимальным является отложение около 10% пироуглерода от массы сажки. Высокая прочность гранул карбо-

хрома А по сравнению с гранулами из самой ГТС дает возможность более равномерно заполнять хроматографическую колонну. Удельная поверхность карбохро́ма А составляет около $5 \text{ м}^2/\text{г}$. По адсорбционным свойствам единицы площади поверхности карбохро́ма А близок к ГТС. Поэтому использование в хроматографических колоннах карбохро́ма А позволяет сохранить наиболее ценное качество графитированной термической сажки — однородность плоской поверхности, обеспечивающую высокую селективность разделения геометрических изомеров.

Аналогичным образом можно получать карбохромы, нанося покрытие пироуглерода на неграфитированную термическую сажку и даже на значительно более неоднородные образцы неграфитированных саж. Так были получены карбохром В и карбохром С с значением s , соответственно, около 5 и $50 \text{ м}^2/\text{г}$, однако поверхность этих адсорбентов менее однородна.

Еще большей удельной поверхностью (до $1000 \text{ м}^2/\text{г}$) обладают микропористые углеродные адсорбенты, получающиеся при термическом разложении некоторых полимеров. Из-за очень небольших размеров пор эти адсорбенты называются *молекулярно-ситовыми углями* или *карбоситами*. Их чистота зависит от чистоты полимера и условий карбонизации. Молекулярно-ситовые угли применяются для хроматографии смесей газов и паров легких органических соединений.

Существенно, что карбохромы и молекулярно-ситовые угли являются неспецифическими адсорбентами, и поэтому они слабо поглощают воду при небольших относительных давлениях пара p/p_0 (при больших значениях p/p_0 происходит капиллярная конденсация). Благодаря этому, а также высокой термостойкости молекулярно-ситовые угли и карбохромы, как и ГТС, можно применять в качестве накопителей вредных примесей, находящихся в атмосфере в малых концентрациях. Для накопления легко летучих примесей применяют адсорбенты с большой удельной поверхностью s , а для накопления труднолетучих — с малой.

На рис. 1.11 показан пример анализа летучих веществ, выделяющихся из полимера, применяемого в строительстве. Предварительно было произведено накопление этих веществ на обработан-

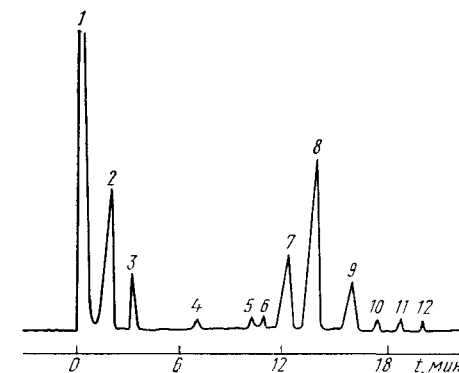


Рис. 1.11. Хроматограмма летучих веществ, выделяющихся из акронала 80 D, на капиллярной колонне, заполненной ГТС, при программировании температуры от 50 до 250°C :

1 — акрилонитрил; 2 — 1-бутанол; 3 — этилакрилат; 4 — *n*-бутилацетат; 5 — 2-метил-3-гексанол; 6 — этилбензол; 7 — *n*-бутилпропионат; 8 — бутилакрилат; 9 — 3,3,5-триметил-1-гексанол; 10 — *n*-бутилэтилобутанол; 11 — 2-этил-1-гексанол; 12 — 2-этилгексилакрилат

ной водородом ГТС в накопительной колонне. Последующий анализ этих примесей произведен на аналитической колонне после их термической десорбции из накопительной колонны. Масс-спектрометрическое детектирование позволило произвести идентификацию пиков и найти среди этих примесей такое весьма канцерогенное вещество, как акрилонитрил.

ЛЕКЦИЯ 2. ИОННЫЕ АДсорБЕНТЫ (НЕПорИСТЫЕ СоЛИ И ЦЕОЛИТЫ)

Зависимость адсорбции на ионных адсорбентах от электрических моментов молекул. Кристаллические непористые и тонкопористые ионные адсорбенты, катионированные цеолиты. Влияние на адсорбцию цеолитами полярности молекул, радиуса и заряда катионов, степени ионного обмена, декатионирования и dealюминирования. Межмолекулярные взаимодействия адсорбат — адсорбат в полостях цеолита и влияние температуры на состояние адсорбированного вещества. Особенности адсорбции воды. Применение цеолитов в хроматографии.

Рекомендуемая литература: [5, 16—23].

2.1. Кристаллические непористые ионные адсорбенты

Как было показано, на неспецифическом адсорбенте — графитированной термической саже — углеводороды, содержащие по два атома углерода в молекуле, удерживаются в последовательности $C_2H_2 < C_2H_4 < C_2H_6$, несмотря на уменьшение в этом ряду электрического квадрупольного момента до нуля (в случае C_2H_6). Ионные адсорбенты поляризуют любые молекулы (индукционное электростатическое взаимодействие) и специфически взаимодействуют с полярными молекулами (ориентационное электростатическое взаимодействие) (см. табл. 1.1). Если на поверхность кристалла соли выходят катионы и анионы равных зарядов и близких радиусов, как на грани (100) кристаллов NaCl, напряженность создаваемого ионами электростатического поля над поверхностью сравнительно невелика. Поэтому специфичность таких солей по отношению к адсорбции полярных молекул также невелика. Она повышается, если отрицательный заряд распределен в анионах большого размера, а положительный сосредоточен в небольших и многозарядных катионах. На таких адсорбентах углеводороды, содержащие по два атома углерода в молекуле, удерживаются в последовательности, соответствующей росту электрического квадрупольного момента: $C_2H_6 < C_2H_4 < C_2H_2$.

На рис. 2.1 сопоставлены хроматограммы изомерных ароматических углеводородов на атомарном неспецифическом адсорбенте ГТС (адсорбент I типа, с. 13) и на ионном адсорбенте $BaSO_4$ (адсорбент II типа). Первым из колонны с ГТС выходит этилбензол, так как вращение этильной группы значительно приподнимает его молекулы над плоской поверхностью ГТС. Далее вы-

ходит *o*-ксилол, молекулы которого могут касаться ГТС только одной группой СН бензольного кольца. Остальные два изомера — *m*- и *p*-ксилолы на ГТС удерживаются сильнее, но не разделяются, так как молекулы этих изомеров могут касаться поверхности ГТС двумя группами СН. В случае $BaSO_4$ отрицательный заряд распре-

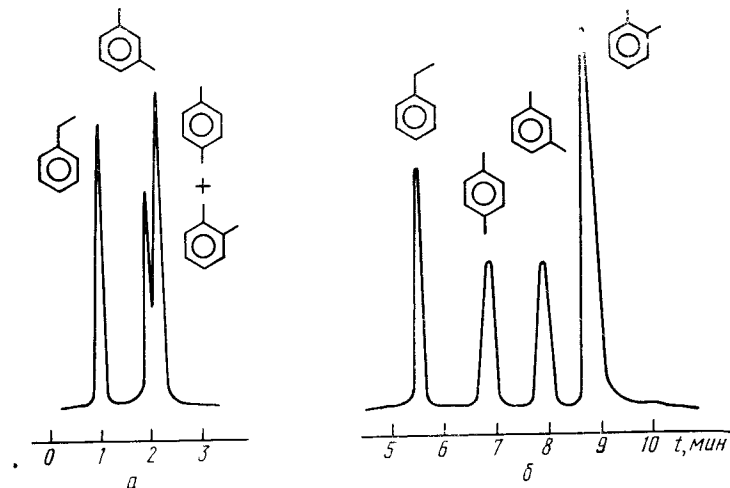


Рис. 2.1. Хроматограммы смеси изомерных ароматических углеводородов при $170^\circ C$ на ГТС (а) и на $BaSO_4$ (б)

делен по связям большого комплексного аниона SO_4^{2-} , а положительный сосредоточен в катионах Ba^{2+} . Из колонны с $BaSO_4$ углеводороды выходят не только в соответствии с геометрической структурой их молекул (неплоские молекулы этилбензола и в этом случае выходят первыми), но и в порядке роста в их молекулах электрического момента. На $BaSO_4$ изомеры ксилолов полностью разделяются, причем не имеющие электрического момента диполя *p* молекулы *n*-ксилола удерживаются слабее, а обладающие наиболее неравномерно распределенной электронной плотностью в бензольном ядре молекулы *o*-ксилола ($p = 2,05 \cdot 10^{-30}$ Кл·м) удерживаются сильнее, *m*-ксилол ($p = 1,22 \cdot 10^{-30}$ Кл·м) занимает промежуточное положение. На $BaSO_4$ полностью разделяются также все бутены.

2.2. Тонкопористые ионные кристаллы цеолитов типа А, X, Y

Среди ионных адсорбентов большое практическое значение имеют пористые кристаллы цеолитов. Цеолиты построены из чередующихся тетраэдров SiO_4 и AlO_4 , соединенных друг с другом вершинами (рис. 2.2). В центрах тетраэдров находятся ионы кремния или алюминия, а в вершинах ионы кислорода. Вследствие

несовпадения валентности (3) и координационного числа (4) алюминия алюминий-кислородные тетраэдры имеют избыточный отрицательный заряд, рассредоточенный на внутренних связях O—Al,

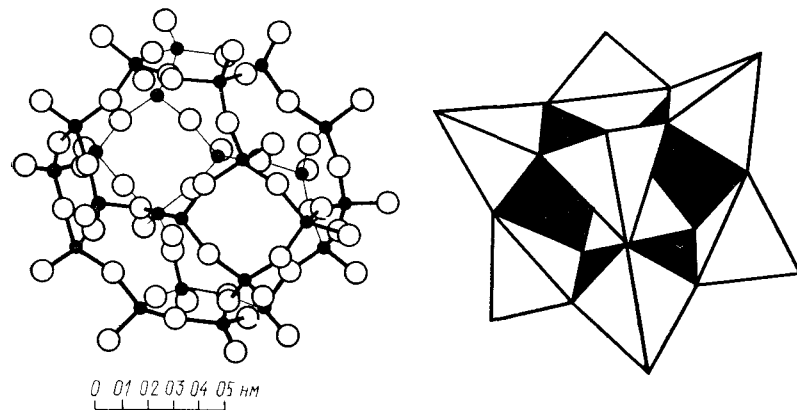


Рис 22 Схематическое изображение основной структурной единицы (кубооктаэдра) цеолитов А, Х и Y и кубической единицы из 8 тетраэдров, соединенных вершинами (общими ионами кислорода)

● — кремний и алюминий, ○ — кислород

и представляют собой большие комплексные анионы. Эти отрицательные заряды компенсируются обменными катионами, связь которых с каркасом цеолита и доступность для молекул адсорбата зависят от их природы и мест локализации.

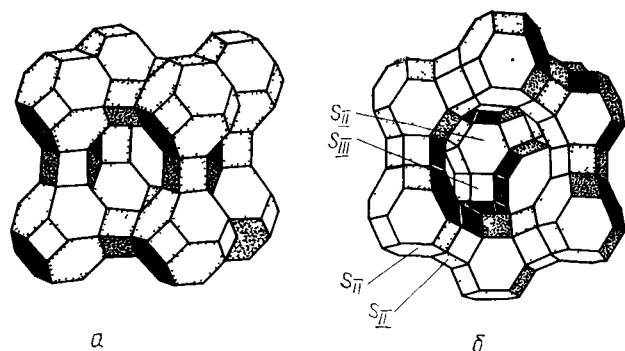


Рис 23 Структура цеолита типа А (а) и типа Х и Y (б) S_I и S_{III} — возможные места локализации катионов

Известно много природных и синтетических цеолитов с разным соотношением кремния и алюминия и разной структурой решетки. Здесь мы рассмотрим только синтетические цеолиты типа А и типа Х и Y (последние по структуре решетки эквивалентны при-

родным минералам фожазитам) Кристалл цеолита А построен из показанных на рис 22 кубооктаэдров, соединенных четырехчленными кислородными кольцами и образующих поэтому простую кубическую решетку (рис. 23, а). В цеолите А восемь соединенных между собой кубооктаэдров окружают полость диаметром около 1,1 нм и объемом около 0,8 нм³. Эта большая полость соединена с шестью соседними такими же полостями восьмичленными окнами. В окне цеолита NaA размещаются два катиона натрия, что сужает эффективное отверстие окна до ~0,4 нм. Цеолит NaA является хорошим осушителем, поскольку через такие узкие окна молекулы воды свободно проходят. Однако даже вытянутые молекулы нормальных углеводородов при обычных температурах проникнуть в эти узкие окна не могут. Если катионы Na⁺ заменить на близкие по радиусу, но двухзарядные катионы Ca²⁺ или Mg²⁺, то вблизи окна может разместиться только один такой катион. Поэтому эффективные отверстия окон в цеолитах CaA и MgA увеличиваются до ~0,5 нм и в цеолит CaA уже могут проникать молекулы нормальных углеводородов, но разветвленные молекулы их изомеров, а также молекулы цикланов и бензола в каналы цеолита CaA не проникают. Таким образом, цеолиты типа А представляют собой весьма гибкие молекулярные сита, размер окон которых можно изменять путем катионного обмена.

Кристаллы цеолитов типа Х и Y построены из таких же кубооктаэдров, но соединенных между собой шестичленными кислородными мостиками в тетраэдрической координации, подобно атомам углерода в алмазе (рис. 2.3, б). При таком соединении кубооктаэдров образуются большие полости диаметром около 1,3 нм, сообщающиеся между собой двенадцатичленными окнами диаметром 0,8—0,9 нм. Поэтому в полости цеолитов типа Х и Y могут проникать не только молекулы n-алканов и некоторых изоалканов, цикланов и бензола, но также, например, симметричные молекулы 1, 3, 5-триметилбензола. Однако молекулы 1, 3, 5-триэтилбензола в эти полости проникнуть уже не могут.

Отрицательный заряд цеолитного каркаса компенсируется обменными катионами. Число этих катионов зависит от отношения Si/Al в цеолитах Х и Y. Вопрос о расположении катионов в каркасе цеолитов очень важен и сложен. Рентгеноструктурным методом определено расположение 48 катионов (из 80) в элементарной ячейке гидратированного цеолита NaX. Это места S_I в центре соединяющих кубооктаэдры гексагональных призм (рис. 2.3, б) и S_{II} — в шестичленных кислородных кольцах, обращенных в большие полости. Остальные катионы расположены на стенках больших полостей, причем возможными местами их локализации являются места S_{III} у четырехчленных кислородных колец. Однако существуют и другие места локализации обменных катионов, места S_I' и S_{II}' . Катионы на этих местах смещены внутрь кубооктаэдров. Число возможных мест локализации обменных катионов больше числа самих катионов. Положение катионов зависит от очень многих факторов, например, от природы, заряда и содер-

жания обменных катионов, степени гидратации цеолитов и т. д. Кроме того, оно может изменяться в процессе адсорбции, особенно при адсорбции таких сильно полярных молекул малого размера, как молекулы воды.

Для цеолита А отношение $Si/Al=1$. Для цеолитов X, Y оно меняется от 1,1 до 2,5. Поскольку в цеолитах отрицательный заряд распределен по кислородному остову, а положительный сосредоточен в катионах, цеолиты относятся к специфическим адсорбентам, преимущественно адсорбирующим полярные молекулы, непредельные и ароматические углеводороды.

2.3. Особенности адсорбции цеолитами полярных и неполярных молекул

В табл. 2.1 приведены теплоты адсорбции цеолитом NaX некоторых неорганических веществ, молекулы которых имеют небольшие размеры. В случае полярных молекул здесь преобладают электростатические ориентационные межмолекулярные взаимодействия диполей и квадрупольных молекул с электростатическим полем, создаваемым в полостях цеолита его ионами (см. табл. 1.1). Теплоты адсорбции катионированными цеолитами, особенно полярных молекул, велики, поэтому соответствующие изотермы адсорбции поднимаются при обычной температуре очень круто. Константы Генри так велики, что их определение методом газовой хроматографии затруднительно, так как время удерживания в колонне велико и пики сильно размываются. Это же мешает газохроматографическому разделению на цеолитах многих веществ за исключением легких газов и паров. Поэтому здесь будут рассмотрены результаты исследований адсорбции цеолитами, полученные главным образом статическими методами. Этими методами адсорбция изучается не только при малых, но и средних, а иногда и больших заполнениях полостей цеолита. Следует однако иметь в виду, что при определении константы Генри и начальных

Таблица 2.1. Теплоты адсорбции \bar{q} некоторых полярных и неполярных молекул небольших размеров цеолитом NaX при малом заполнении полостей

Адсорбат	Электрические моменты молекул		\bar{q} , кДж/моль	Число катионов на элементарную ячейку цеолита
	дипольный $p \cdot 10^{30}$, Кл·м	квадрупольный $Q \cdot 10^{40}$, Кл·м ²		
H ₂ O	6,07	—	83,6	76
H ₂ S	3,07	—	41,9	—
NH ₃	4,88	2,2	75,2	86
CO ₂	—	14,2	51,0	86
CO	0,36	5,3	48,1	82
N ₂	—	4,6	17,3	—
Ar	—	—	11,7	—

теплот адсорбции из результатов статических измерений изотерм адсорбции и, соответственно, зависимостей дифференциальных теплот адсорбции от заполнения надо прибегнуть к экстраполяции экспериментальных данных к нулевому заполнению. Это часто затруднительно, особенно для сильно адсорбирующихся цеолитами полярных молекул, так как места локализации таких молекул в полостях цеолита не равноценны.

На рис. 2.4 сопоставлены зависимости дифференциальной теплоты адсорбции ксенона \bar{q} на поверхности непористого неспецифического адсорбента ГТС и в полостях цеолита LiNaX от адсорбции. В обоих случаях теплота адсорбции увеличивается с ростом адсорбции. Это показывает, что при адсорбции катионированным цеолитом вклад межмолекулярных взаимодействий адсорбат — адсорбат в общую энергию адсорбции ксенона превышает влияние неоднородности адсорбционных центров внутри полостей цеолита.

С увеличением заполнения рост \bar{q} замедляется и при приближении к заполнению мономолекулярного слоя на поверхности ГТС и, соответственно, к заполнению объема полостей цеолита теплоты адсорбции проходят через максимумы. Это связано с тем, что вначале адсорбция следующих молекул

увеличивает общую энергию адсорбции в результате проявления преимущественно притяжения между адсорбированными молекулами, а затем рост этого притяжения замедляется, увеличивается отталкивание, приводящее к уменьшению \bar{q} . Соответственно такой зависимости \bar{q} от заполнения, изотермы адсорбции (рис. 2.5) проходят точки перегиба, причем вначале они обращены выпуклостью к оси концентраций в газовой фазе (давлений пара), а затем к оси адсорбции. В случае адсорбции на ГТС эта картина сохраняется и для полярных молекул, особенно если они могут образовывать взаимные водородные связи. При адсорбции же катионированными цеолитами, вследствие неоднородности адсорбционных центров в их полостях, теплоты адсорбции полярных молекул могут уменьшаться с ростом заполнения, если влияние притяжений адсорбат — адсорбат окажется слабее влияния неоднородности расположения адсорбционных центров в полостях цеолита. Это видно из рис. 2.6, на котором приведены зависимости \bar{q} от заполнения цеолита LiNaX молекулами трех пятичленных циклических соединений: неполярного циклопентана и полярных — фурана и тетрагидрофурана. Теплоты конденсации L для этих веществ близки, т. е. близки их межмолекулярные взаимодействия в жидкости. Также близки и их теплоты адсорбции на ГТС: при малых заполнениях поверх-

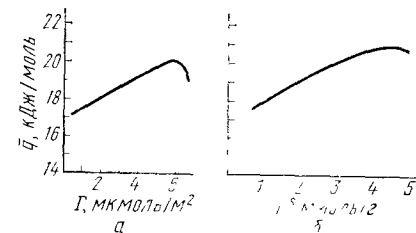


Рис. 2.4. Зависимости дифференциальных теплот адсорбции \bar{q} ксенона от адсорбции для ГТС (а) и для цеолита LiNaX (б). Адсорбция на ГТС отнесена к единице площади поверхности, а на цеолитах — к единице массы адсорбента

ности ГТС они составляют для циклопентана 26,9, а для тетрагидрофурана 29,5 кДж/моль. Однако дифференциальные теплоты адсорбции этих углеводородов катионированным цеолитом резко различаются. Для неполярных молекул циклопентана начальная (при $n^s \rightarrow 0$) теплота адсорбции наименьшая. Как и при адсорбции насыщенных углеводородов на ГТС, в результате притяжения адсорбат—адсорбат, с ростом адсорбции теплота адсорбции цеолитом циклопентана также растет. Для полярных молекул фурана теплота адсорбции цеолитом больше, однако из-за эффекта сопря-

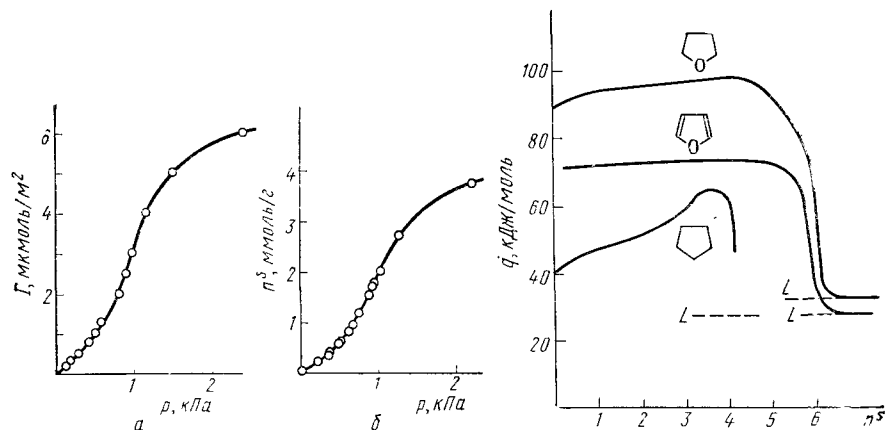


Рис. 2.5. Изотермы адсорбции ксенона на ГТС при -100°C (а) и на цеолите LiNaX при -80°C (б)

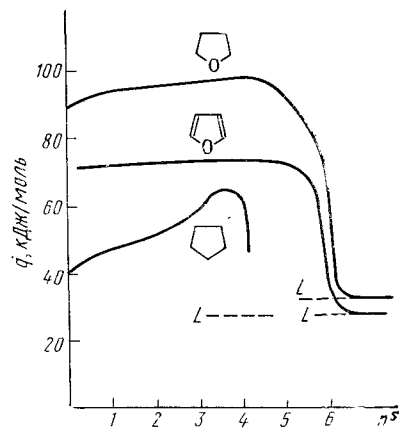


Рис. 2.6. Зависимость дифференциальных теплот адсорбции \bar{q} пятичленных циклических соединений от адсорбции n^s , выраженной средним числом молекул на 1/8 элементарной ячейки, для цеолита LiNaX (в 1/8 элементарной ячейки цеолитов X и Y входит одна большая и одна малая полость)

жения, уменьшающего электрический момент диполя p молекулы, \bar{q} фурана ($p = 2,38 \cdot 10^{-30}$ Кл·м) меньше \bar{q} тетрагидрофурана ($p = 5,38 \cdot 10^{-30}$ Кл·м). По мере заполнения полостей цеолита и происходящей при этом блокировки полярными молекулами доступных для их адсорбции катионов электростатическое ориентационное взаимодействие ослабевает и его вклад в \bar{q} уменьшается. Однако рост притяжения адсорбат—адсорбат, вызывающий возрастание \bar{q} , приводит к тому, что теплоты адсорбции полярных молекул фурана и тетрагидрофурана мало изменяются с увеличением адсорбции в довольно широком интервале заполнений. Вблизи полного заполнения всех полостей цеолита \bar{q} фурана и тетрагидрофурана, как и циклопентана, резко падает, приближаясь к L . Вклады неспецифических взаимодействий в общую энергию межмолекулярного взаимодействия с цеолитом (см. табл. 1.1) для этих трех

веществ близки, поэтому вклады специфических взаимодействий адсорбат—адсорбент в общую энергию адсорбции можно оценить как разности \bar{q} тетрагидрофурана (или, соответственно, фурана) и \bar{q} циклопентана при малых заполнениях.

Вклады специфических межмолекулярных взаимодействий можно оценить также, используя зависимость начальных (при $n^s \rightarrow 0$) теплот адсорбции \bar{q}_1 различных веществ цеолитом от поляризуемости их молекул α , определяющей в основном неспецифические взаимодействия адсорбат—адсорбент. Из рис. 2.7 видно, что начальные теплоты адсорбции неполярных молекул—*n*-алканов и циклопентана—лежат на одной прямой, а теплоты адсорбции полярных молекул фурана и тетрагидрофурана лежат много выше. Соответствующие значения $\Delta\bar{q}_1$ (37 и 76 кДж/моль) равны вкладу энергии специфических межмолекулярных взаимодействий в теплоту адсорбции этих соединений.

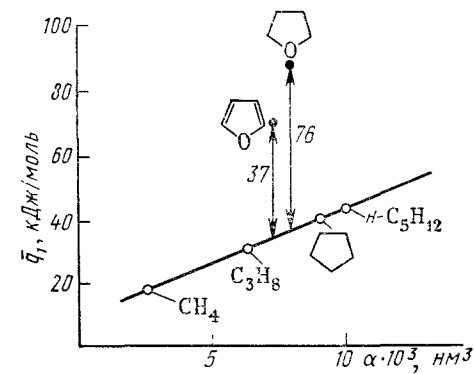


Рис. 2.7. Зависимость начальных теплот адсорбции ряда алканов, циклопентана, фурана и тетрагидрофурана цеолитом LiNaX от средней поляризуемости адсорбатов

Влияние специфических электростатических взаимодействий на адсорбцию бензола видно из рис. 2.8, на котором сопоставлены изотермы и теплоты адсорбции бензола и циклогексана цеолитом NaX.

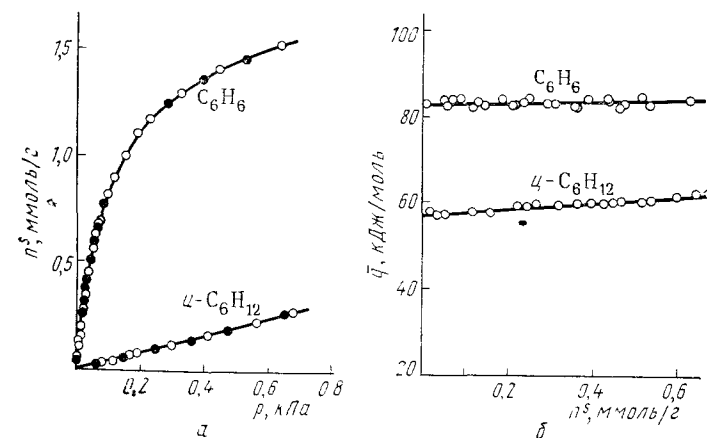


Рис. 2.8. Изотермы (а) и теплоты адсорбции (б) бензола и циклогексана цеолитом NaX (при 200°C)

2.4. Влияние радиуса катионов на адсорбцию веществ, способных и неспособных к специфическим межмолекулярным взаимодействиям

На рис. 2.9 показаны разрезы цеолитов X с катионами Li^+ , K^+ и Cs^+ . Поверхность цеолита LiNaX при небольших заполнениях неоднородна, особенно по отношению к адсорбции полярных молекул, поскольку катионы Li^+ занимают в шести- и четырехчлен-

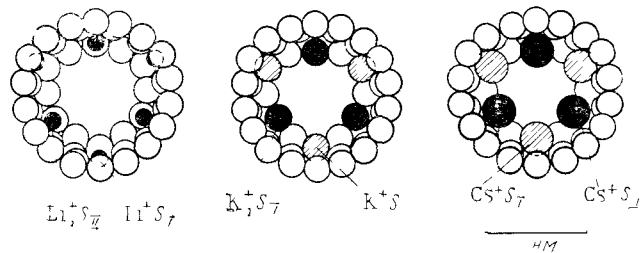


Рис. 2.9. Схематический разрез большой полости цеолита типа X с расположенными на ней катионами Li^+ , K^+ и Cs^+

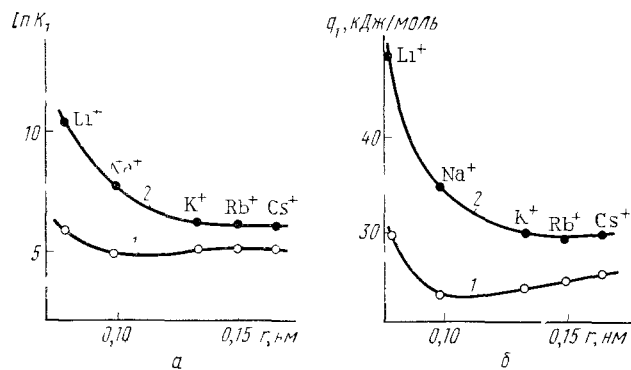


Рис. 2.10. Зависимость логарифма константы Генри K_1 (а) и начальной теплоты адсорбции q_1 (б) для этана (1) и этилена (2) от радиуса обменного щелочного катиона для цеолитов X

ных кислородных кольцах разные положения. Радиус катиона лития намного меньше радиусов катионов калия и цезия и, распределяясь в решетке цеолита, катионы Li^+ , находящиеся вблизи мест S_{II} , несколько втягиваются в шестичленные кислородные кольца. Поэтому эти катионы в меньшей степени влияют на адсорбцию полярных молекул, чем менее локализованные катионы Li^+ , расположенные вблизи мест S_{III} , которые наиболее доступны для адсорбирующихся молекул. Радиус же катиона калия и особенно цезия настолько велик, что эти катионы, расположенные вблизи мест S_{II} и S_{III} , приблизительно одинаково доступны для

адсорбирующихся молекул. Таким образом, поверхность цеолитов KNaX и особенно CsNaX более однородна по отношению к адсорбции полярных молекул.

На рис. 2.10 показано, как с увеличением радиуса щелочного катиона изменяются константа Генри K_1 и начальные дифференциальные теплоты адсорбции q_1 этана и этилена. Теплоты адсорбции этих двух углеводородов на ГТС, так же как азота и аргона, близки друг к другу. В случае неспецифической адсорбции неполярных молекул этана переход от катионов Li^+ и Na^+ к катионам K^+ , Rb^+ и Cs^+ со значительно большей поляризуемостью, увеличивая дисперсионное межмолекулярное притяжение адсорбат — цеолит, даже несколько повышает значения K_1 и q_1 . В случае же специфической адсорбции полярных молекул этилена при переходе от катиона Li^+ с наименьшим радиусом к катиону Na^+ и затем K^+ величины K_1 и q_1 резко уменьшаются.

Особенно характерно изменение разности теплот адсорбции таких молекул, как C_2H_4 и C_2H_6 , выражающей в основном вклад специфических (в данном случае электростатических ориентационных) взаимодействий с цеолитом молекул C_2H_4 (рис. 2.11). Эта разность весьма значительна для цеолита LiNaX и уменьшается с ростом радиуса щелочного катиона.

Влияние радиуса катиона на теплоты адсорбции цеолитом неполярных и полярных веществ сказывается и для более крупных

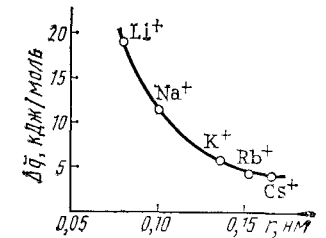


Рис. 2.11. Вклад специфических межмолекулярных взаимодействий в теплоту адсорбции этилена цеолитами X, Δq_1 , оцененный по разности начальных теплот адсорбции этилена и этана, в зависимости от радиуса r катиона

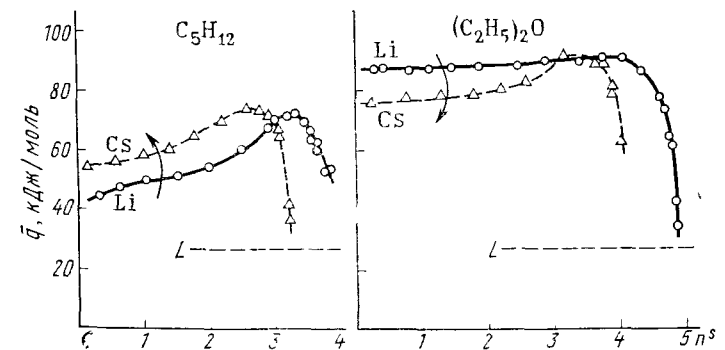


Рис. 2.12. Зависимость дифференциальных теплот адсорбции q пентана и диэтилового эфира от n^s для Li - и Cs -форм цеолита X
 L — теплоты конденсации, стрелками обозначены противоположные направления изменения q для n пентана и диэтилового эфира

молекул. Из рис. 2.12 видно, что теплота адсорбции неспецифически взаимодействующего с цеолитом при комнатной температуре алкана возрастает с увеличением радиуса катиона вследствие роста его поляризуемости. При адсорбции эфира существенный вклад вносит взаимодействие электрического момента диполя молекулы с катионами, и теплота адсорбции с увеличением радиуса катиона (уменьшением напряженности создаваемого ими электростатического поля) уменьшается. Такая же картина наблюдается для пропана и диметилового эфира. Вклад в энергию адсорбции специфических межмолекулярных взаимодействий с цеолитом кислорода молекулы эфира можно оценить по разности теплот адсорбции диметилового эфира и *n*-пентана (соответственно диметилового эфира и пропана). При переходе от Li⁺ к Cs⁺ этот вклад уменьшается приблизительно в два раза.

2.5. Влияние на адсорбцию цеолитом степени обмена ионов натрия на двухзарядные катионы

При замене однозарядного катиона Na⁺ на двухзарядные Mg²⁺ или Ca²⁺ общее число катионов в цеолите уменьшается. При этом двухзарядные катионы при небольших степенях катионного обмена занимают более выгодные для взаимодействия с кислородным

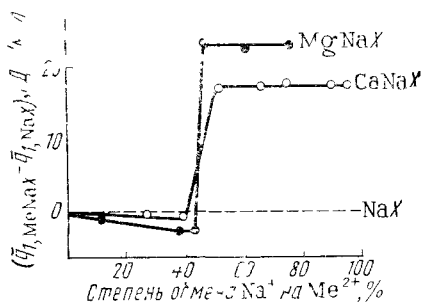


Рис. 2.13. Разность начальных теплот адсорбции этилена цеолитом $MeNaX$ и цеолитом NaX в зависимости от степени обмена Na^+ на Mg^{2+} и Ca^{2+}

остовом цеолита места внутри кубооктаэдров и гексагональных призм, где они более полно, чем на поверхности полостей, окружены ионами кислорода решетки цеолита. В результате концентрация катионов на местах, доступных для адсорбции достаточно крупных молекул, в цеолите с двухзарядными катионами меньше, чем в его исходной натриевой форме. На рис. 2.13 приведена зависимость разности начальных теплот адсорбции этилена цеолитами $MgNaX$ и $CaNaX$ и исходным цеолитом NaX от степени обмена Na^+ на Mg^{2+} или Ca^{2+} . При степени обмена Na^+ на Me^{2+} меньше 40%, теплота адсорбции этилена цеолитами $MeNaX$ даже немного ниже, чем для исходного цеолита NaX . Это указывает на то, что катионы Me^{2+} локализуются в недоступных для молекул этилена местах внутри скелета цеолита. При степени обмена Na^+ на Me^{2+} , равной 43—48%, наблюдается резкий рост этой разности в результате появления катионов Me^{2+} на доступных для молекул этилена местах в полостях цеолита. В случае неполярных молекул этана зависимость теплоты адсорбции от степени обмена Na^+ на Ca^{2+} вследствие проявления индукционного взаимодействия носит такой же ха-

рактер, но выражена менее резко из-за отсутствия ориентационного (квадруполь-ионного) взаимодействия, проявляющегося для полярных молекул этилена.

Сведения о размещении двухзарядных катионов в цеолите можно получить и из инфракрасных спектров адсорбированных молекул. Даже в случае комплексообразующих катионов кобальта взаимодействия с такими небольшими молекулами-лигандами, как CO, при малых степенях обмена не происходит. Это весьма специфическое межионное взаимодействие (см. табл. 1.1) начинается при степени обмена около 35%. Более слабое электростатическое ориентационное взаимодействие полярных молекул CO с ионами Ca^{2+} (см. табл. 1.1) проявляется при еще больших степенях ионного обмена.

2.6. Влияние содержания катионов в цеолитах типа X и Y на константы Генри, изотермы и теплоты адсорбции углеводородов

Выше было рассмотрено увеличение адсорбции CO и углеводородов, в особенности полярных, при появлении в больших полостях цеолита типа X двухзарядных катионов в результате замещения ими ионов Na^+ . Рассмотрим теперь, как влияет на адсорбцию снижение концентрации щелочных катионов в цеолите, происходящее при уменьшении содержания алюминия (увеличении отношения Si/Al), т. е. при переходе от цеолитов X к цеолитам Y. Уменьшение содержания катионов при переходе от цеолитов X к цеолитам Y вызывает ослабление электростатических взаимодействий и приводит к снижению адсорбции даже неполярных молекул, например пропана. Этот эффект наиболее значителен для Li-форм цеолитов, так как катионы Li, обладающие наименьшим радиусом, поляризуют молекулу пропана в наибольшей степени. Теплота адсорбции пропана в случае Na^+ и K^+ -форм цеолитов X и Y и Li-формы цеолита Y растет с увеличением n^s , поэтому изотермы адсорбции пропана для этих цеолитов вначале обращены выпуклостью к оси концентрации (давления) в газовой фазе и затем проходят точку перегиба. Только для цеолита $LiNaX$ с наибольшей степенью обмена Na^+ на Li^+ (91%) изотерма адсорбции пропана обращена выпуклостью к оси адсорбции. В этом цеолите катионы Li^+ занимают не только места S_{II} , но и места S_{III} на стенках больших полостей и сильно поляризуют молекулы адсорбата.

Таким образом, уменьшение содержания катионов Li^+ при переходе от цеолита $LiNaX$ к цеолиту $LiNaY$ приводит не только к снижению адсорбции, но и к изменению формы изотермы адсорбции. Форма зависимости \bar{q} от n^s в случае цеолита $LiNaX$ также иная: \bar{q} в начальной области уменьшается с ростом n^s , так как неравноценность адсорбционных центров в этом случае оказывает большее влияние на теплоту адсорбции, чем взаимодействие адсорбат—адсорбат. Сравнение изотерм адсорбции про-

пана на разных катионных формах цеолита Y, у которых почти полностью отсутствуют катионы на стенках больших полостей, показывает, что при одинаковом давлении адсорбция возрастает в ряду $Li < Na < K$, т. е. с увеличением дисперсионного межмолекулярного взаимодействия с цеолитом. Уменьшение содержания катионов при переходе от цеолита X к цеолиту Y приводит к уменьшению \bar{q}_1 и начального наклона изотерм адсорбции, т. е. константы Генри K_1 для пропана, что видно из табл. 2.2.

Таблица 2.2. Константы Генри при 24°C для адсорбции пропана цеолитами X и Y с разным содержанием катионов

Цеолит	Si/Al	Содержание катионов в элементарной ячейке			Дефицит катионов*	\bar{q}_1 кДж/моль	K_1 при 24°C, см ³ /г	
		общее	Na ⁺	Li ⁺				K ⁺
LiNaX	1,42	80	6	74	—	1	41,6	22500
LiNaY	2,82	50	17	33	—	0,5	27,7	890
NaX	1,38	76	76	—	—	5	34,8	3820
NaY	2,34	54	54	—	—	3	30,8	1130
KNaX	1,43	80	17	—	63	—	36,4	7800
KNaY	2,37	57	2	—	55	—	35,4	3070

* Дефицит катионов представляет разность числа катионов и атомов Al в элементарной ячейке.

Из данных таблицы также видно, что значения \bar{q}_1 и K_1 в цеолитах Y увеличиваются от Li⁺ к Na⁺ и K⁺ в соответствии с ростом поляризуемости катионов в этом ряду.

Таблица 2.3. Константы Генри при 210°C для адсорбции бензола и циклогексана цеолитами NaX и NaY

Цеолит	Отношение Si/Al	Содержание катионов в элементарной ячейке	K_1 , см ³ /г	
			циклогексан	бензол
NaX	1,18	86	1700	120000
NaY	2,37	57	340	12700

Определить константы Генри для адсорбции цеолитами бензола и циклогексана (также как и нормальных углеводородов с числом атомов углерода больше четырех) при комнатной температуре нельзя, так как изотермы адсорбции поднимаются очень круто и на 70—80% полости цеолитов заполняются адсорбатом при давлениях, близких к нулевым. Для определения констант Генри нужны измерения изотерм адсорбции при более высоких температурах (см. рис. 2.8). В табл. 2.3 сопоставлены константы Генри для адсорбции циклогексана и бензола цеолитами NaX и NaY при 210°C. Плоская конфигурация молекулы бензола уменьшает число возможных контактов со стенками полости цеолита,

что снижает неспецифическое взаимодействие с его скелетом, а наличие электрических мультиплетных моментов в этой молекуле делает возможным специфическое взаимодействие с цеолитом, в особенности с цеолитом NaX. Это резко увеличивает K_1 по сравнению с циклогексаном.

2.7. Особенности адсорбции цеолитами воды

Для небольших по размерам молекул воды, обладающих значительным электрическим моментом диполя и способностью к образованию водородных связей, зависимость \bar{q} от n^s весьма сложна. Для разных цеолитов и разных их катионных форм эти зависимости неодинаковы. На рис. 2.14 они представлены для цеолита типа X со щелочными катионами. В случае цеолита LiNaX с наибольшим содержанием ионов лития начальная теплота адсорбции воды весьма велика ($\bar{q}_1 \approx 90$ кДж/моль), однако с ростом n^s значение \bar{q} быстро уменьшается и в интервале n^s от 5 до 25 молекул воды на $1/8$ элементарной ячейки изменяется мало и составляет около 65 кДж/моль. Для цеолита NaX зависимость \bar{q} от n^s сходная. Для цеолита же KNaX наблюдается волнообразная форма зависимости \bar{q} от n^s : до $n^s \approx 8$ \bar{q} мало меняется, с дальнейшим ростом n^s она резко падает, потом снова растет, проходит максимум, снова падает и вблизи завершения заполнения полостей проходит второй максимум. Для цеолита RbNaX \bar{q} при малых n^s близка к таковой для KNaX, однако волны на зависимости \bar{q} от n^s выражены слабее. Для цеолита CsNaX значения \bar{q} гораздо меньше и мало меняются с увеличением n^s .

На рис. 2.15 волнообразная зависимость \bar{q} от n^s для адсорбции воды цеолитом KNaX сопоставлена с зависимостью от n^s средней молярной теплоемкости адсорбированной воды C_m . Теплоемкость особенно чувствительна к фазовым и молекулярным переходам в адсорбате. Из рисунка видно, что наиболее высокой начальной теплоте адсорбции соответствует низкая теплоемкость. Далее спадам на кривой \bar{q} соответствуют максимумы на кривой C_m . Это показывает, что вблизи соответствующих значений n^s при нагревании происходит эндотермический распад части ассоциатов, образованных молекулами воды вначале с цеолитом, а затем и друг с другом, так как теплота диссоциации вносит свой вклад в теплоемкость адсорбированной воды. Приведенные на рис. 2.14 и 2.15 данные указывают на то, что различия зависимостей \bar{q} от n^s для цеолитов X с разными щелочными катионами и особенности кривых \bar{q} и C_m для цеолита KNaX связаны с тем, что при адсорбции воды рядом с межмолекулярным взаимодействием адсорбат—адсорбент происходит сильное межмолекулярное взаимодействие адсорбат—адсорбат с образованием структурированной водородными связями сетки из молекул воды.

Образование водородных связей обнаруживается в инфракрасных (ИК) спектрах. ИК спектры системы вода—цеолиты NaX и KNaX показаны на рис. 2.16. При небольших заполнениях, когда

молекулы воды локализуются преимущественно на катионах, в ИК спектре видны в основном две полосы поглощения в области валентных колебаний ОН с максимумами вблизи 3700 и 3400 см^{-1} . Размытая полоса в области более низких частот этих колебаний соответствует водородной связи с ионами кислорода цеолита, а более узкая полоса при более высоких частотах соответствует

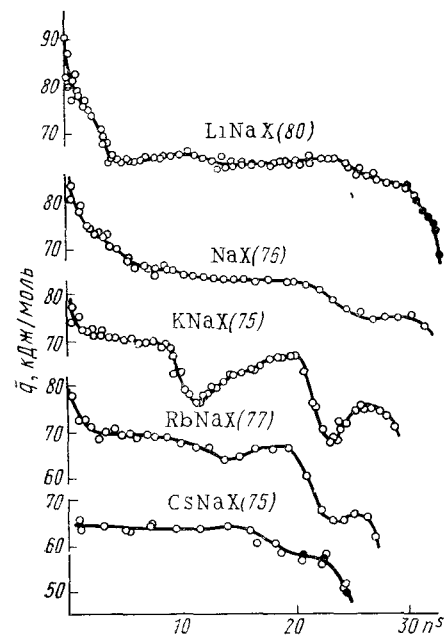


Рис. 2.14. Зависимость дифференциальной теплоты адсорбции \bar{q} пара воды при 23°C от адсорбции \bar{n} (среднего числа молекул воды на 1/8 элементарной ячейки цеолита) для разных катионных форм цеолита X:

в скобках указано число катионов в элементарной ячейке, ● — десорбция

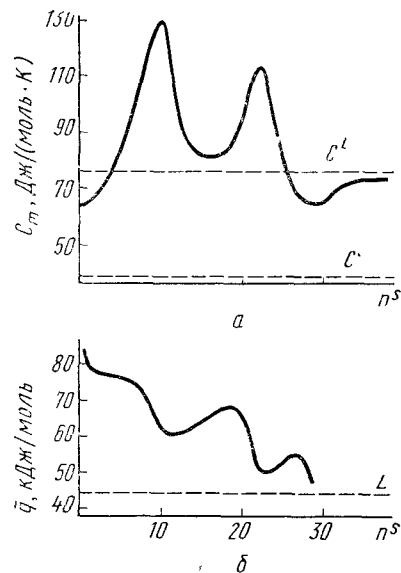


Рис. 2.15. Изменение средней молярной теплоемкости C_m адсорбированной воды (а) и дифференциальной теплоты адсорбции воды \bar{q} (б) с ростом \bar{n} (числа молекул на 1/8 элементарной ячейки) для цеолита KNaX при 23°C:

C^l — теплоемкость жидкой и C^g — газообразной воды; L — теплота конденсации

ми воды. Одновременно растет интенсивность широкой полосы колебаний ОН, сильно возмущенных водородными связями (вначале это связи с кислородным остовом цеолита, а при более высоких \bar{n} и между самими адсорбированными молекулами воды). Таким образом, в полостях цеолита образуются рои из молекул воды, связанных между собой водородными связями и удерживаемых

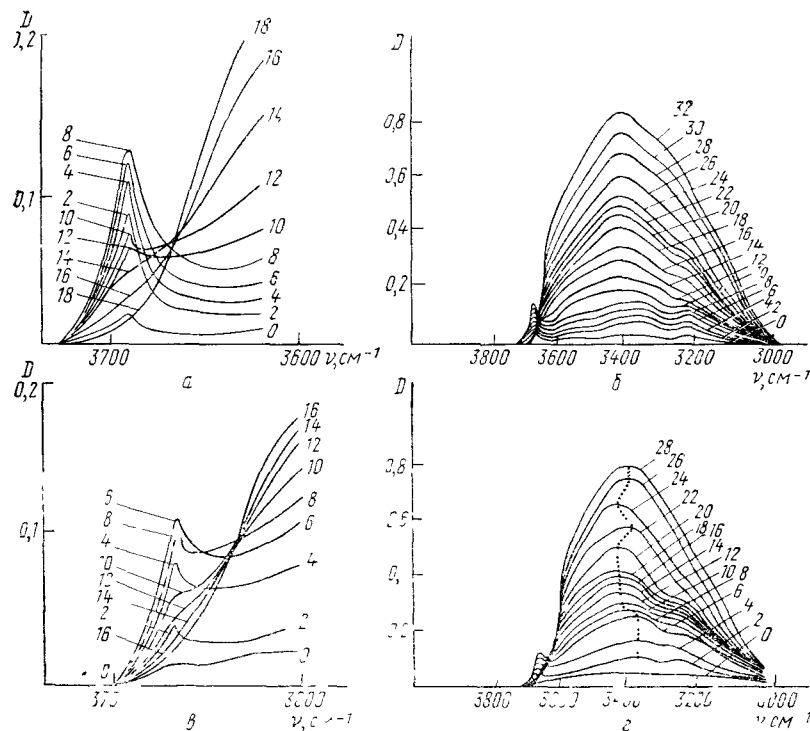


Рис. 2.16. ИК спектры систем H_2O — цеолиты NaX (а, б) и KNaX (в, г):

цифры у кривых — среднее число адсорбированных молекул воды на 1/8 элементарной ячейки, D — оптическая плотность

мых на поверхности полостей диполь-ионными связями с катионами и водородными связями с ионами кислорода каркаса.

Для цеолита NaX интенсивная размытая полоса довольно симметрична, что указывает на приблизительно постоянное энергия водородной связи молекул воды при средних заполнениях полостей. Это соответствует виду зависимости \bar{q} от \bar{n} для цеолита NaX (см. рис. 2.14). В случае же адсорбции воды цеолитом KNaX эта полоса несимметрична и смещение частоты валентного колебания гидроксильных групп молекул воды, $\Delta\nu$, характеризующее прочность водородной связи, изменяется с ростом заполнения. Оно велико при небольших \bar{n} ; с дальнейшим ростом \bar{n} уменьшается, потом снова возрастает, опять уменьшается, и, наконец,

«свободным» гидроксильным группам молекул воды, непосредственно не связанным с цеолитом. Интенсивность узкой высокочастотной полосы «свободных» гидроксильных групп молекул воды сначала растет с ростом заполнения, проходит через максимум при 6—8 молекулах воды на 1/8 ячейки, а затем начинает уменьшаться, и постепенно эта полоса исчезает. Такое изменение интенсивности узкой полосы связано с тем, что по мере роста адсорбции образуются взаимные водородные связи не только с кислородным остовом цеолита, но также и между адсорбированными молекула-

опять увеличивается, при предельном заполнении приближаясь к такому для обычной воды.

Таким образом, зависимость термодинамических величин \bar{q} и C_m от n^s и рассмотренные ИК спектры указывают на начальную фиксацию кислорода молекулы воды на катионах и связывание с ионами кислорода решетчатого цеолита одного водорода этой молекулы (высокая теплота адсорбции, низкая теплоемкость и узкая полоса валентных колебаний другой «свободной» группы OH молекулы воды). Затем идет фиксация молекул воды между катионами K^+ , что обуславливается расположением, концентрацией и «гидрофобным» характером этих больших катионов (см. рис. 2.9). Когда эти возможности исчерпаны, теплота адсорбции падает, а теплоемкость возрастает в соответствии с разрывом при нагревании водородных связей в некоторой части образованных при адсорбции воды ассоциатов. Дальнейший рост \bar{q} и падение C_m обусловлены, в основном, образованием водородно-связанной сетки ассоциатов воды, фиксированной на поверхностях полостей этого цеолита. Когда образование этих ассоциатов завершено, \bar{q} снова падает, а C_m растет. Наконец, перестройка сетки ассоциатов при заполнении центральных частей полостей цеолита ведет снова к росту \bar{q} (уже небольшому) и падению C_m до величины, довольно близкой к теплоемкости жидкой воды. Изменения в инфракрасном спектре при адсорбции воды цеолитом KNaX подтверждают, что с ростом n^s происходит поочередное усиление и ослабление водородной связи. Для цеолита NaX этого не наблюдается.

При адсорбции цеолитами небольших по размерам и сильно полярных молекул (вода, аммиак) следует учитывать также возможность их проникновения внутрь каркаса цеолита и взаимодействия с внутренними катионами, положение которых при этом может изменяться. Проследить за положениями катионов лития при увеличении адсорбции воды можно с помощью метода ЯМР от ядер лития. Информацию о положении комплексообразующих катионов получают спектроскопическими методами.

2.8. Влияние содержания катионов в цеолитах и температуры на состояние адсорбированной воды

Было показано, что катионы, наряду с ионами кислорода каркаса, действие которых слабее, служат «якорными центрами» для полярных молекул, в особенности для молекул воды. Следует ожидать, что изменение концентрации таких якорных центров, в частности переход от цеолита KNaX к цеолиту KNaY, приведет к изменению структурированной сетки из молекул воды и исчезновению волн на кривой зависимости \bar{q} от n^s , наблюдаемой для цеолита KNaX при 23°C (см. рис. 2.14).

На рис. 2.17 представлены зависимости \bar{q} от n^s для адсорбции воды цеолитами KNaX и KNaY. В этих цеолитах содержится, соответственно, 80 и 57 катионов на $1/8$ элементарной ячейки цеолита. Кривая для наиболее богатого ионами K^+ образца (80 K^+)

сходна с представленной на рис. 2.14 для цеолита KNaX (75). При уменьшении содержания катионов в цеолите \bar{q} уменьшается, а зависимость \bar{q} от n^s сглаживается.

На рис. 2.18 приведены кривые зависимости \bar{q} от n^s для адсорбции пара воды цеолитом KNaX, полученные при разных температурах. Повышение температуры также приводит к сглаживанию этих кривых, причем уже при 100°C их волнообразный характер исчезает.

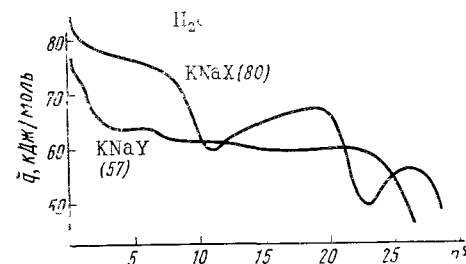


Рис. 2.17. Зависимости дифференциальной теплоты адсорбции воды при 23°C от n^s для цеолитов KNaX и KNaY. В скобках указаны числа обменных катионов в элементарной ячейке цеолитов

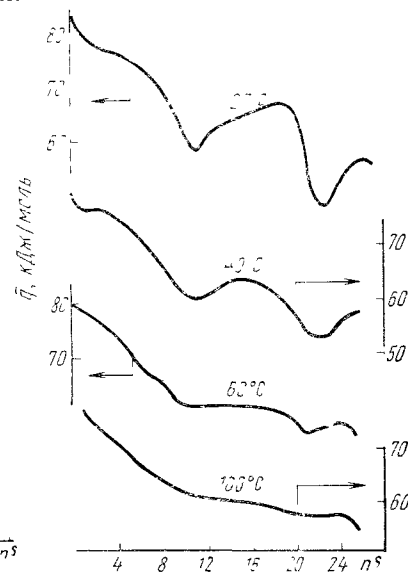


Рис. 2.18. Зависимости дифференциальной теплоты адсорбции пара воды цеолитом KNaX от n^s при разных температурах

Сопоставление рисунков 2.17 и 2.18 показывает, что как уменьшение содержания катионов, так и повышение температуры приводят к нарушению структурирования воды, адсорбированной в полостях цеолита, содержащих катионы K^+ . Общая причина этого — невозможность создания в цеолите KNaX при 100°C, а в цеолите KNaY уже при 23°C сильно структурированной сетки адсорбированных молекул воды.

2.9. Декатионирование и деалюминирование цеолитов

Снизить концентрацию щелочных катионов в цеолите можно не только увеличением отношения Si/Al (например, при переходе от цеолита X к цеолиту Y), но и декатионированием. Этого можно достичь как длительным промыванием цеолита, так и заменой катионов, например Na^+ , на катионы NH_4^+ и последующим их разложением при нагревании. Катион NH_4^+ разрушается с выделением аммиака, причем образующийся протон разрывает связь между тетраэдрами SiO_4 и AlO_4 :

сита, регуляторы влажности, наполнители полимерных систем, адсорбенты и носители в газовой хроматографии, носители катализаторов. Возможности регулирования размеров пор от 5 до 50000 нм и химии поверхности от гидроксильной до несущей любые органические группы обеспечили применение кремнезёмов в жидкостной хроматографии молекул, олигомеров, полимеров и вирусов, а также для иммобилизации ферментов (см. часть III этого курса).

Кристаллический диоксид кремния имеет несколько модификаций. Наиболее распространенными являются непористые кварц, тридимит и кристобалит. Почти во всех кремнеземах атомы кремния тетраэдрически окружены атомами кислорода. Синтезирован тонкопористый кристаллический кремнезём — силикалит — с очень большой, как у цеолитов, удельной поверхностью (около 1000 м²/г). Силикалит получают из золя кремниевой кислоты в присутствии органических оснований, например тетрапропиламмония. Элементарная ячейка силикалита (орторомбической симметрии) содержит 96 кремний-кислородных тетраэдров, образующих скелет с

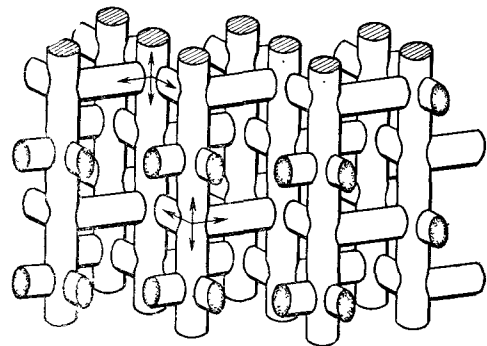


Рис. 3.1. Упрощенная модель прямых и зигзагообразных каналов в структуре силикалита (по E. Flanigen et al., 1978)

пересекающимися прямыми и зигзагообразными каналами (рис. 3.1). Сечения прямых каналов близки к круглому, а зигзагообразных — к эллиптическому. Их размеры составляют около 0,55 нм.

Из-за отсутствия ионов силикалит, в отличие от цеолита, термически более устойчив, что важно для регенерации нагреванием. Он адсорбирует органические вещества сильнее, чем воду. Гидрофобность силикалита связана с тем, что в результате ($d-p$) π -сопряжения связи Si—O—Si в его структуре в высокой степени насыщены. Силикалит удобен для поглощения небольших по размеру молекул органических веществ из влажной атмосферы и из водных растворов. Теплота адсорбции силикалитом n -алканов больше в результате большего усиления дисперсионных межмолекулярных взаимодействий молекул с остовом силикалита в его более тонких, чем у цеолита X, каналах. Вследствие межмолекулярного притяжения адсорбат — адсорбат молекул, встречающихся торцами или под углом в пересекающихся каналах силикалита, \bar{q} растёт с ростом n^s .

Координаты силосовых центров в решетке силикалита — атомов кремния и кислорода — известны из рентгеноструктурных данных, поэтому силикалит, также как графитированная термическая сажа

и цеолиты, помимо практических применений, служит объектом теоретического исследования межмолекулярных взаимодействий.

3.2. Аморфные кремнезёмы: аэросилы, силохромы, силикагели и пористые стекла

Благодаря простоте получения и легкости модифицирования пористости, величины и химии поверхности наиболее распространены аморфные кремнезёмы. Плотность кремнезёмного остова аморфных кремнезёмов немного меньше плотности кристаллических непористых его модификаций, так как трехмерное расположение тетраэдров SiO_{4/2} в аморфных кремнезёмах не упорядочено. Аморфные кремнезёмы получают конденсационной полимеризацией, происходящей при гидролизе галогенангидридов ортокремниевой кислоты или ее органических ортоэфиров, а также при гидролизе солей этой кислоты. Полимеризация приводит к образованию силоксановых цепей и неплоских циклов с разным числом звеньев.

Часть силанольных групп —Si—OH при этом сохраняется как

на поверхности образующегося кремнезёмного скелета, так и внутри его. Соотношение между количествами внутрискелетных и поверхностных силанольных групп зависит от способа получения и дальнейшей обработки кремнезёма. Поверхностные силанольные группы определяют специфичность адсорбции на кремнезёме, в частности, способность к образованию водородных связей с молекулами групп B и D.

Электронно-микроскопические снимки аэросила (продукта гидролиза SiCl₄ в водородном пламени) показывают, что размеры глобул — шаровидных непористых частиц аэросила — составляют от 5 до 15 нм. Удельная поверхность s аэросила с непористыми частицами равна обычно 50—100 м²/г, однако при более высокой дисперсности ($s \approx 200$ —300 м²/г) мелкие глобулы частично срастаются и аэросил получается пористым. Скелет частиц аэросила образован тетраэдрами SiO₄, соединёнными в неплоские циклы с разным числом звеньев.

Чтобы из пылевидного аэросила получить механически прочный пористый гранулированный адсорбент, аэросил смешивают с водой и полученную суспензию высушивают. При этом образуются аэросилогели (их промышленное название — силохромы). Применяя распылительную сушку, можно получать силохромы в виде гранул сферической формы. Поры высушенных аэросилогелей представляют собой зазоры между глобулами; они неоднородны. Для получения более однородных по размерам пор аэросилогели подвергают различным термическим и гидротермальным обработкам. На рис. 3.2 показаны изотермы адсорбции и десорбции пара бензола на исходном аэросилогеле, полученном из аэросила с $s = 175$ м²/г высушиванием гидрогеля при 140°C; на аэросилогеле, прокаленном на

воздухе и на подвергнутом гидротермальной обработке. Из формы изотерм при небольших относительных давлениях пара бензола p/p_0 и из кривых распределения объема пор по их эффективным диаметрам (вычисленных из десорбционных ветвей капиллярно конденсационного гистерезиса этих изотерм) видно, что при гидротермальной обработке поры малых размеров исчезают и структура аэросилогеля становится весьма однородной.

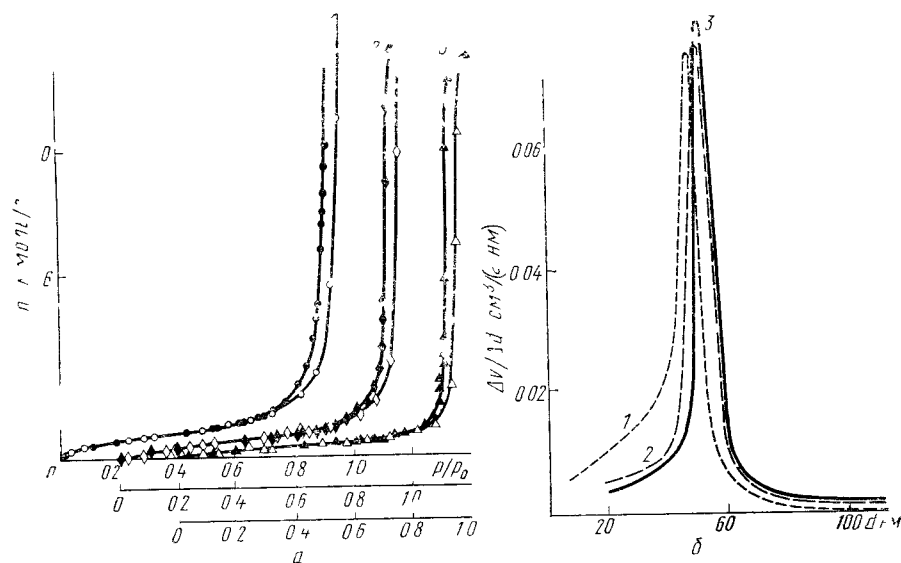


Рис 32 Изотермы адсорбции пара бензола на исходном аэросилогеле (1), аэросилогеле прокаленном при 900°C на воздухе (2) и аэросилогеле, подвергнутом при 800°C обработке паром воды при 0.1 МПа (3) (а) и кривые распределения объема пор этих аэросилогелей по их эффективным диаметрам d (б). Черные значки — десорбция.

Для получения силохромов с порами больших размеров (больше 60 нм) применяют гидротермальную обработку, позволяющую одновременно устранять геометрическую неоднородность исходных аэросилогелей. Повышая давление пара воды в автоклаве до 15—30 МПа, можно увеличить размер пор d до 500—2000 нм, и, соответственно, уменьшить s до $\sim 10 \text{ м}^2/\text{г}$. Объем пор v при этом не изменяется и в зависимости от пористости исходного образца, составляет 1,2—1,7 $\text{см}^3/\text{г}$. Такие макropористые кремнеземы применяются для ситовой хроматографии полимеров, разделения вирусов и иммобилизации ферментов.

Более тонкопористыми по сравнению с силохромами являются обычные силикагели. Изменяя условия коллоидно-химического синтеза, можно получать силикагели с разными d , v и s . Применяя методы геометрического модифицирования силикагелей, можно в широких пределах изменять их пористость. Спекание силикагелей на воздухе сопровождается примерно пропорциональным сокраще-

нием s и v , в результате чего эффективные диаметры пор d существенно не изменяются. При нагревании же в атмосфере пара воды v сокращается в меньшей степени, чем s , а d увеличивается. Различие в изменении структуры пор силикагелей при спекании на воздухе и нагревании в паре воды связано с различием механизма переноса вещества кремнеземного скелета при этих обработках.

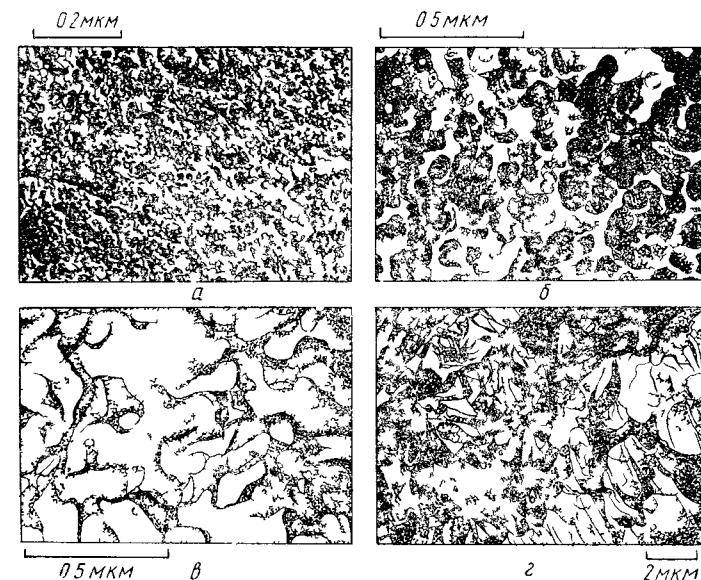


Рис 33 Электронно микроскопические снимки исходного силикагеля (а) и силикагеля, подвергнутого последовательно усиливающейся гидротермальной обработке при 250°C и ~5 МПа (б) при 350°C и ~30 МПа (в) при 370°C и ~33 МПа (г).

При высоких температурах (900—1200°C) перенос вещества контактирующих частиц осуществляется по механизму объемной диффузии или вязкого течения. При этом первичные глобулы скелета сближаются и срстаются, что и приводит к примерно пропорциональному сокращению v и s . Прокаливание же силикагелей или силохромов в паре воды обычно проводят при более низких температурах (700—800°C), поэтому столь интенсивного сближения глобул не происходит. Под воздействием пара воды перенос вещества происходит главным образом по поверхности кремнезема, что ведет к исчезновению глобул малого размера и к увеличению размеров больших глобул, в результате s сокращается в большей степени, чем v .

При гидротермальной обработке в автоклаве, когда температура обработки не превышает 300—350°C, v практически не изменяется, и уменьшение s сопровождается сильным увеличением размеров пор d . Электронно микроскопическое исследование показало (рис 33), что при гидротермальной обработке при 110—250°C и

давлении до 3—5 МПа s снижается до ~ 40 м²/г. В этом случае происходит также переосаждение кремнезема на крупных глобулах за счет растворения мелких. При более высоких температурах (до 300—350°C) и давлении пара до 10—30 МПа глобулярная структура силикагеля переходит в губчатую (рис. 3.3, в) и, наконец, наступает кристаллизация скелета (рис. 3.3, г), которая вызывает появление трещин и вновь ведет к увеличению неоднородности поверхности.

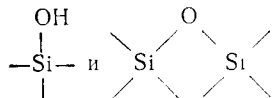
В СССР выпускается несколько типов силохромы с $s=120 \div 20$ м²/г, $v=1,2 \div 1,8$ см³/г и $d=30 \div 300$ нм, а также несколько типов силикагелей с $s=800 \div 15$ м²/г, $v=0,3 \div 1,2$ см³/г и $d=2 \div 250$ нм. Аэросилы, силохромы и силикагели в зависимости от чистоты исходных реагентов и условий проведения реакций и обработок могут быть получены с содержанием неорганических примесей не более 10⁻⁴%.

К аморфным кремнеземным адсорбентам относятся также пористые стекла, получаемые выщелачиванием натрийборосиликатных стекол. В зависимости от их состава и термообработки, после выщелачивания получают поры разных размеров, вплоть до очень крупных. Пористые стекла обычно содержат примеси бора.

3.3. Гидроксильная поверхность кремнезема и определение общего содержания гидроксильных групп

Как уже было отмечено, в аморфных кремнеземах кремний-кислородные тетраэдры расположены не регулярно, а образуют цепи и циклы с разным числом членов и разной степенью напряженности. Эта напряженность кремний-кислородных связей изменяется с изменением размеров и конформации кремний-кислородных циклов, происходящем при нагревании. При конденсационных и конформационных превращениях выделяется вода преимущественно за счет соседних силанольных групп. Эти группы могут, однако, входить в разные кремний-кислородные цепи и циклы. Поэтому часть силанольных групп остается внутри скелета кремнезема, а другая часть — на поверхности пор. Соотношение между внутриглобульными (внутрискелетными) и поверхностными силанольными группами изменяется в зависимости от условий получения и обработки кремнезема.

На поверхности аморфных кремнеземов возможны 2 типа групп — силанольные и силоксановые:



Существование силанольных групп на поверхности силикагеля было показано в 1936 г. (до этого говорилось о связанной воде). Количественное определение поверхностных силанольных групп проводят, применяя поверхностные химические реакции с реагентами, молекулы которых имеют малые размеры, такие как метилли-

тий и метилмагнийиодид или дибораи. При этом измеряют количество газообразных продуктов, выделяющихся в таких реакциях (СН₄ или Н₂). Как правило, оценка содержания силанольных групп с помощью химических методов оказывается несколько заниженной из-за неполного прохождения поверхностных реакций вследствие стерических затруднений (близкое расположение соседних силанольных групп, наличие тонких пор между полимерными цепями после удаления воды из гидрогелей). Наиболее надежно содержание поверхностных силанольных групп определяется методом дейтерообмена с паром D₂O с последующим масс-спектрометрическим измерением изотопного состава выделившихся в газовую фазу продуктов дейтерообмена (Н₂O, НДО и D₂O), переведенных перед измерением в Н₂, HD и D₂ с помощью катализаторов. Для образцов, не имеющих ультрапор, поверхностная концентрация силанольных групп для полностью гидроксильированных поверхностей приближается к 5 группам ОН на 1 нм².

Определение количества гидроксильных групп на поверхности исследуемых адсорбентов, в частности, кремнеземов, можно произвести методом ИК спектроскопии с помощью вспомогательного, также участвующего в дейтерообмене, достаточно «прозрачного» в ИК области спектра адсорбента. В качестве вспомогательного адсорбента используют пластинку из спрессованного аэросила или пористую пленку органического полимера, содержащую доступные для дейтерообмена гидроксильные группы. Вспомогательный адсорбент помещают в вакуумную кювету ИК спектрометра, которая может быть соединена с вакуумной бюреткой с D₂O, с ампулой, содержащей исследуемый адсорбент, и с откачной системой. После откачки вспомогательного адсорбента его поверхностные группы ОН полностью заменяют на группы OD и снова откачивают при комнатной температуре. Далее откачивают при нужной температуре исследуемый адсорбент, соединяют содержащую его ампулу с кюветой со вспомогательным адсорбентом и в эту систему вводят определенное количество молей пара D₂O. Происходит дейтерообмен, за которым следят, наблюдая в ИК спектре уменьшение интенсивности полосы поглощения в области валентных колебаний OD (полосы OD и ОН хорошо разделяются). После установления равновесия с газовой фазой отношения концентраций Н/D на обоих адсорбентах и в газовой фазе оказываются настолько близкими, что их можно принять равными друг другу. Величину этого отношения Н/D=K можно определить из исходного и равновесного ИК спектров вспомогательного образца:

$$H/D = (D_{OD, \text{исх}} - D_{OD, \text{равн}}) / D_{OD, \text{равн}}$$

где D — оптическая плотность в максимуме полосы валентных колебаний групп OD (для аэросила частота валентных колебаний свободных групп OD составляет 2760 см⁻¹, табл. 3.2). Поверхностная концентрация групп ОН на исследуемом образце $\alpha_{OH} = 2n_{D_2O} K m s$, где m — масса, s — удельная поверхность исследуемого адсорбента. Если величина $\alpha_{OH} m s$ соизмерима или мала по сравнению с таковой для вспомогательного адсорбента, в величину n_{D_2O} вводят соответствующую поправку.

На рис. 3.4 показано, что разные методы дают согласующиеся значения поверхностной концентрации силанольных групп α_{OH} , хотя удельная поверхность образцов изменялась (эти образцы не содержали очень тонких пор). Соответственно и адсорбционные свойства единицы поверхности таких кремнеземов не зависят от величины s : изотермы адсорбции Γ (в расчете на единицу площади поверхности) и зависимости дифференциальной теплоты адсорбции

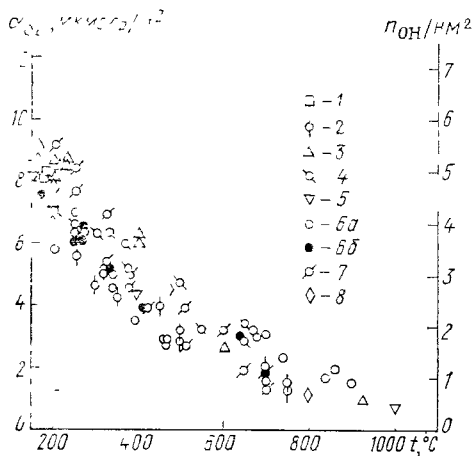


Рис. 3.4. Зависимость поверхностной концентрации силанольных групп $\alpha_{ОН}$ (выражающейся в $\mu\text{моль}/\text{м}^2$ или числом групп ОН на 1 нм^2 поверхности) на образцах аморфного кремнезема с разной удельной поверхностью ($\text{м}^2/\text{г}$) от температуры прокалывания в вакууме:

1 — 730; 2 — 410; 3 — 340, 4 — 220; 5 — 180, 6 — 178; 7 — 135, 8 — 33; $\alpha_{ОН}$ определяли путем проведения реакций с D_2O (1, 3, 5 и 8), с MgCH_3I (2, 4, 6а и 7); с LiCH_3 (6б)

деленных температурах воспроизводить различные значения $\alpha_{ОН}$. При термическом дегидроксилировании на поверхности кремнезема

образуются силоксановые связи —Si—O—Si— . Молекулярная

специфическая адсорбция, особенно с образованием водородных связей, и многие химические реакции с поверхностью кремнезема определяются концентрацией, расположением и доступностью для адсорбирующихся молекул поверхностных силанольных групп

—Si—OH и их соотношением с поверхностными силоксановыми

группами —Si—O—Si— .

Содержание силанольных групп может быть оценено также и по потере массы образца кремнезема за счет выделения воды при переходе силанольных групп в силоксановые, происходящем при прокалывании на воздухе от 100 до 1000°C . Этот простой метод предполагает полное удаление молекулярно адсорбированной воды на воздухе при 100°C и расположение силанольных групп толь-

ко на поверхности кремнезема. Поэтому он может давать завышенное содержание силанольных групп на поверхности, поскольку в силикагелях, полученных конденсацией низкомолекулярных кремниевых кислот, часть силанольных групп заключена в объеме его скелета (так называемые внутриглобульные, или внутрискелетные,

от Γ для достаточно широкопористых образцов с разной s совпадают (рис. 3.5). Из рис. 3.4 видно, что при нагревании аморфных кремнезема в вакууме до 200°C уже происходит значительное дегидроксилирование их поверхности. Оно замедляется при температурах выше $400\text{—}500^\circ\text{C}$ и продолжается вплоть до 1000°C , когда на поверхности кремнезема еще остается приблизительно 0,5 групп Si—OH на 1 нм^2 . Многие силикагели, особенно содержащие примеси щелочных и щелочно-земельных металлов, при высоких температурах спекаются, что ведет к резкому сокращению s .

Из рис. 3.4 также следует, что, исходя из предельно гидроксильного состояния поверхности аморфного кремнезема, можно прокалыванием в вакууме при опре-

деленных температурах воспроизводить различные значения $\alpha_{ОН}$. При термическом дегидроксилировании на поверхности кремнезема образуются силоксановые связи —Si—O—Si— . Молекулярная специфическая адсорбция, особенно с образованием водородных связей, и многие химические реакции с поверхностью кремнезема определяются концентрацией, расположением и доступностью для адсорбирующихся молекул поверхностных силанольных групп —Si—OH и их соотношением с поверхностными силоксановыми группами —Si—O—Si— .

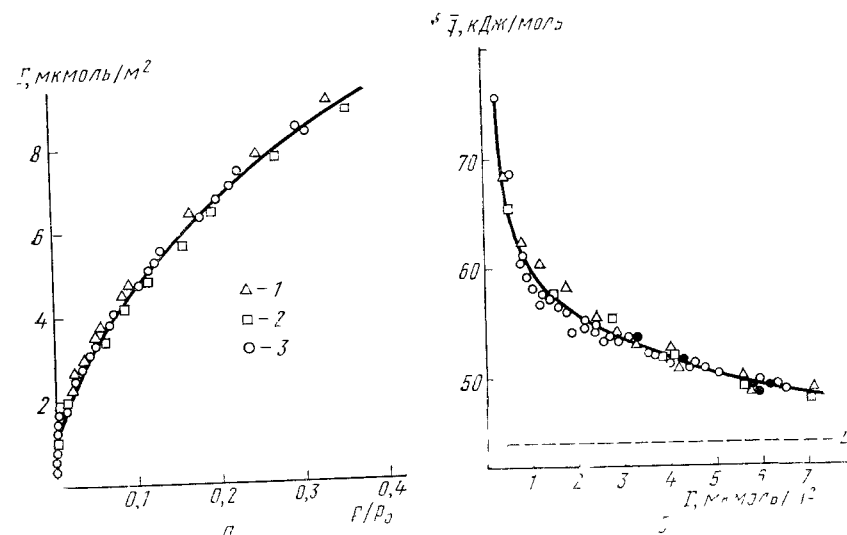


Рис. 3.5. Изотермы адсорбции (а) и зависимость дифференциальной теплоты адсорбции пара бензола от адсорбции Γ (б) на гидроксильных кремнеземах с разной удельной поверхностью ($\text{м}^2/\text{г}$):

1 — 30; 2 — 43; 3 — 340; черные точки — десорбция

группы). Эта ошибка может быть особенно большой для образцов, подвергнутых гидротермальной обработке, т. е. для образцов с малой s . Чем больше s , тем больше доля поверхностных силанольных групп и тем менее грубой оказывается оценка, полученная при таком определении. В случае аэросилов почти все силанольные группы локализованы на поверхности.

Для определения общего содержания силанольных групп используется также метод протонного магнитного резонанса, поскольку при этом анализируется поглощение всех содержащихся в образце протонов. Подразделить поверхностные и внутрискелетные силанольные группы удобно, комбинируя метод дейтериевого обмена с методами, позволяющими определить общее содержание силанольных групп в образце кремнезема.

3.4. Инфракрасный спектр поглощения кремнезема

Качественную и отчасти количественную информацию о состоянии силанольных групп, как поверхностных, так и объемных, и об интервалах температуры, при которых удаляется молекулярно ад-

сорбированная вода, дает метод ИК спектроскопии. Данные этого метода существенно дополняют исследования химии поверхности кремнезема, проводимые с помощью адсорбционных, калориметрических, масс-спектрометрических методов и поверхностных химических реакций. Однако здесь встречаются и значительные трудности. ИК спектр адсорбционной системы отражает наложение колебательных спектров отдельных ее частей. В случае системы кремнезем — вода это наложение колебаний решетки кремнезема матрицы, напряженных силоксановых связей, объемных и поверхностных силанольных групп и адсорбированных молекул воды.

Наиболее полная информация о состоянии поверхностных силанольных групп и других адсорбционных центров, об их возмущении при адсорбции и образовании поверхностных комплексов разной прочности, а также о межмолекулярных взаимодействиях адсорбированных молекул с поверхностью твердого тела и друг с другом может быть получена, если спектры отдельных частей адсорбционной системы не перекрываются. Однако на сильно гидроксильной поверхности кремнезема силанольные группы, расположенные друг от друга на расстоянии, меньшем 0,33 нм, возмущены образовавшимися между ними внутримолекулярными водородными связями. Дополнительное возмущение этих групп вызывает адсорбция воды. В результате этого спектр поглощения в области валентных колебаний гидроксильных групп молекул адсорбированной воды перекрывается со спектром силанольных групп, что затрудняет интерпретацию поглощения в этой области. Для упрощения спектра и его интерпретации надо исследовать дегидратацию кремнезема, т. е. удаление молекулярно адсорбированной воды (хотя бы с поверхности пор, размеры которых достаточно велики по сравнению с размерами молекул воды).

Для исследования поверхностных силанольных групп, адсорбированной воды, внутри- и межмолекулярных водородных связей наблюдают изменение спектров в результате дейтерообмена, дегидратации и дегидроксилирования. Изучают полосы поглощения валентных и деформационных колебаний гидроксильных групп воды и кремнезема, а также полосы поглощения, относящиеся к водородным связям между ними. В области частот ниже 1200 см⁻¹ группируются полосы, относящиеся к основным и деформационным колебаниям, колебаниям скелета кремнезема, а также колебаниям адсорбированных молекул воды относительно кремнезема (~200 см⁻¹). Интенсивное поглощение в области 950—1200 см⁻¹ относится к валентным колебаниям связей Si—O. В области 800—2000 см⁻¹ располагаются менее интенсивные полосы обертонов и составных тонов колебаний скелета кремнезема, частично налагающихся на полосу деформационных колебаний адсорбированных молекул воды. Далее имеется окно прозрачности (2000—3000 см⁻¹), где удобно наблюдать полосы поглощения других адсорбированных молекул. Непрерывное поглощение и ряд дискретных полос в области 3000—3750 см⁻¹ соответствуют основным валентным колебаниям OH силанольных групп кремнезема и адсор-

бированной воды. Полосы обертонов и составных тонов, включающих эти колебания, располагаются в области около 4300 и около 7500 см⁻¹. Вблизи 5300 см⁻¹ находятся полосы адсорбированной воды, не перекрывающиеся с полосами остова кремнезема и силанольных групп.

Таблица 3.1. Положение максимумов полос поглощения колебаний в ИК спектрах кремнезёмов и их интерпретация

Интерпретация	Положение полосы, см ⁻¹
Деформационные колебания δ_{Si-O} :	
внутри тетраэдров SiO_4 в кольцевых структурах	465 794—800
Валентные колебания ν_{Si-O} :	
асимметричное колебание в кольцевых структурах	800—820
асимметричное колебание в напряженных силоксановых мостиках	888; 908
асимметричное колебание в концевых силанольных группах	950
симметричное и асимметричное колебания внутри тетраэдров SiO_4	1093 и 1175
Составные и обертонные колебания Si—O.	1462; 1651; 1740; 1870; 1970

Спектры аморфных и кристаллических кремнезёмов с тетраэдрической координацией кремния сходны. В отличие от кристаллических образцов, спектры аморфного кремнезема имеют более размытые контуры полос поглощения, что характерно для полимеров с неупорядоченной структурой.

В табл. 3.1 приведены положения некоторых наиболее важных для изучения химии поверхности и адсорбции полос поглощения в области колебаний скелета кремнезёмов. В табл. 3.2 представлены полосы поглощения силанольных групп кремнезема и адсорбированной воды при переходе от далекой к основной и близкой ИК области спектра в порядке возрастания частот. Сопоставление табл. 3.1 и 3.2 позволяет найти окно прозрачности, в котором можно наблюдать полосы поглощения колебаний адсорбированных молекул воды $\nu_{H_2O} + \delta_{H_2O}$ — 5150—5270 см⁻¹, не накладывающихся на полосы поглощения колебаний остова кремнезема и силанольных групп. В окно прозрачности 2000—3000 см⁻¹ не попадают полосы ни кремнезема, ни адсорбированных молекул воды, поэтому его удобно использовать для наблюдения за адсорбцией органических веществ. Спектральным критерием дегидратации поверхности может служить исчезновение из спектра полосы поглощения деформационных колебаний молекул воды δ_{H_2O} , полосы соответствующего обертона $2\delta_{H_2O}$ и составного колебания $\nu_{H_2O} + \delta_{H_2O}$. Однако полоса основного тона деформационных колебаний молекул воды δ_{H_2O} перекрывается с полосами поглощения обертона и

составных тонов колебаний кремнеземной матрицы (полосы 1651, 1740, 1870 см^{-1} , табл. 3.1). Полоса обертона $2\delta_{\text{H}_2\text{O}}$ малоинтенсивна и перекрывается с поглощением валентных колебаний молекул воды и возмущенных силанольных групп. Удобно привлечь для этих целей изолированную полосу составного тона $\delta_{\text{H}_2\text{O}} + \nu_{\text{H}_2\text{O}}$, проявляющуюся в спектре при 5150—5270 см^{-1} , см. табл. 3.2.

Таблица 3.2. Полосы поглощения силанольных групп и адсорбированной воды на гидроксильированной поверхности кремнезема, см^{-1} .

Интерпретация	Положение полосы	
	для групп Si—OH	для молекул H_2O
Либрационные колебания молекул воды (связанных с силанольными группами)		500—200
Деформационные колебания групп OH: силанольных групп ν_{OH} адсорбированных молекул воды $\delta_{\text{H}_2\text{O}}$ обертона этого колебания $2\delta_{\text{H}_2\text{O}}$	800—870	1630—1635 3260
Валентные колебания ν_{OH} : в адсорбированных ассоциатах и концевых группах воды $\nu_{\text{H}_2\text{O}}$ в силанольных группах, возмущенных по водороду, ν_{OH}	3320—3650	3400—3690
в частности, в силанольных парах в силанольных парах, возмущенных по кислороду, ν_{OH} в «свободных» (не возмущенных водородной связью) силанольных группах ν_{OH}	3650—3580 3715—3740	
Составные колебания: составной тон валентного и деформационного колебаний силанольных групп $\nu_{\text{OH}} + \delta_{\text{H}_2\text{O}}$ составной тон колебаний адсорбированной воды $\nu_{\text{H}_2\text{O}} + \delta_{\text{H}_2\text{O}}$	4370—4548	5150—5270
Обертон валентных колебаний OH: в адсорбированной воде $2\nu_{\text{H}_2\text{O}}$ силанольных групп, возмущенных и свободных, $2\nu_{\text{OH}}$	7140—7325	6800—7300

Оценка содержания адсорбированных молекул по интенсивности полосы $\delta_{\text{H}_2\text{O}}$ была произведена по спектрам, полученным на ИК спектрометре высокого разрешения. Сочетание этого прибора с ЭВМ позволяет проводить накопление спектров поглощения адсорбционной системы и путем вычитания спектров адсорбента выделить вклады адсорбции (собственно полосы $\delta_{\text{H}_2\text{O}}$) и вызванного ею возмущения перекрывающихся с ней полос поглощения колебаний остова кремнезема (табл. 3.1 и 3.2). На рис. 3.6 представлены спектры поглощения в области деформационных колебаний молекул воды в системе H_2O — гидроксильированная поверхность

чистого силикагеля (неорганические примеси $<10^{-4}\%$). Полоса поглощения $\delta_{\text{H}_2\text{O}} = 1632 \text{ см}^{-1}$ налагается здесь на полосу поглощения $2\nu_{\text{as}}$ остова кремнезема (см. табл. 3.1). Разностный спектр (кривая 3), полученный вычитанием кривых поглощения исходного, содержащего адсорбированную воду силикагеля (кривая 1) и того же силикагеля после откачки при 25°C (кривая 2) показывает, что основная масса адсорбированной воды удаляется уже при комнатной температуре (полоса 1632 см^{-1}). Сравнение фона в области проявления этой полосы при дальнейших обработках при более высоких температурах (25—150°C, кривая 4) не выявляет изменения поглощения. В соответствии с этим (в пределах чувствительности ИК спектроскопического анализа полосы $\delta_{\text{H}_2\text{O}}$) на гидроксильированной поверхности чистого кремнезема после откачки при 25°C адсорбированной воды не остается. Это подтверждается отсутствием после откачки при 25°C поглощения в области составного тона $\nu_{\text{H}_2\text{O}} + \delta_{\text{H}_2\text{O}}$ адсорбированных молекул воды (см. рис. 3.14). Так как в результате откачки при 25°C с поверхности чистого силикагеля удаляется адсорбированная вода (рис. 3.7), то

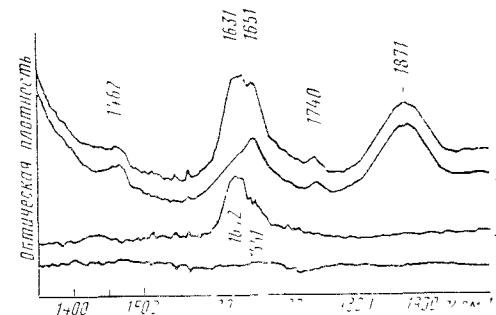


Рис. 3.6. ИК спектры чистого силикагеля в области поглощения деформационных колебаний воды $\delta_{\text{H}_2\text{O}}$:

1 — до откачки, 2 — после откачки при 25°C; 3 — спектр, полученный вычитанием спектра 2 из спектра 1; 4 — спектр, полученный вычитанием из спектра 2 спектра силикагеля после откачки при 150°C

полученный после откачки при 25°C спектр в области валентных колебаний групп OH содержит полосы поглощения только силанольных групп — свободных (3750) и связанных (3520 см^{-1}). Возмущению адсорбированной водой подвергались как свободные силанольные группы поверхности (увеличивается интенсивность полосы 3750 см^{-1} , что видно при сравнении спектра 2 со спектром 1 и из отрицательных значений оптической плотности в разностном спектре 3), так и силанольные группы, возмущенные

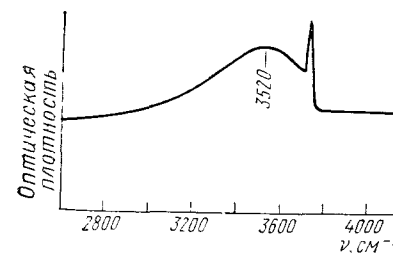


Рис. 3.7. ИК спектр силикагеля с гидроксильированной поверхностью в области поглощения валентных колебаний групп OH после откачки при 25°C

внутримолекулярной водородной связью по кислороду (выявляются узкие полосы 3719 и 3738 см^{-1}).

3.5. Внутримолекулярная ассоциация силанольных групп

О состоянии силанольных групп на гидроксильированной поверхности кремнезема, свободных и возмущенных внутримолекулярной водородной связью, можно судить на основании изменения спектра поглощения валентных колебаний этих групп при изменении температуры образца. При повышении температуры чистого силикагеля (предварительно откачанного при 200°C, т. е. не содержащего адсорбированной воды) от -150°C наблюдается рост поглощения полосы свободных силанольных групп и уменьшение низкочастотной полосы поглощения силанольных групп, связанных внутримолекулярными водородными связями. Это указывает на ослабление и частичный разрыв водородных связей между силанольными группами с постепенным переходом их в более свободное состояние при повышении температуры образца. Изменения в области валентных колебаний свободных и связанных взаимной водородной связью силанольных групп с понижением (повышением) температуры образца полностью обратимы.

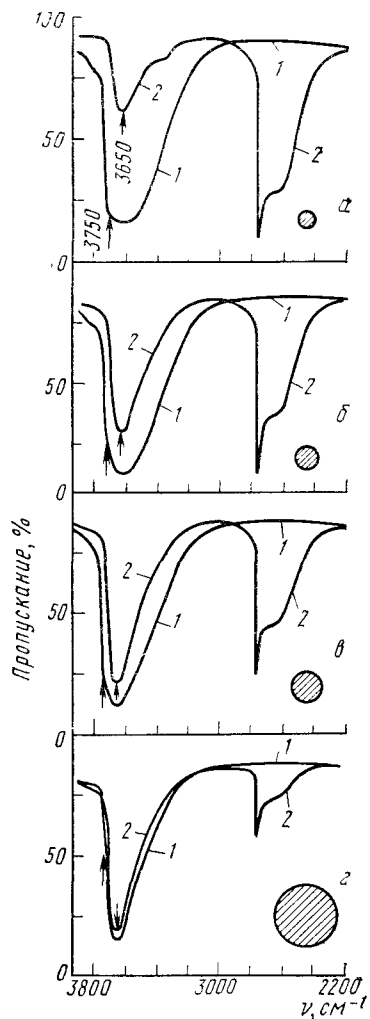


Рис. 3.8. ИК спектры образцов аэросила с уменьшающейся удельной поверхностью s ($\text{м}^2/\text{г}$) и увеличивающимися средними размерами глобул \bar{d} (нм) до (1) и после (2) реакции с D_2O : а — $s=180$, $\bar{d}=15$; б — $s=136$, $\bar{d}=27$; в — $s=100$, $\bar{d}=27$; г — $s=15$, $\bar{d}=60$

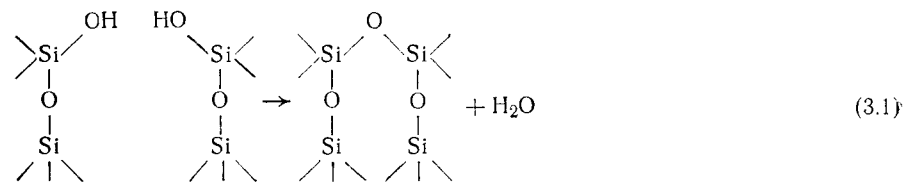
3.6. Изменение инфракрасного спектра поглощения кремнезема при его дейтерировании

Важную информацию о поверхностных и внутрискелетных гидроксильных группах кремнеземов дают изменения в его ИК спектре, происходящие при реакции с паром D_2O . В соответствии с большей массой D по сравнению с H полосы валентных колебаний ν_{OD} в группах $\text{Si}-\text{OD}$ проявляются в области более низких частот, чем ν_{OH} , что позволяет наблюдать дейтерообмен гидроксильных групп кремнезема по ИК спектру. После дейтерообмена интенсивности полос ν_{OH} уменьша-

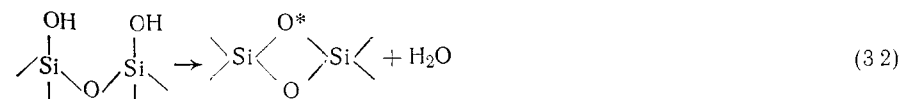
ются и появляются полосы свободных и ассоциированных групп OD при 2760 и 2600 см^{-1} . Реакцию с D_2O удобно использовать для выявления в ИК спектре полосы колебаний внутрискелетных групп OH. На рис. 3.8 показаны ИК спектры образцов аэросила с уменьшающейся удельной поверхностью и, соответственно, увеличивающимися средними размерами глобул. Кривые 1 — ИК спектры до дейтерирования, а кривые 2 — после него. Из рисунка видно, что в образце с наибольшей s после дейтерирования остается относительно немного групп OH. Наоборот, в образце с наименьшей s (наибольшим средним диаметром глобул) основную часть гидроксильных групп представляют группы OH, не способные к обмену с D_2O при обычной температуре. Из рисунка также видно, что на поверхности всех этих образцов наряду со свободными силанольными группами $-\text{Si}-\text{OD}$ ($\nu_{\text{OD}}=2760 \text{ см}^{-1}$) существуют группы $-\text{SiOD}$, связанные внутримолекулярными водородными связями (плечо со стороны более низких частот на кривых 2).

3.7. Дегидроксилирование и регидроксилирование поверхности кремнеземов

Дегидроксилирование поверхности аморфного кремнезема может происходить при выделении воды за счет близко расположенных групп, принадлежащих атомам кремния, разделенным одним или несколькими кремний-кислородными тетраэдрами:



Степень напряжения образующихся мостиковых структур зависит от конформационной подвижности соответствующих цепей или циклов. Протекание процесса дегидроксилирования по этой схеме возможно из-за гибкости связей $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$, обусловленной конформационными превращениями в образующих аморфный кремнезем полимерных цепях и циклах. Образование дисилоксановых связей по схеме



должно было бы приводить к особенно сильно напряженным структурам.

Механизм удаления силанольных групп с поверхности уже в значительной степени дегидроксилированных кремнезёмов, а также распределение силанольных групп на разных стадиях дегидроксилирования еще не выяснен. Наиболее ценные сведения о термическом дегидроксилировании поверхности высокодисперсных кремнезёмов получены методом ИК спектроскопии. Дегидроксилирование поверхности осуществляется не только за счет силанольных групп, возмущенных по водороду (полоса 3390 см^{-1}) и кислороду (полосы 3730 и 3742 см^{-1}), но частично и за счет свободных силанольных групп поверхности (полоса 3750 см^{-1}). Таким образом, в результате обработки в вакууме при 200°C сильно гидроксильной поверхности кремнезёма с нее удаляются не только возмущенные взаимной водородной связью силанольные пары, но отчасти и изолированные силанольные группы. В процессе дальнейшего дегидроксилирования при повышении температуры (см. рис. 3.7) на поверхности кремнезёма остаются преимущественно изолированные силанольные группы. Узкая полоса, соответствующая колебаниям свободных, т. е. не возмущенных по водороду силанольных групп, сохраняется в спектрах кремнезёма, обработанного при значительно более высоких температурах (рис. 3.9). ИК спектры аэросила, полученные после прокалывания образца при $700\text{--}1000^\circ\text{C}$, показывают, что полоса $\nu_{\text{OH}} = 3750\text{ см}^{-1}$ мало возмущена водородной связью (узкий, почти симметричный контур). Уменьшение оптической плотности этой полосы с повышением температуры предварительной обработки образца вызывается уменьшением поверхностной концентрации свободных силанольных групп. Слабая низкочастотная асимметрия полосы, сохраняющаяся вплоть до обработки образца при 1000°C , связана с неоднородностью взаимодействия остающихся силанольных групп с соседними силоксановыми группами аморфных кремнезёмов.

Знание поверхностной концентрации свободных силанольных групп, остающихся после обработки в вакууме при $700\text{--}900^\circ\text{C}$, позволяет определить интегральный коэффициент поглощения

полосы валентных колебаний ν_{OH} групп $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{Si} \\ \diagdown \end{array} \text{—OH}$. На рис. 3.10 показана зависимость интегрального поглощения этой полосы от поверхностной концентрации α_{OH} свободных групп $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{Si} \\ \diagdown \end{array} \text{—OH}$.

Эта зависимость получена по данным для α_{OH} , приведенным на рис. 3.4, и по данным ИК спектров полосы ν_{OH} свободных групп

$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{Si} \\ \diagdown \end{array} \text{—OH}$, частично приведенных на рис. 3.9. Содержание свободных групп $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{Si} \\ \diagdown \end{array} \text{—OH}$ в образце составляет $\alpha_{\text{OH}}\rho s$, где s —

удельная поверхность; $\rho = m/S$ — масса образца, отнесенная к еди-

нице геометрической площади S таблетки, помещаемой перпендикулярно пучку ИК излучения. Тангенс угла наклона прямой на рис. 3.10 дает значение интегрального коэффициента поглощения, равное $9,8\text{ см}^2/\text{мкмоль}$. Зная интегральный коэффициент поглощения полосы 3750 см^{-1} , можно находить поверхностную концентрацию

свободных силанольных групп в образце по ИК спектру, измеряя площадь под контуром этой полосы поглощения.

Дегидроксилирование поверхности кремнезёмов наблюдается не

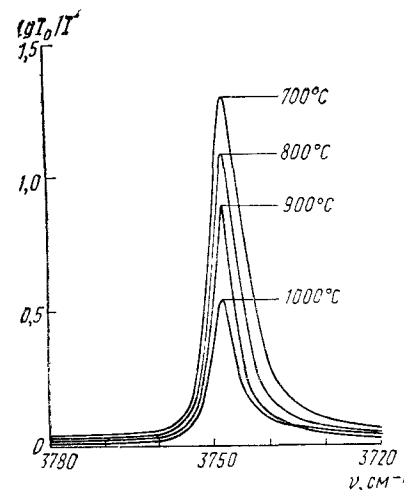


Рис. 3.9. ИК спектры аэросила в области валентных колебаний свободных силанольных групп поверхности после откочки образца при 700 , 800 , 900 и 1000°C

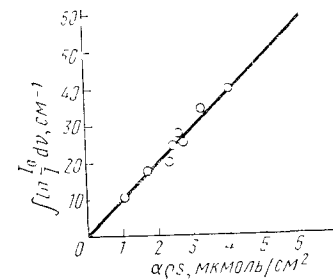
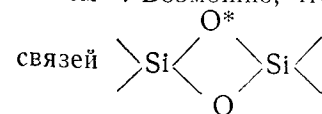


Рис. 3.10. Зависимость интегральной интенсивности полосы поглощения свободных силанольных групп аэросила от поверхностной концентрации гидроксильных групп (см. рис. 3.4)

только при вакуумно-термической обработке, но и при воздействии медленных нейтронов, ультрафиолетового излучения и особенно когерентного лазерного излучения.

Спектроскопическим подтверждением образования силоксановых групп по схеме (3.1) в процессе дегидроксилирования служит постепенное исчезновение полосы при 950 см^{-1} в спектрах колебаний каркаса кремнезёмной матрицы. Эта полоса (см. табл. 3.1) относится к валентным колебаниям связей Si—O в группах типа Si—ONa или Si—OH . Таким образом, уменьшение оптической плотности этой полосы в процессе дегидроксилирования указывает на продолжающуюся полимеризацию, связанную с превращением силанольной поверхности в силоксановую. Дегидроксилирование аморфного кремнезёма при температурах выше 800°C вызывает изменение поглощения в этой области, а именно появление дублета при 888 и 908 см^{-1} . Возможно, что это связано с образованием напряженных

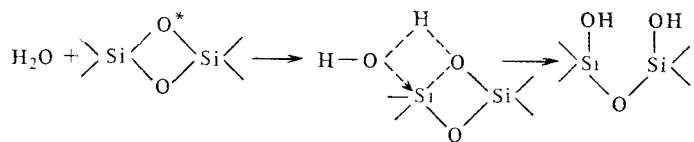


в силоксановых мостиках по (3.2).

Эти полосы исчезают после обработки образца парами воды, мета-

нола или аммиаком, что указывает на реакционную способность напряженных силоксановых связей.

Взаимодействие частично дегидроксилированной поверхности кремнезема с водой приводит к регидроксилированию поверхности. Регидроксилирование можно рассматривать как процесс расщепления водой связи Si—O* в напряженном силоксановом мостике в соответствии со схемой



(3.3)

обратной схеме (3.2). Практически полное восстановление силольного покрытия наблюдается на образцах, прокаленных при температурах не выше 400°C. Сильно дегидроксилированные образцы при адсорбции пара воды в обычных условиях регидроксилируются неполностью.

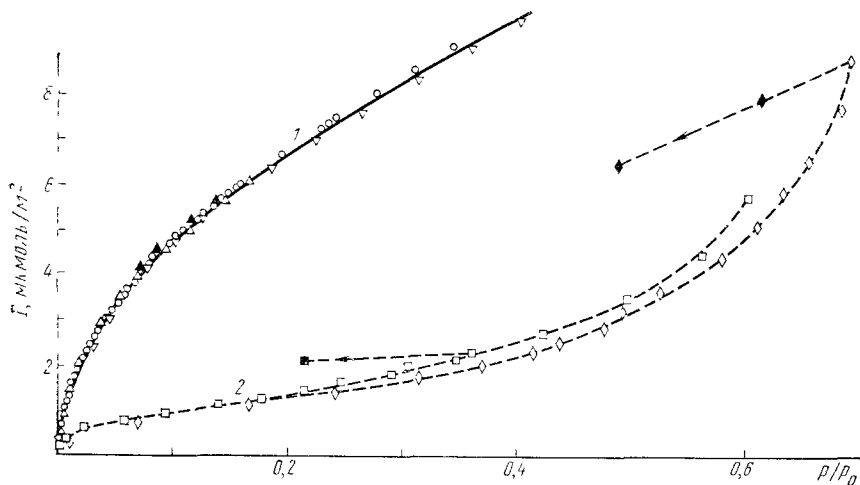


Рис. 3.11. Изотермы адсорбции (белые значки) и десорбции (черные значки) пара воды силикагелем с гидроксилированной (1) и частично гидроксилированной (2) поверхностью. Температура предварительной откачки силикагеля: 150 (1) и 900°C (2)

На рис. 3.11 приведены изотермы адсорбции и десорбции пара воды на гидроксилированной и частично дегидроксилированной поверхности кремнезема, а на рис. 3.12 — соответствующие зависимости дифференциальной теплоты адсорбции \bar{q} от адсорбции Γ . На гидроксилированной поверхности молекулярная адсорбция пара

воды полностью обратима (вплоть до капиллярно-конденсационного гистерезиса). Также обратима в этом случае и зависимость \bar{q} от Γ , причем величины \bar{q} при всех Γ выше теплоты конденсации воды L . Это показывает, что адсорбция воды на гидроксилированной поверхности кремнезема происходит молекулярно (не химически). Постепенное уменьшение теплоты адсорбции с ростом заполнения поверхности связано с ее неоднородностью, с неравномерным рас-

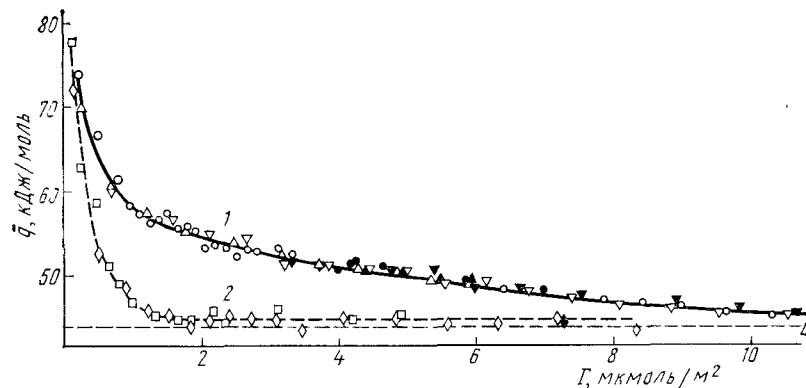


Рис. 3.12. Зависимости дифференциальной теплоты адсорбции пара воды от адсорбции Γ на гидроксилированной (1) и частично дегидроксилированной (2) поверхности силикагеля:

черные значки — десорбция; L — теплота конденсации

пределением силольных групп (в соответствии с этим изотерма адсорбции на рис. 3.11 обращена выпуклостью к оси Γ). Как видно из ИК спектроскопических данных, эти группы существуют на гидроксилированной поверхности кремнезема в виде свободных и связанных по кислороду и водороду внутримолекулярной водородной связью.

На частично дегидроксилированной поверхности кремнезема молекулярная адсорбция пара воды значительно меньше, поскольку силоксановая часть поверхности гидрофобна, как в случае силиката. Этому соответствуют более низкие значения Γ и \bar{q} . Однако в отличие от силиката силоксановые связи на дегидроксилированной поверхности аморфных кремнеземов сильно напряжены [см. схемы реакций (3.1) и (3.2)], поэтому, особенно при больших давлениях пара, молекулярная адсорбция воды переходит в химическую реакцию регидроксилирования поверхности кремнезема [обратную приведенным в схемах (3.1) и (3.2)]. В результате изотерма адсорбции воды становится необратимой. В ИК спектрах (рис. 3.13) это проявляется в некотором увеличении интенсивности

полосы ν_{OH} свободных групп $\begin{array}{c} \diagup \text{Si} \text{---} \text{OH} \\ \diagdown \end{array}$ (3750 cm^{-1}) и появлении

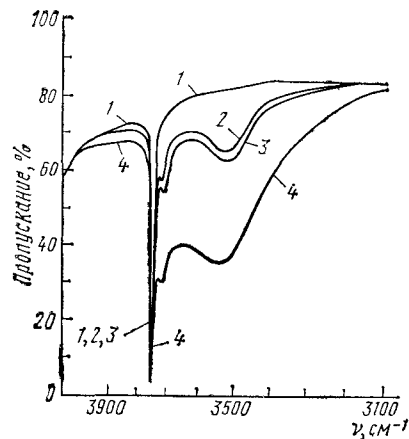


Рис. 3.13. Изменение ИК спектра чистого силикагеля, предварительно прокаленного в вакууме при 920°C (1), в процессе регидроксилирования при $p/p_0=0,055$ в течение 1 ч и откачки при 20°C (2), в течение 15 ч и откачки при 20°C (3) и при $p/p_0=0,56$ в течение 1 ч и откачки при 20°C (4)

полос силанольных групп, связанных взаимной водородной связью по водороду и по кислороду (полосы 3540 и 3715 см^{-1}).

Появление связанных силанольных групп при раскрытии напряженных силоксановых связей по обратным реакциям (3.1) и (3.2), образовавшихся на месте удаленных свободных силанольных групп поверхности, обусловлено некоторой переориентацией поверхностных кремнийкислородных тетраэдров, происходящей при высоких температурах дегидроксилирования в результате конформационных превращений в кремнийкислородных цепях и циклах. Таким образом, при регидроксилировании в парах воды напряженных силоксановых связей (после предварительной вакуумной обработки кремнезема при 700—1100°C) образуются как свободные, так и связанные поверхностные силанольные группы.

3.8. Параллельное спектроскопическое и термодинамическое исследование адсорбции пара воды на гидроксильной поверхности кремнезема

Сравним теперь исследования обратимой адсорбции пара воды на гидроксильной поверхности кремнезема спектроскопическим и термодинамическим методами. Одновременно с измерением адсорбции пара воды (см. кривую 1 на рис. 3.11) на одном и том же образце кремнезема измерялись спектры поглощения адсорбированной воды и силанольных групп поверхности в близкой ИК области спектра, в которой соответствующие полосы не перекрываются (см. табл. 3.2). Интенсивности полос составных колебаний и обертонов на порядок ниже интенсивностей полос поглощения в основной области спектра. Поэтому изучение спектров поглощения силанольных групп и молекулярно адсорбированной воды в близкой ИК области проводилось на образцах, масса которых в 10—50 раз превышает массу образцов, исследуемых в основной области. На рис. 3.14 представлены спектры в области обертоновых колебаний $2\nu_{\text{OH}}$ силанольных групп аэросила и составных колебаний $\nu_{\text{H}_2\text{O}} + \delta_{\text{H}_2\text{O}}$ адсорбированных молекул воды (см. табл. 3.2). Из рисунка видно, что в этой области спектра указанные полосы

хорошо разделены. Это весьма существенно для количественного измерения оптической плотности соответствующих полос. Большая масса образца (около 1 г) позволяла одновременно измерять изотерму адсорбции пара воды также с достаточной точностью.

На рис. 3.15 представлены результаты измерения оптической плотности полос поглощения молекулярно адсорбированной воды $\nu_{\text{H}_2\text{O}} + \delta_{\text{H}_2\text{O}}$ и силанольных групп поверхности $2\nu_{\text{OH}}$ в зависимо-

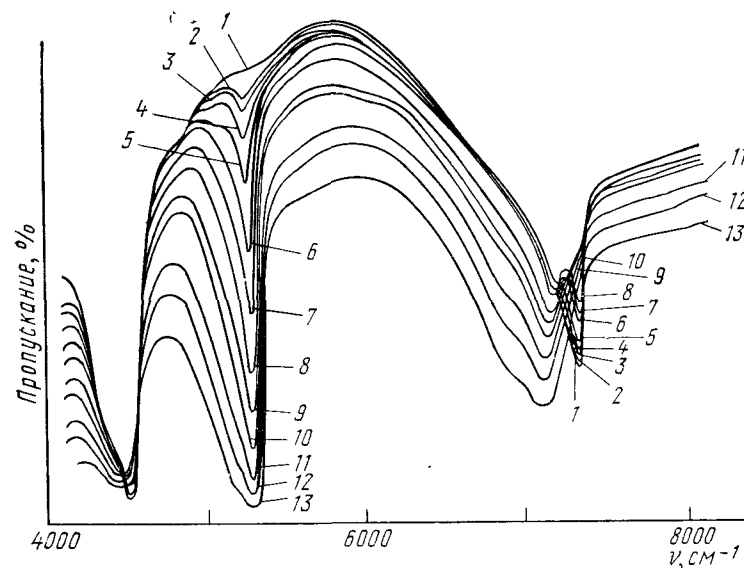


Рис. 3.14. ИК спектры в области составных частот колебаний адсорбированных молекул воды и обертоновых частот колебания силанольных групп аэросила с гидроксильной поверхностью до (1) и после (2—13) адсорбции возрастающих количеств воды при значениях $\Gamma_{\text{H}_2\text{O}}$ (в мкмоль/м^2):

1 — 0,0; 2 — 0,17; 3 — 0,32; 4 — 0,67; 5 — 1,10; 6 — 2,18; 7 — 3,18; 8 — 4,49; 9 — 5,79; 10 — 6,95; 11 — 10,23; 12 — 12,54; 13 — 16,21

сти от адсорбции Γ воды на образце, предварительно откачанном при 25°C. Как видно из рисунка, адсорбция воды вызвала в спектрах возрастание интенсивности полосы составного тона $\nu_{\text{H}_2\text{O}} + \delta_{\text{H}_2\text{O}}$ адсорбированной воды и уменьшение интенсивности полосы обертона $2\nu_{\text{OH}}$ силанольных групп поверхности, начиная с самых малых заполнений (измерения проводились в условиях, исключающих разогрев образца в пучке ИК излучения). Таким образом на гидроксильной поверхности чистого кремнезема адсорбция воды протекает на поверхностных силанольных группах с образованием межмолекулярной водородной связи.

3.9. Спектроскопическое и термодинамическое исследование молекулярной адсорбции паров органических веществ на поверхности кремнезема

На рис. 3.16 показаны зависимости дифференциальной теплоты адсорбции ацетонитрила от заполнения гидроксильной и сильно дегидроксильной поверхности кремнезема. При уменьшении поверхностной концентрации групп Si—OH теплота адсорбции уменьшается. Это говорит о том, что на сильно дегидроксиль-

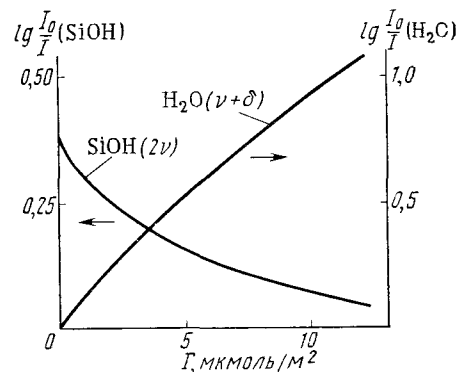


Рис. 3.15. Зависимости оптической плотности в максимумах полос поглощения обертона $2\nu_{\text{OH}}$ (силанольные группы) и составного тона $\nu_{\text{H}_2\text{O}} + \delta_{\text{H}_2\text{O}}$ (адсорбированная вода) от адсорбции пара воды на гидроксильной поверхности аэросила

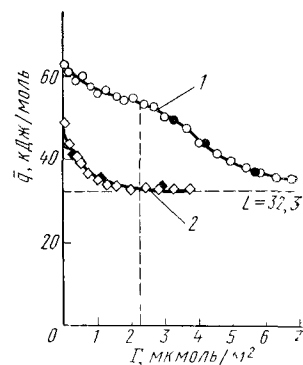


Рис. 3.16. Зависимости дифференциальной теплоты адсорбции ацетонитрила от его адсорбции на гидроксильной и сильно дегидроксильной поверхности кремнезема:

1 — образец был предварительно откачан при 200°C . 2 — при 1100°C ; черные значки — десорбция

рованной поверхности остается мало центров специфической адсорбции молекул CH_3CN . Адсорбция органических оснований В на силанольных группах протекает с образованием межмолекулярных водородных связей. За термодинамическую характеристику энергии водородной связи Si—OH...В можно приближенно принять разность дифференциальных теплот адсорбции $\Delta\bar{q}$ органического основания на гидроксильной и сильно дегидроксильной поверхности кремнезема при ее заполнении наполовину (при этом заполнении неоднородность поверхности и взаимодействия адсорбат — адсорбат для органических молекул обычно компенсируют друг друга).

При образовании водородной связи полоса силанольных групп уширяется и смещается в низкочастотную сторону.

На рис. 3.17 представлено изменение ИК спектра в области ν_{OH} свободных силанольных групп поверхности кремнезема, происходя-

щее в результате адсорбции ацетонитрила. Кривая 1 представляет спектр кремнезема, откачанного при 800°C , на поверхности которого остаются практически только свободные группы Si—OH (см. рис. 3.9). При адсорбции на этом кремнеземе CH_3CN оптическая плотность полосы ν_{OH} свободных силанольных групп поверхности уменьшается и появляется широкая полоса в более низкочастотной области спектра, вызванная поглощением силанольных групп, уча-

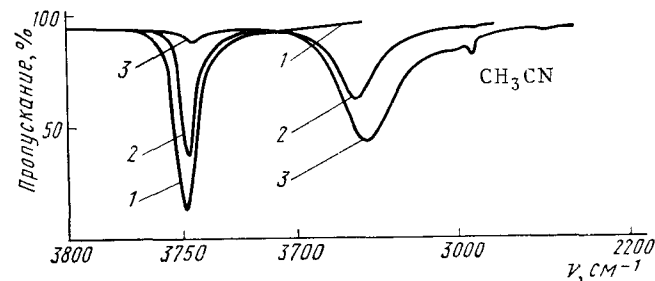


Рис. 3.17. Изменение ИК спектра свободных силанольных групп при адсорбции ацетонитрила на образце аэросила, откачанного при 800°C :

1 — исходный аэросил; 2 и 3 — после адсорбции увеличивающегося количества ацетонитрила

ствующим в образовании водородной связи Si—OH...NCCN₃ (кривые 2 и 3). Почти все группы Si—OH оказываются вовлеченными в образование этих связей, о чем свидетельствует практически полное исчезновение из спектра узкой полосы ν_{OH} свободных силанольных групп и соответствующий рост интенсивности полосы этих групп, возмущенных водородной связью (кривая 3). На фоне спектра кремнезема (часто в областях его прозрачности) проявляются при этом полосы поглощения адсорбированных молекул, возмущенных силовым полем поверхности. Этот спектр несколько отличается от спектра свободных молекул в газовой фазе.

Смещения полосы поглощения валентных колебаний свободных силанольных групп поверхности аэросила $\Delta\nu_{\text{OH}}$ увеличиваются симбатно с увеличением разности теплот адсорбции органических оснований В на гидроксильной и дегидроксильной поверхности ($\Delta\bar{q}$) по мере увеличения энергии водородной связи Si—OH...В. В случае особенно сильных оснований образование водородной связи может завершиться переходом протона силанольной группы поверхности на основание с образованием иона. Этот переход облегчается при возникновении с данной группой Si—OH внутримолекулярной водородной связи по ее кислороду со стороны соседней силанольной группы (см. табл. 3.2 и раздел 3.6).

На рис. 3.18 показаны измеренные при одной и той же температуре (25°C) зависимости \bar{q} от Γ для адсорбции сильного органического основания триэтиламина на аэросилогеле, подвергнутом дегидроксильрованию в вакууме при возрастающих температурах

(от 200 до 1000°C, см. рис. 3.4). По мере дегидроксилирования кремнезема (как и при декатионировании цеолита, см. рис. 2.17) зависимости \bar{q} от адсорбции Γ смещаются вниз и влево в соответствии с уменьшением поверхностной концентрации активных для специфической адсорбции центров (силанольных групп на рис. 3.18 и катионов на рис. 2.17).

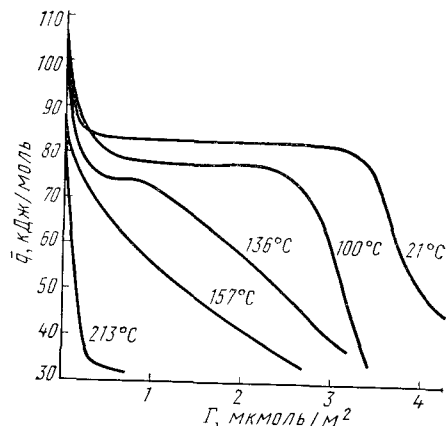
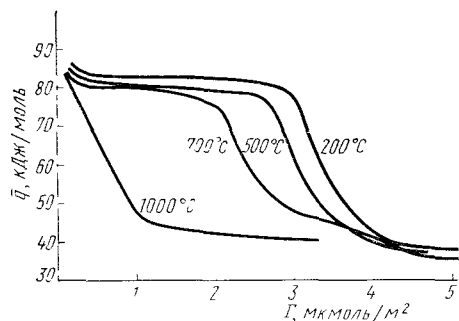


Рис. 3.18. Зависимости дифференциальной теплоты адсорбции пара триэтиламина от его адсорбции на поверхности чистых аэросилогелей, измеренные при комнатной температуре. Образцы были предварительно дегидроксилированы в разной степени путем откачки при разных температурах

Рис. 3.19. Зависимости дифференциальной теплоты адсорбции \bar{q} триэтиламина от адсорбции Γ на гидроксильной поверхности аэросилогеля, измеренные в калориметре при разных температурах

Вклад специфических взаимодействий в общую энергию адсорбции при повышении температуры системы адсорбат — адсорбент быстро уменьшается. На рис. 3.19 представлены зависимости \bar{q} от Γ для триэтиламина на аэросилогеле, полученные при возрастающих температурах калориметрических измерений. Аэросилогель был предварительно откачан при 220°C, так что его поверхность была еще сильно гидроксильирована (см. рис. 3.4 и 3.18). Уменьшение \bar{q} с ростом температуры при адсорбции полярных молекул на гидроксильированной поверхности кремнезема подобно рассмотренному на рис. 2.18 при адсорбции на катионированном цеолите.

Соответственно уменьшению \bar{q} уменьшается и начальный наклон изотерм адсорбции, т. е. уменьшается константа Генри. Это позволяет применять чистые силикагели в газовой хроматографии полярных органических молекул.

На рис. 3.20 показаны полученные на колонне с чистым силихромом хроматограммы смесей различных по химической природе веществ. При довольно высоких температурах колонны уменьшается вклад в энергию адсорбции межмолекулярных водородных свя-

зей Si—OH... В (рис. 3.19). Вклад энергии неспецифических межмолекулярных взаимодействий адсорбат — кремнезем в общую теплоту адсорбции невелик (по сравнению с адсорбцией на ГТС),

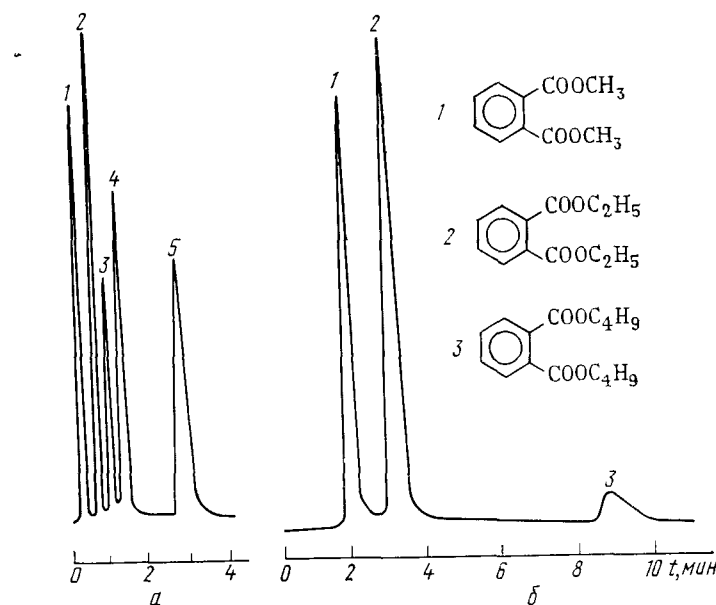


Рис. 3.20. Хроматограммы на силихроме С-80, предварительно прогревом при 350°C:

а) 1 — циклогексан; 2 — *n*-декан; 3 — анилин; 4 — нитробензол, 5 — ацетофенон (температура колонны 200°C); б) 1 — диметилфталат; 2 — диэтилфталат; 3 — дибутилфталат (температура колонны 270°C)

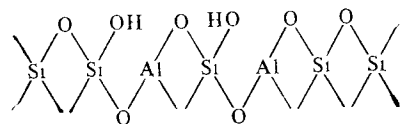
поэтому на гидроксильированной и частично дегидроксилированной поверхности силихромов можно анализировать более высококипящие соединения.

Уменьшение поверхностной концентрации силанольных групп снижает, как показано на рис. 3.18, специфичность кремнеземных адсорбентов. Это позволяет регулировать их адсорбционные свойства в хроматографических применениях.

3.10. Влияние на адсорбционные свойства кремнезема электроноакцепторных примесей

Большое значение для применения кремнезёмов в качестве адсорбентов и носителей в хроматографии имеет химическая чистота поверхности, поскольку присутствие примесных центров может вызывать резкую асимметрию хроматографических пиков и приводить к хемосорбции и каталитическим превращениям. Такие примеси, как алюминий и бор, образуют на поверхности электроноак-

цепторные центры типа кислоты Льюиса, что вызывает усиление взаимодействия с электронодонорными молекулами. В случае дегидратированного и частично дегидроксилированного кремнезема, содержащего примесные атомы алюминия, структуру поверхностных кислотных центров можно представить следующим образом:



(3.4)

Электроноакцепторные свойства координационно ненасыщенного алюминия по отношению к адсорбированным молекулам зависят от степени его участия в протонизации соседней, связанной с кремнием, гидроксильной группы, у которой

усиливаются свойства кислоты Бренстеда. Кислотные свойства, проявляемые примесными центрами алюминия, существенно изменяются в зависимости от условий предварительной обработки кремнезема, т. е. от степени дегидроксилирования его поверхности.

Влияние электроноакцепторных примесей можно наблюдать, измеряя теплоты адсорбции органических оснований на чистом и содержащем примесь Al образцах кремнезема до и после вакуумной обработки при высоких температурах. Удельная поверхность макропористых кремнеземов при этом не изменяется, так что изменения \bar{q} вызываются только изменением химии поверхности. В случае чистого кремнезема с ростом температуры прокаливания дифференциальная теплота адсорбции \bar{q} пара триэтиламина уменьшается (см. рис. 3.18). Для кремнезема, содержащего примесные центры координационно ненасыщенного алюминия (рис. 3.21), обработка в вакууме при возрастающих температурах (до 1100°C) приводит к уменьшению \bar{q} только в области больших Γ , когда заполняется силосановая часть поверхности. В области же меньших Γ значение \bar{q} с ростом температуры прокаливания образца растет и после обработки образца при 1100°C достигает 200 кДж/моль. В этом случае молекулы триэтиламина химически взаимодействуют с обнажаемыми при термовакуумной обработке примесными центрами координационно ненасыщенного

Рис. 3.21 Зависимость дифференциальной теплоты адсорбции \bar{q} от адсорбции Γ пара триэтиламина на чистом аэросиле (1) и на аэросиле, содержащем 0,38% алюминия (2):

температура предварительной откочки адсорбентов 200 (1) и 1100 С (2)

алюминия (рис. 3.21), обработка в вакууме при возрастающих температурах (до 1100°C) приводит к уменьшению \bar{q} только в области больших Γ , когда заполняется силосановая часть поверхности. В области же меньших Γ значение \bar{q} с ростом температуры прокаливания образца растет и после обработки образца при 1100°C достигает 200 кДж/моль. В этом случае молекулы триэтиламина химически взаимодействуют с обнажаемыми при термовакуумной обработке примесными центрами координационно ненасыщенного

алюминия, образуя комплексы с переносом заряда. Образование таких комплексов на электроноакцепторных центрах поверхности обнаруживается в электронном спектре органических оснований.

Наличие подобных примесных центров на поверхности кремнезема проявляется и в газовой хроматографии, поскольку в этом случае имеет место как раз малое заполнение поверхности и часто при высоких температурах. Пики насыщенных углеводородов при этом остаются симметричными. Но для органических оснований, даже таких слабых, как ароматические углеводороды, происходит сильное увеличение времени удерживания, и пики становятся несимметричными.

В случае пористых стекол (см. раздел 3.2) акцепторные центры образуют координационно ненасыщенные атомы бора. Выщелачивание натрий-боросиликатных стекол удаляет поверхностные атомы бора, однако дальнейшая обработка при высоких температурах вызывает миграцию атомов бора из объема пористого стекла на поверхность. В результате адсорбционные свойства таких пористых стекол определяются как силосановыми и силанольными группами, так и ненасыщенными атомами бора и гидроксильными группами, связанными с атомами бора.

В ИК спектре исходного пористого стекла после откочки при 550°C наблюдается полоса поглощения валентных колебаний сво-

бодных групп $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{—Si—OH} \\ \diagdown \end{array}$ (3750 cm^{-1}). При адсорбции пиридина

происходит уменьшение интенсивности этой полосы и появляется широкая полоса валентных колебаний силанольных групп

$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{—Si—OH} \cdots \text{Py} \\ \diagdown \end{array}$ с максимумом у 3100 cm^{-1} , а также полосы

колебаний СН адсорбированного пиридина. Последующая откочка образца при 25°C в результате удаления молекулярно адсорбированного пиридина приводит к восстановлению исходного спектра. Это свидетельствует о том, что адсорбция пиридина на поверхности пористого стекла, обработанного в вакууме при 550°C, происходит обратимо с образованием водородной связи с силанольными группами поверхности.

Однако в спектре пористого стекла, откачанного при 600°C (рис. 3.22, 1), кроме полосы валентного колебания $\nu_{\text{OH}}=3750 \text{ cm}^{-1}$

свободных силанольных групп $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{—Si—OH} \\ \diagdown \end{array}$ наблюдается полоса по-

глощения 3703 cm^{-1} валентных колебаний групп $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{>B—OH} \\ \diagdown \end{array}$, свиде-

тельствующая о миграции атомов бора из объема пористого стекла на поверхность. После адсорбции пиридина на таком адсорбенте (рис. 3.22, 2) наблюдается уменьшение интенсивности полос ва-

лентных колебаний ν_{OH} групп $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{Si} - \text{OH} \\ \diagdown \end{array}$ (3750 см^{-1}) и $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{B} - \text{OH} \\ \diagdown \end{array}$ (3703 см^{-1}), с которыми молекулы пиридина образуют водородную связь.

В результате удаления молекулярно адсорбированного пиридина откачкой при 25°C в спектре (рис. 3.22, 3) в области валентных

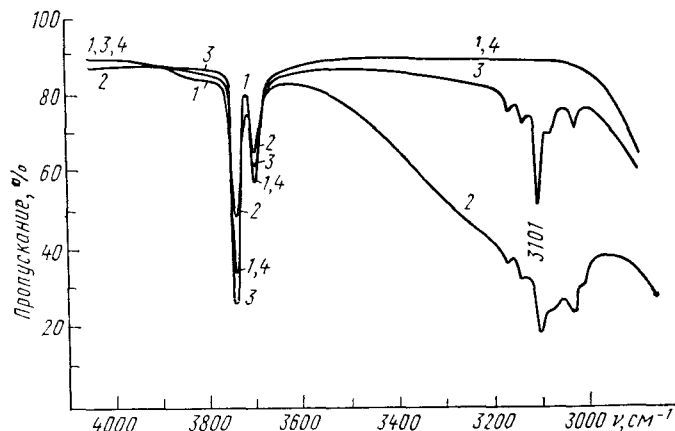


Рис. 3.22. Изменение спектра пористого стекла:

1 — откачанного при 600°C (40 ч); 2 — после адсорбции пиридина; 3 — после откачки при 25°C (5 ч); 4 — после откачки при 300°C (2 ч)

колебаний C—H наблюдаются полосы поглощения (наиболее интенсивная из них с частотой 3101 см^{-1}), свидетельствующие о взаимодействии молекул пиридина с мигрировавшими на поверхность координационно ненасыщенными атомами бора. Молекулы пиридина десорбируются с этих центров лишь при температурах свыше 250°C . Таким образом, адсорбционные свойства поверхности кремнезема по отношению к молекулам, способным к специфическому межмолекулярному взаимодействию, в сильной степени зависят как от степени дегидроксилирования его поверхности, так и от наличия на ней примесных центров.

ЛЕКЦИЯ 4. АДсорбЦИОННОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ АДсорбЕНТОВ

Снижение летучести в адсорбированном состоянии и разнообразие химической природы монослоев, нанесенных на неорганический адсорбент-носитель. Модифицирование саж и макропористых кремнезёмов молекулами плоского строения, смесями молекул с макромолекулами и пленками полимеров. Экранирование активных центров поверхности. Модифицирование жидкими кристаллами. Отложение пироуглерода. Адсорбционные свойства карбокремнезёмов.

Рекомендуемая литература: [2, 4, 31—33].

4.1. Цели и возможности адсорбционного модифицирования поверхности адсорбента

Приведенные в предыдущих лекциях примеры показывают, что газоадсорбционная хроматография представляет собой простой, быстрый и селективный физико-химический метод анализа многокомпонентных смесей. Чтобы реализовать высокую селективность газоадсорбционной хроматографии, нужны адсорбенты с достаточно однородной поверхностью, механически прочными гранулами, высокой термостойкостью и сравнительно небольшой энергией адсорбции компонентов, чтобы проводить анализ при не слишком высоких температурах.

В лекции I был описан непористый неспецифический адсорбент — графитированная термическая сажа, важный для газовой хроматографии веществ, различающихся по геометрии молекул, в частности, структурных изомеров. Однако гранулы из частиц этого адсорбента непрочны, так что проницаемость колонны при большом перепаде давления газа-носителя может изменяться во времени. Кроме того, энергия неспецифического межмолекулярного взаимодействия молекул с ГТС из-за высокой концентрации атомов углерода в графитовых слоях настолько велика, что для разделения, например, изомерных терфенилов (см. табл. 1.3), надо повышать температуру колонны с ГТС до 350°C и выше. Вместе с тем, будучи хорошим адсорбентом для разделения молекул с различной геометрической структурой, ГТС менее чувствительна к различиям электронной конфигурации молекул, наличию в них электрических и квадрупольных моментов. Гранулы специфических адсорбентов, состоящих из кристаллов солей, обладающих высокой селективностью по отношению к молекулам, различающимся по электронной конфигурации (см. рис. 2.1), также часто механически непрочны. Гранулы же силикагелей, силохромов и пористых стекол достаточно прочны, но это аморфные адсорбенты, и их поверхность в той или иной степени геометрически и химически неоднородна (см. рис. 3.3, 3.7 и 3.12). Кроме того, промышленные образцы этих адсорбентов часто содержат примеси, образующие при дегидратации поверхности сильные электроноакцепторные центры (см. раздел 3.12).

Избежать этих недостатков можно, применяя адсорбционное модифицирование поверхности таких адсорбентов. В отличие от нанесения больших количеств жидкостей на носители с малой удельной поверхностью, используемого в газожидкостной хроматографии, когда основной причиной удерживания является растворение в неподвижной жидкой фазе, при модифицировании поверхности адсорбентов-носителей для газоадсорбционной хроматографии количество модифицирующего вещества должно быть небольшим. В случае летучих модификаторов оно не должно превышать количества, достаточного для образования плотного мономолекулярного слоя, чтобы все молекулы модификатора контактировали бы с адсорбентом-носителем. Поэтому для обеспечения необходимой

для разделения за счет адсорбции (а не растворения) емкости колонны адсорбент-носитель должен обладать достаточно высокой удельной поверхностью s , в отличие от носителей с низкой s , применяемых в газожидкостной хроматографии. Такое адсорбционное модифицирование позволяет не только сохранить, но и увеличить механическую прочность рыхлых гранул адсорбента-носителя. Оно позволяет заполнить или экранировать наиболее неоднородные места его поверхности и обеспечить нужную селективность за счет регулирования как вкладов энергии неспецифических и специфических межмолекулярных взаимодействий адсорбат — адсорбент, так и соотношения между ними.

Одним из методов повышения прочности гранул адсорбента является увеличение адгезии и скрепление частиц адсорбента-носителя в гранулах небольшими добавками термостойких веществ, в частности, высококипящих жидкостей и полимеров. Например, нанесение на поверхность сажи небольших количеств высококипящих органических жидкостей приводит как к значительному упрочнению гранул сажи, так и к увеличению однородности адсорбента.

Адсорбционное модифицирование графитированных сажи кремнезема с успехом используют для получения адсорбентов с разной химией поверхности. Для этого поверхность адсорбента-носителя покрывают плотными монослоями сильно адсорбирующихся на нем молекул или макромолекул, содержащих разные функциональные группы. Таким образом можно значительно увеличить набор селективных адсорбентов для хроматографии и в результате увеличения однородности поверхности и блокировки тонких пор повысить эффективность колонн. При этом достигается не только нужная специфичность адсорбента, но и, благодаря экранированию модификатором силовых центров самого адсорбента-носителя, снижается общая энергия адсорбции, в особенности вклад в нее энергии неспецифических межмолекулярных взаимодействий. Это вызывается тем, что, в отличие от неорганического адсорбента-носителя, средняя поверхностная концентрация силовых центров (атомов, образующих молекулы модификатора) меньше, так как расстояния между молекулами модификатора даже в плотном монослое определяются их вандерваальсовыми размерами. Уменьшение энергии адсорбции позволяет понизить температуру колонны при разделении данной смеси.

Температура отмечаемого детектором испарения или деструкции многих жидкостей, используемых в обычной газожидкостной хроматографии, не превышает 150—250°C. Однако при нанесении модифицирующих веществ на поверхность адсорбента-носителя, например на поверхность графитированной термической сажи, в виде мономолекулярного адсорбционного слоя, сильно взаимодействующего с адсорбентом-носителем, можно значительно повысить верхний предел температуры работы колонны. Сильные межмолекулярные взаимодействия молекул монослоя с адсорбентом-носителем резко снижают давление пара модификатора над поверхностью, в результате чего фоновый ионный ток детектора мало изме-

няется даже при повышении температуры колонны выше точки кипения вещества, образующего плотный адсорбированный монослой.

На рис. 4.1 показана зависимость удерживания различных по способности к межмолекулярным взаимодействиям веществ от количества нанесенного на поверхность ГТС модификатора — полиэтиленгликоля (ПЭГ), способного образовывать водородные связи. По мере заполнения поверхности ГТС вытянутыми молекулами полиэтиленгликоля поверхность графита экранируется, неспецифическое межмолекулярное взаимодействие адсорбат — адсорбент насыщенного углеводорода *n*-пентана (кривая 1) уменьшается и его удерживаемый объем падает. Это уменьшение продолжается вплоть до завершения образования на поверхности сажи плотного монослоя ПЭГ, т. е. до полного экранирования поверхности адсорбента-носителя. С дальнейшим ростом количества нанесенного на сажу ПЭГ удерживаемый объем *n*-пентана изменяется мало, так как растворимость насыщенного углеводорода в такой полярной жидкой фазе, как ПЭГ, при температуре колонны (100°C) невелика. По отношению же к молекулам *n*-пропанола (кривая 2), способным к специфическому межмолекулярному взаимодействию с эфирными и концевыми гидроксильными группами макромолекул ПЭГ, удерживание с ростом количества нанесенного ПЭГ вначале несколько возрастает. Это объясняется тем, что на образовавшейся при нанесении небольших количеств ПЭГ мозаичной, частично модифицированной поверхности адсорбента-носителя, молекулы спирта могут сильно адсорбироваться как углеводородной частью (на оставшейся незаполненной ПЭГ поверхности сажи), так и гидроксильными группами (на эфирных и гидроксильных группах ПЭГ). Таким образом, модифицированная адсорбированным слоем ПЭГ сажа приобретает свойства специфического адсорбента. При приближении же к завершению образования плотного монослоя ПЭГ на поверхности сажи удерживание спирта резко уменьшается из-за уменьшения вклада неспецифических взаимодействий, вызываемого исчезновением непокрытых ПЭГ участков поверхности самой сажи. Дальнейшее увеличение количества нанесенного ПЭГ увеличивает удерживание спирта за счет его растворения в объеме ПЭГ, как это имеет место в случае обычной газожидкостной хроматографии на ПЭГ, когда основной причиной удерживания является не адсорбция, но растворение в объеме неподвижной жидкой фазы.

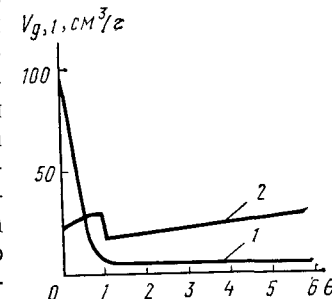


Рис. 4.1. Зависимость удельных (на 1 г адсорбента) удерживаемых объемов $V_{g,1}$ (индекс 1 указывает на малую дозу адсорбата) *n*-пентана (1) и *n*-пропанола (2) от количества полиэтиленгликоля (со средней молекулярной массой $M \approx 1000$), нанесенного на графитированную сажу (количество модификатора выражено в долях заполнения поверхности θ)

4.2. Адсорбционное модифицирование поверхности саж монослоями молекул плоского строения, вытянутых макромолекул и смесей молекул с макромолекулами

Для адсорбированного модифицирования плоской поверхности графитированных саж особенно удобны молекулы плоского строения, так как они наиболее тесно взаимодействуют с таким адсорбентом-носителем, а поверхность модифицированного адсорбента остается плоской. В частности, для этой цели удобны плоские молекулы фталоцианина и фталоцианинов металлов, порфирина

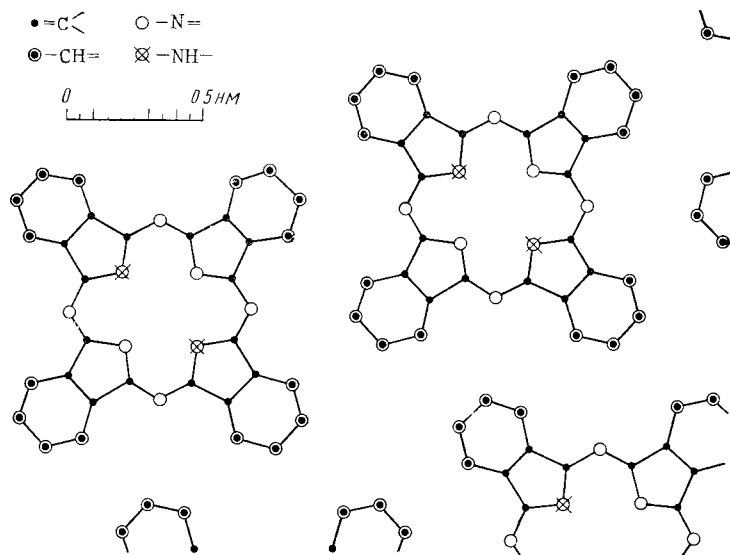


Рис. 4.2. Схематическое изображение плоского мономолекулярного слоя молекул фталоцианина, нанесенных на графитированную сажу

и т. п. При нанесении на поверхность ГТС фталоцианинов из-за их малой растворимости модифицированный ими адсорбент содержит, по-видимому, помимо слоя адсорбированных плоских молекул фталоцианинов, и их объемные кристаллы. Так как развитые грани этих игольчатых кристаллов являются, по существу, углеводородными, кристаллы, по сравнению с плоским монослоем молекул фталоцианина (рис. 4.2), адсорбируют слабо. Поэтому адсорбция происходит, в основном, на плотном монослое адсорбированных на ГТС молекул фталоцианина. Однако из рис. 4.3 видно, что благодаря большому ван-дерваальсовым (а не коротким валентным, как в случае базисной грани ГТС) расстояниям между плоскоориентированными на ГТС молекулами фталоцианина средняя поверхностная концентрация силовых центров на модифицированной так поверхности ГТС значительно меньше, чем на самой ГТС. Это вызывает ослабление удерживания на модифицированной так ГТС.

На рис. 4.3 приведена хроматограмма двух изомерных стероидов — андростерона и этиохоланолона на модифицированной фталоцианином ГТС. Так как поверхность модифицированного адсорбента остается плоской, проявляется различие в геометрии разделяемых изомеров. Более уплощенные молекулы *транс*-изомера — андростерона — удерживаются сильнее по сравнению с более искривленными молекулами *цис*-изомера — этиохоланолона. Существенно, что эти стероиды выходят из колонны с модифицированной фталоцианином ГТС уже при 150°C, т. е. при температуре значительно более низкой, чем из колонны с чистой ГТС (300°C, см. рис. 1.9).

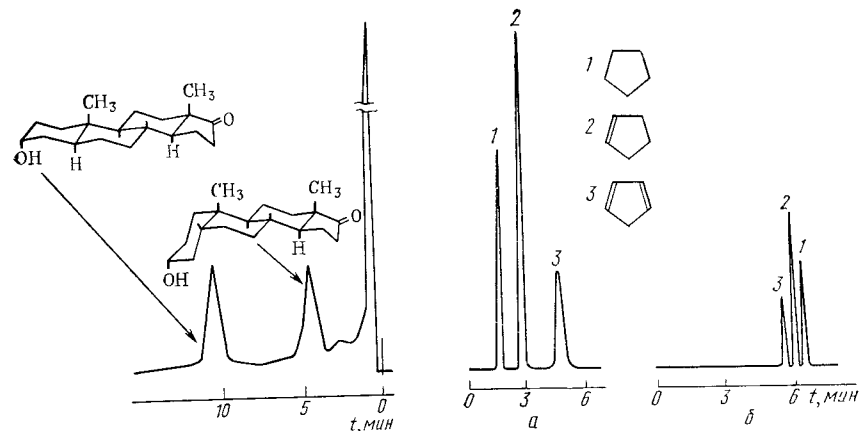


Рис. 4.3. Хроматограмма разделения изомерных стероидов на слое фталоцианина, нанесенного на ГТС (С. Vidal-Madjar, 1969)

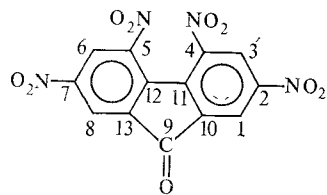
Рис. 4.4. Хроматограммы продуктов каталитической гидрогенизации циклопентадиена:

а — на колонне с ГТС, на поверхность которой нанесено 0,8% $\text{CoPht}(\text{SO}_3\text{Na})_2$, 62°C; б — на капиллярной колонне со скваланом, 50°C; 1 — циклопентан; 2 — циклопентен; 3 — циклопентадиен

Легче наносить на поверхность ГТС не сам фталоцианин, а растворимые его производные, например, соли его сульфокислот. В этом случае за образованием на поверхности адсорбента-носителя плотного монослоя можно следить по изотерме адсорбции из растворов, на которой виден предел, соответствующий плотному монослою ($\sim 0,5 \text{ мг/м}^2$). В группах $-\text{SO}_3\text{Na}$ отрицательный заряд распределен по внутренним связям большого аниона $-\text{SO}_3^-$ (см. раздел 1.3), а положительный сосредоточен в катионах Na^+ малого радиуса. Это делает адсорбент специфическим по отношению к молекулам групп В и D. На рис. 4.4 представлены хроматограммы циклопентана (1), циклопентена (2) и циклопентадиена (3) на ГТС с нанесенным монослоем натриевой соли сульфопталоцианина кобальта и на капиллярной колонне с насыщенным углеводородом скваланом. В первом случае циклопентадиен выходит последним из-за сильного взаимодействия его π -связей со специ-

ческим адсорбентом; во втором циклопентадиен выходит первым, так как здесь имеет место лишь неспецифическое взаимодействие молекул с адсорбентом, которое ослабляется при уменьшении числа атомов водорода в молекуле.

Для придания поверхности адсорбента электроноакцепторных свойств и использования образования комплексов с переносом заряда было применено модифицирование поверхности ГТС нитросоединениями. Так, например, для анализа сложных смесей алифатических и ароматических углеводородов используется сходный по свойствам с ГТС макропористый углеродный адсорбент карбопак С с нанесенным на него монослоем плоских молекул модификатора — 2, 4, 5, 7-тетранитрофлуоренона, содержащих электроноакцепторные нитрогруппы:



(4.1)

На рис. 4.5 представлена хроматограмма смеси ароматических углеводородов на колонне с адсорбентом карбопак С, модифицированным монослоем 2, 4, 5, 7-тетранитрофлуоренона. Достигнуто хорошее разделение, в частности, всех трех изомеров ксилола. Бензол удерживается на поверхности такого адсорбента слабее его алкилзамещенных, в основном вследствие меньшего вклада неспецифических взаимодействий. Наиболее прочно удерживается *n*-пропилбензол с наибольшим *n*-алкильным заместителем, а изо-пропилбензол — слабее, чем *n*-пропилбензол, так как *n*-пропилбензол располагается на поверхности более плоско, чем изо-пропилбензол с разветвленной боковой цепью (см. рис. 1.8). Этилбензол удерживается на поверхности этого адсорбента слабее, чем изомеры ксилола, как и при адсорбции на BaSO₄ (см. рис. 2.1), но *m*-ксилол удерживается слабее *n*-ксилола. Это говорит о более сложном, чем на BaSO₄, характере взаимодействия. На модифицированном 2, 4, 5, 7-тетранитрофлуореноном карбопаке С полностью разделяются все бутены (рис. 4.6).

Для разделения стероидов, жирных кислот, барбитуратов, нитрофенолов и хлорфенолов применялись короткие капиллярные колонны, заполненные обработанным водородом карбопак С с нанесенными полиэтиленгликолем (ПЭГ) и смесью тримезиновой кислоты (бензол-1, 3, 5-трикарбоновая кислота) с ПЭГ-1500. Так, например, было произведено разделение смеси пяти стероидов при 245°C на первой из этих колонн, причем на такой плоской поверхности более искривленные молекулы прегнандиола выходят раньше менее искривленных молекул его изомера аллопрегнандиола

(ср. рис. 1.9 и 4.3). На разделение изомерных молекул андростерона и эпиандростерона влияет расположение группы ОН (аксиальное или экваториальное) в кольце А стероида. Наиболее плоские молекулы тестостерона выходят из колонны последними. Как было отмечено выше, нанесенный монослой резко снижает удержива-

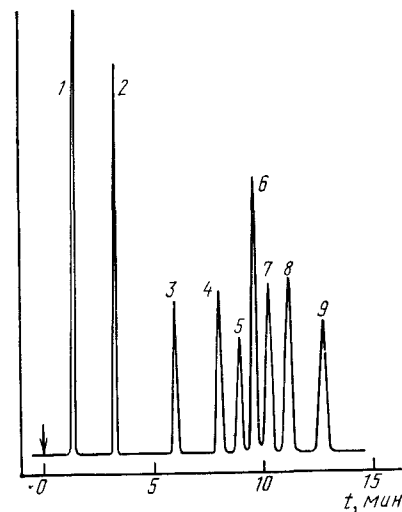


Рис. 4.5. Хроматограмма ароматических углеводородов при 187°C на колонне с карбопак С, модифицированным 2, 4, 5, 7-тетранитрофлуореноном (А. Di Corcia et al., 1976):

1 — бензол; 2 — толуол; 3 — этилбензол; 4 — изопропилбензол; 5 — *m*-ксилол; 6 — *n*-ксилол; 7 — *o*-ксилол; 8 — стирол; 9 — *n*-пропилбензол

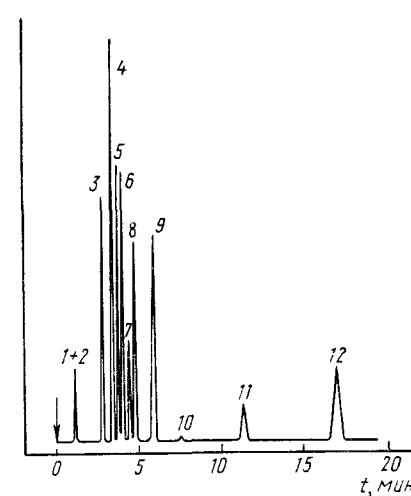


Рис. 4.6. Хроматограмма ряда углеводородов C₃ и C₄, а также циклопентана, изопентана и *n*-пентана при 56°C на колонне с карбопак С, модифицированным 2, 4, 5, 7-тетранитрофлуореноном (А. Di Corcia et al., 1976):

1 — пропан; 2 — пропен; 3 — изобутан; 4 — бутен-1; 5 — *n*-бутан; 6 — изобутен; 7 — *cis*-бутен-2; 8 — *trans*-бутен-2; 9 — 1, 3-бутадиен; 10 — циклопентан; 11 — изопентан; 12 — *n*-пентан

ние: из капиллярной колонны длиной в 1 м, заполненной карбопак С без нанесения полиэтиленгликоля, тестостерон при более сильном нагревании колонны выходит через 4 ч после ввода в колонну, причем частично разлагается.

Применение короткой капиллярной колонны, заполненной карбопак С с нанесенным слоем смеси полиэтиленгликоля с тримезиновой кислотой, позволяет за короткое время разделить смесь полихлорфенолов и нитрофенолов.

4.3. Адсорбционное экранирование примесных активных центров на поверхности силикагеля

Силикагели, выпускаемые промышленностью, иногда содержат довольно большие количества примесей, в частности, оксида алюминия. В лекции 3 было показано, что эта примесь в силикагелях,

как и примесь бора в пористых стеклах, после нагревания придает поверхности кремнезема хемосорбционные свойства по отношению к молекулам — донорам электронов. Наличие примеси алюминия на поверхности кремнезема сближает его свойства со свойствами алюмосиликатных катализаторов, что может вызвать каталитические превращения разделяемых органических веществ. Для применения в газовой хроматографии надо экранировать такие примесные центры сильной специфической адсорбцией и хемосорбцией. Так, например, при экранировании пиридином поверхности силикагеля, содержащего примеси оксида алюминия, при 200°C после введения первых порций пиридина время удерживания *n*-гептана (молекулы группы А, не способные к специфическому межмолекулярному взаимодействию) изменяется лишь очень незначительно, в то время как время удерживания ароматического углеводорода (молекулы группы В, способные к специфическому межмолекулярному взаимодействию с кислотными центрами поверхности) резко уменьшается. При больших степенях заполнения поверхности пиридином время удерживания обоих этих углеводородов уже не изменяется, так как происходит их адсорбция в основном на оставшихся неотравленными силанольных группах. Таким образом, более резкое уменьшение времени удерживания в результате такого модифицирования происходит для ароматических углеводородов. Пиридин, как и триэтиламин, хемосорбируется на сильно кислых протонных и апротонных центрах поверхности алюмосиликагеля (см. рис. 3.21 и 3.22).

4.4. Модифицирование поверхности кремнезема веществами, образующими в объемной фазе жидкие кристаллы

В жидкокристаллическом состоянии (мезофазы) вещества характеризуются анизотропными свойствами. Это используется в газовой хроматографии для разделения изомеров некоторых органических соединений. Образующие жидкие кристаллы вещества обычно наносятся в достаточно большом количестве на малоактивные носители со сравнительно небольшой удельной поверхностью (1—2 м²/г), при этом они сохраняют состояние объемной фазы. Высокая селективность такого сорбента проявляется лишь в интервале температур, соответствующем мезоморфному объемному состоянию жидких кристаллов. Для этих целей можно применять различные вещества, образующие жидкие кристаллы, и среди них пеларгонат холестерина (существование мезофазы от 78 до 91,5°C).

В отличие от трехмерного (объемного) состояния в адсорбированном двумерном состоянии даже на неспецифическом адсорбенте на ориентацию молекул влияет взаимодействие с адсорбентом-носителем. Гидроксилированная поверхность кремнезема специфически адсорбирует образующие жидкие кристаллы полярные вещества, что изменяет взаимную ориентацию их молекул по сравнению с жидкокристаллическим состоянием. Поэтому в адсорбированных монослоях таких веществ фазовых переходов, соответствующих

объемному их состоянию, не происходит. На рис. 4.7 представлены хроматограммы и зависимость от температуры удельного удерживаемого объема V_g двух изомеров ксилола на пеларгонате холестерина, нанесенном в одинаковом количестве (6%) на два разных носителя: на обычный носитель жидких фаз для газожидкостной хроматографии хроматон (рис. 4.7, а) и на адсорбент-носитель си-

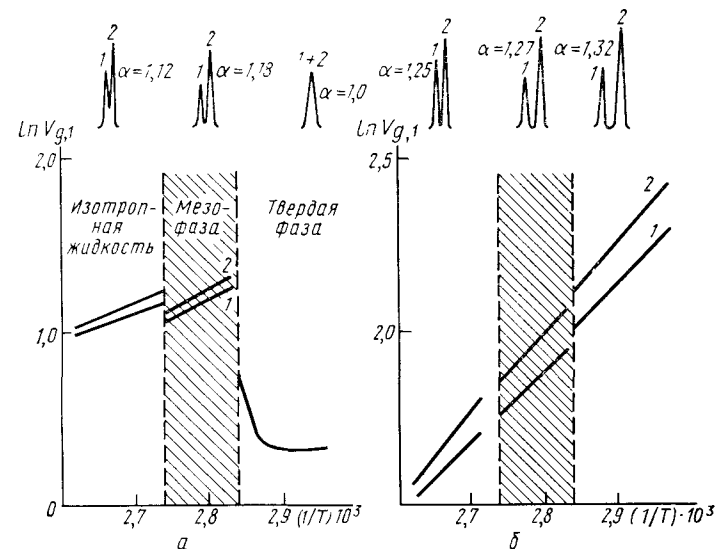


Рис. 4.7. Зависимость удельных удерживаемых объемов *m*-ксилола (1) и *n*-ксилола (2) на пеларгонате холестерина от обратной температуры. Носитель: дегидроксилированный при 1000°C хроматон с удельной поверхностью $s \approx 1$ м²/г (а) и частично дегидроксилированный силохром С-80 с $s \approx 80$ м²/г (б)

лохром-80 (рис. 4.7, б). В первом случае из-за малой поверхности носителя нанесенное количество пеларгоната холестерина соответствует десяткам плотных слоев его молекул, ориентированных вдоль поверхности адсорбента. Во втором случае средняя поверхностная концентрация пеларгоната холестерина соответствует образованию на поверхности только одного монослоя ориентированных вдоль нее молекул. Отметим, что сам адсорбент-носитель — силохром — не дает четкого разделения изомеров ксилола.

Как показано на рис. 4.7, а, в случае нанесения объемной фазы пеларгоната холестерина на носитель с малой s характер кривых зависимости $\lg V_{g,1}$ от $1/T$ для изомеров ксилола отражает происходящие в этой объемной фазе фазовые переходы. Видно влияние на удерживание и селективность фазового состояния нанесенного вещества: твердого, жидкокристаллического и жидкого. Удельная поверхность твердой фазы в макропорах носителя с малой s мала, поэтому и величина $V_{g,1}$ мала. Переход из твердого состояния в жидкокристаллическое сопровождается резким увеличением удель-

ных удерживаемых объемов сорбатов. При приближении к соответствующей точке плавления (78°C) удельные удерживаемые объемы возрастают почти в пять раз по сравнению с удерживаемыми объемами на твердом пеларгонате холестерина. В области существования объемной мезофазы (78—91,5°C), т. е. в области жидкокристаллического состояния, наблюдается уменьшение удерживаемых объемов при повышении температуры, что соответствует уменьшению растворимости. При объемном фазовом переходе пеларгоната холестерина в изотропную жидкость (при 91,5°C) снова наблюдается рост удерживаемых объемов, но в меньшей степени, чем при переходе от твердого состояния к жидкокристаллическому. Если в области существования твердого состояния пеларгоната холестерина изомеры ксилола не разделяются ($\alpha=1$), то в области существования мезоморфного состояния они разделяются полностью ($\alpha=1,18$). Максимальная селективность пеларгоната холестерина к изомерам ксилола проявляется вблизи точки плавления и монотонно падает по мере приближения к точке перехода в обычное жидкое состояние ($\alpha=1,12$).

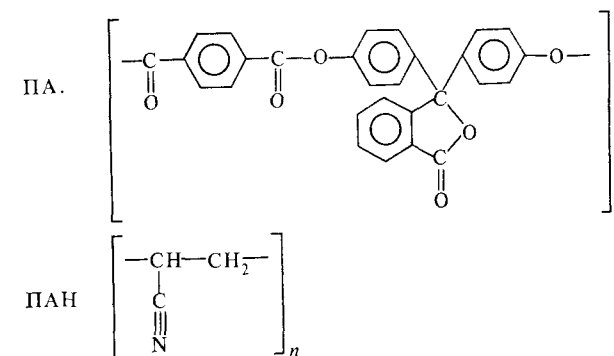
При отложении же пеларгоната холестерина на адсорбент-носитель с большой удельной поверхностью (силохром) зависимость удельного удерживаемого объема $V_{g,1}$ от $1/T$ совершенно другая. Как видно из рис. 4.7, б, в области температур объемного перехода пеларгоната холестерина в мезоморфное состояние скачкообразного изменения в удерживании изомеров ксилола не наблюдается. Наоборот, во всем исследованном интервале температур, как ниже, так и выше области существования объемной мезофазы, с увеличением температуры наблюдается монотонное уменьшение удельных удерживаемых объемов. В этом случае селективность адсорбента, модифицированного монослоем пеларгоната холестерина, к *мета*- и *пара*-изомерам ксилола сохраняется во всем исследуемом интервале температур, лишь постепенно уменьшаясь с ростом температуры от $\alpha=1,32$ до $\alpha=1,25$.

Таким образом, молекулы модификатора в адсорбированном на силохроме монослое остаются ориентированными приблизительно одинаково во всем изученном интервале температур. Ориентация молекул модификатора определяется в значительной степени как неспецифическими, так и специфическими межмолекулярными взаимодействиями адсорбат—адсорбент и отличается от ориентации в его объемном состоянии. Поэтому фазовые переходы и критические температуры для двухмерного состояния резко отличаются от таковых для объемного состояния, свободного от действия внешнего поля межмолекулярных адсорбционных сил.

4.5. Модифицирование поверхности кремнезема органическими полимерами

Адсорбционные и хроматографические свойства тонких слоев полимера, нанесенных на поверхность макропористых кремнезёмов как адсорбентов-носителей с достаточно большой удельной поверх-

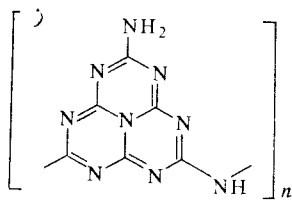
ностью, определяются свойствами поверхности кремнезема и свойствами макромолекул полимера. Некоторые полимеры, например пористые полиарилаты (ПА) и полиакрилонитрил (ПАН), макромолекулы которых могут образовывать стабильные глобулярные и фибриллярные структуры, характеризуются развитой поверхностью и пористостью. Ниже приведены формулы звеньев соответствующих макромолекул:



Способность к специфическим межмолекулярным взаимодействиям придают полимерам ПА атомы кислорода карбоксильных и сложноэфирных групп, имеющие неподеленные электронные пары. В гораздо меньшей степени эти свойства проявляют π -связи ароматических ядер. В ПАН электронная плотность сосредоточена на атомах азота, это придает ПА и ПАН свойства адсорбента третьего типа. Полиарилат хорошо растворяется в органических растворителях, например в бензоле и эфире, а полиакрилонитрил в диметилформамиде и диметилсульфоксиде. Поэтому эти полимеры можно использовать для модифицирования поверхности макропористых кремнезёмов методом адсорбции из растворов.

В результате модифицирования поверхности силикагеля пленками полиарилата или полиакрилонитрила сильное специфическое взаимодействие молекул, относящихся к группам В и D, с силанольными группами (см. лекцию 3) заменяется на более слабое специфическое взаимодействие этих молекул со сложноэфирными группами ПА и нитрильными группами ПАН. Поэтому время удерживания сокращается.

Полимерные пленки на поверхности адсорбента-носителя можно создать также полимеризацией адсорбированного мономера. Таким путем получают на силохроме модифицирующий слой полимера мелона. Этот слой получают обработкой силохрома раствором мономера меламина в воде. После выпаривания воды пропитанный меламинам силохром нагревают. При этом происходит полимеризация меламина в мелон. Строение звена этого полимера, по-видимому, соответствует конденсированному amino-*s*-триазину:



(4.4)

Структура пленки мелона и характер ее связи с кремнеземом-носителем еще не изучены. Этот полимер нерастворим в воде и кислотах, а также в органических растворителях. Тонкая пленка мелона на силихроме термостойка до 450°C.

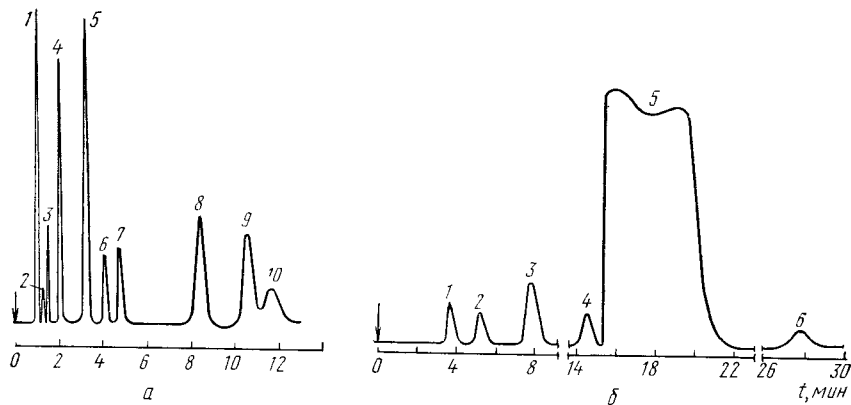


Рис. 4.8. Хроматограммы на колонне с силихромом, покрытым пленкой мелона:

a — углеводородов C₁—C₄ (при 25°C): 1 — метан; 2 — этан; 3 — этилен; 4 — пропан; 5 — пропилен; 6 — изобутан; 7 — *n*-бутан; 8 — изобутен; 9 — бутен-1+транс-бутен-2; 10 — *цис*-бутен-2.
б — галатана и примесей к нему (при 80°C): 1 — 1, 2, 2-трифтор-1, 1, 2-трихлорэтан; 2 — 1, 2-дибромтетрафторэтан; 3 — хлораллиллен; 4 — 1, 1, 2-трифтор-2-хлор-1-бромэтан; 5 — 1, 1, 1-трифтор-2-хлор-2-бромэтан (галатан — анестезирующее вещество); 6 — 1, 1, 1-трифтор-1, 2-дибромхлорэтан

Удельная поверхность силихрома в результате модифицирования мелоном немного сокращается (от ~80 до ~60 м²/г) в результате заполнения самых тонких пор, что делает остающуюся поверхность более однородной. Модифицированный мелоном силихром представляет собой селективный адсорбент второго типа (см. лекцию 1). Он сильно удерживает молекулы, относящиеся к группе D (см. лекцию 1). Термическая устойчивость и химические свойства мелонированного силихрома позволяют разделять и анализировать при разных температурах заполненной им колонны как неорганические газы и легкие углеводороды, так и высококипящие ароматические углеводороды. Примеры разделений на таком адсорбенте приведены на рис. 4.8.

86

4.6. Отложение пироуглерода в порах кремнезема, получение и адсорбционные свойства карбокремнеземов

Пироуглерод, полученный при пиролизе газообразных углеводов на нагретых поверхностях, не имеет пор, химически стоек, обладает резко выраженной анизотропией тепловых, электрических и оптических свойств, большой плотностью, твердостью и высокой механической прочностью. В пленках пироуглерода атомы углерода располагаются в гексагональных сетках, подобно их расположению в графите. Рассмотренное в лекции 1 отложение пироуглерода на непористых частицах сажи и в зазорах между ними можно использовать и для модифицирования других термостойких макропористых адсорбентов, прежде всего макропористых кремнеземов. На

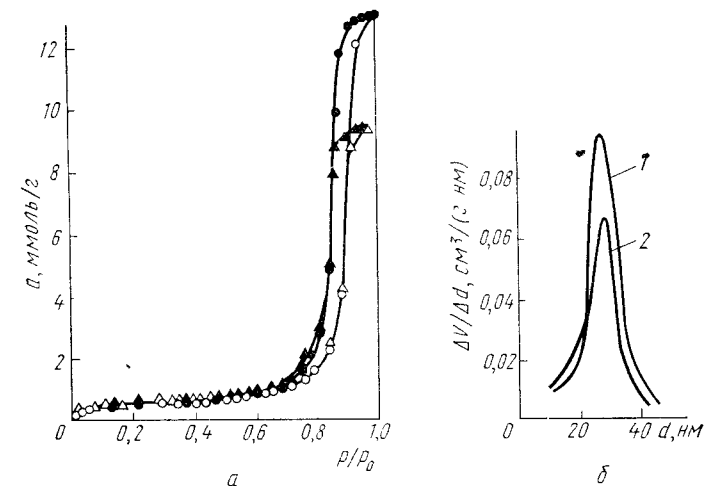


Рис. 4.9. Изотермы адсорбции (белые значки) и десорбции (черные значки) пара бензола при 25°C (*a*) и кривые распределения объемов пор по их эффективным диаметрам (*б*) для силихрома C-120 (1) и полученного из него карбосилихрома (2)

гладкой поверхности плавленого кварца пироуглеродная пленка откладывается равномерно. В порах же, даже таких крупных, как у макропористых кремнеземов, получить равномерное покрытие поверхности пироуглеродом затруднительно. Тем не менее отложение пироуглерода в порах механически прочных гранул таких адсорбентов представляет интерес, так как, во-первых, с ростом количества пироуглерода позволяет постепенно переходить от специфического к неспецифическому адсорбенту и, во-вторых, создавать в макропорах кремнезема участки с плоской поверхностью.

При нагревании до ~850°C (температуры пиролиза бензола) структура исходного макропористого кремнезема не изменяется. После проведения при этой температуре пиролиза бензола в течение 1 ч средняя поверхностная концентрация пироуглерода состав-

ляет $\sim 1,3$ мг/м². Такой адсорбент называют карбосилохромом. Структурные характеристики исходного и модифицированного таким способом адсорбентов были определены из изотерм адсорбции и десорбции пара бензола (рис. 4.9, а). После прокалывания карбосилохрома на воздухе и происходящего при этом выжигания пироуглерода исходная структура силохрома восстанавливается. В случае силохрома С-120 со средними размерами пор $d \approx 30$ нм отложение пироуглерода при пиролизе бензола практически не влияет на величину d и положение максимума на кривой распределения объема пор по их эффективным диаметрам не смещается (рис. 4.9, б).

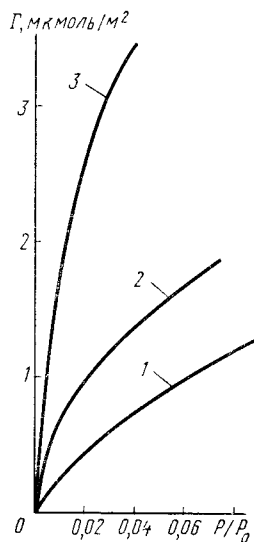


Рис. 4.10. Изотермы адсорбции пара бензола при 25°C на силохроме С-120 (1), карбосилохроме (2) и на графитированной термической саже (3)

Сопоставление изотерм адсорбции пара бензола на исходном силохроме, карбокремнеземах с разным содержанием пироуглерода и на графитированной саже позволяет проследить за изменением природы поверхности этих адсорбентов (рис. 4.10). Несмотря на экранировку части силанольных групп поверхности, обуславливающих слабую водородную связь молекул бензола с гидроксильной поверхностью кремнезема, резкое усиление неспецифического взаимодействия с углеродом приводит к увеличению адсорбции пара бензола на карбосилохроме. Сравнение адсорбционной способности ГТС и карбосилохрома по отношению к пару бензола говорит о том, что поверхность изученного карбосилохрома покрыта пироуглеродом не полностью. При этом образуется, по-видимому, мозаичная поверхность адсорбционных свойства которой можно регулировать, откладывая различные количества пироуглерода.

Нанесение на поверхность силикагеля пироуглерода увеличивает энергию неспецифических дисперсионных взаимодействий. На это указывает более сильное удерживание алканов на карбосиликагелях по сравнению с силикагелем. Вклад же специфических взаимодействий — водородных связей с силанольными группами уменьшается; по сравнению с силикагелем карбосиликагели значительно слабее удерживают такие соединения, как, например, эфир и ацетон.

При высокой средней концентрации пироуглерода на поверхности кремнезема ($a_c = 6,9$ мг/м²) карбосиликагель по селективности приближается к графитированной саже. Однако из-за недостаточно высокой геометрической и химической однородности поверхности карбосиликагели уступают графитированной саже, что затрудняет их использование в газоадсорбционной хроматографии. Мо-

дифицирование пироуглеродом может быть использовано для получения инертных адсорбентов-носителей жидких неподвижных фаз для газожидкостной хроматографии. Более важным оказалось применение карбосиликагелей в жидкостной хроматографии.

Применяется также растворение кремнезема-носителя, в результате чего получают механически прочные и достаточно однородные углеродные адсорбенты, пригодные для использования как в газовой, так и в жидкостной хроматографии.

ЛЕКЦИЯ 5. ХИМИЧЕСКОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ КРЕМНЕЗЕМА И ЕГО ВЛИЯНИЕ НА АДсорбЦИОННЫЕ СВОЙСТВА

Химическое модифицирование поверхности кремнезема реакциями с силанольными и силоксановыми группами. Гидрофобизация поверхности реакциями с различными алкил-, алкенил- и арилхлорсиланами. Прививка к поверхности органических модификаторов с концевыми гидрофильными и химически активными функциональными группами. Химическая иммобилизация ферментов в макропорах. Исследование поверхностных соединений методами инфракрасной спектроскопии и спектроскопии вторичной эмиссии.

Рекомендуемая литература: [4, 23, 34—38].

5.1. Задачи конструирования поверхностных соединений на адсорбентах для хроматографии

Для хроматографии молекул на основании их химического и геометрического строения и возможных изменений конформации весьма важно создание на поверхности адсорбентов «рецепторных» мест фиксации, способных проявлять различные виды межмолекулярных взаимодействий (табл. 1.1). В лекции 1 показано, что для разделения множества структурных изомеров достаточно применить неспецифические атомарные адсорбенты с плоской поверхностью. В лекции 2 приведены примеры хроматографии близких по геометрии полярных молекул при дополнительном воздействии на такие молекулы электростатического поля ионных адсорбентов. В лекциях 3 и 4 рассмотрено использование образования между молекулами и поверхностными соединениями водородных связей. В лекции 4 показано также, что адсорбенту можно придать электроноакцепторные свойства путем отложения на его поверхности адсорбционных слоев модифицирующих веществ, обладающих этими свойствами. Это улучшает разделение электронодонорных молекул. Однако адсорбционные модифицирующие слои часто оказываются недостаточно термически стойкими для использования в газовой хроматографии при высоких температурах или нестойкими к воздействию растворителей (элюентов) в жидкостной хроматографии. Поэтому весьма важно использовать для связи модифицирующего вещества с поверхностью адсорбента также и более прочные химические связи. При этом надо стремиться достичь геометрического и химического соответствия поверхностных соединений и тех или

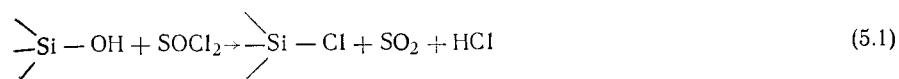
инных их конформационных форм с геометрией, химией и конформационными формами разделяемых молекул. Основная работа здесь еще впереди, однако важно правильно поставить эту задачу. Многие важные разделения этим путем уже осуществляются. К ним относятся синтезы кислотных и основных поверхностных соединений и лигандов для использования образования на поверхности нестойких комплексов с разделяемыми молекулами, например, синтез хиральных адсорбентов используется для разделения оптических изомеров. Наконец, иммобилизация ингибиторов ферментов позволяет осуществить избирательное их выделение путем так называемой биоспецифической, или аффинной, хроматографии. Чтобы подчеркнуть высокую степень избирательности взаимодействия адсорбат — адсорбент, этот вид хроматографии сравнивают с действием пары «ключ—замок». Такие виды хроматографии широко распространены в природе при избирательном взаимодействии биологически активных веществ с их рецепторами в организмах. В этом можно видеть указание самой природы на необходимость стремиться при синтезе поверхностных соединений к возможно более точному соответствию конструируемого поверхностного соединения по его природе, геометрии и конформационным свойствам соответствующим свойствам молекул разделяемых соединений или хотя бы классов соединений.

5.2. Различные типы реакций химического модифицирования поверхности кремнезема

Для хроматографии, особенно жидкостной, применяется химическое модифицирование поверхности кремнезема, размеры пор которых и удельную поверхность можно легко подбирать. В лекции 3 были рассмотрены лишь простейшие реакции химического модифицирования поверхности кремнезема — дегидроксилирование и регидроксилирование [см. реакции (3.1) и (3.2)]. Рассмотрим теперь реакции химического модифицирования кремнезема путем прививки к его поверхности органических соединений разной природы. При прививке достаточно плотного слоя таких соединений поверхность собственно кремнезема экранируется. Реакции химического модифицирования могут быть приведены как по силанольным, так и по силоксановым группам. При этом с поверхностью кремнезема химически связывают как углеводородные группы R, где R могут быть алкил-, алкенил-, арил-, алкиларильные группы, так и производные углеводородов, гетероциклические и элементоорганические соединения с разными функциональными группами.

Для присоединения модифицирующих групп непосредственно к атомам кремния поверхности кремнезема проводят предварительное хлорирование этой поверхности, поскольку связь Si—Cl слабее связи Si—O. Для хлорирования поверхности используют такие реагенты, как SOCl₂, S₂Cl₂, COCl₂ и CH₃COCl. Например, при приме-

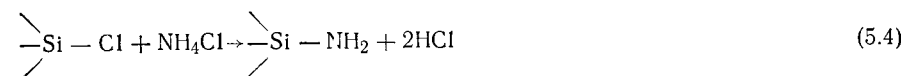
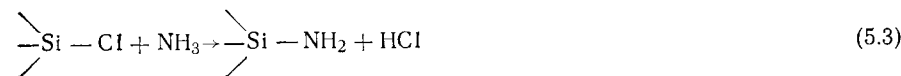
нении тионилхлорида проходит следующая реакция:



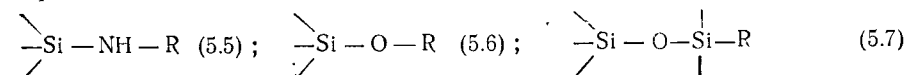
Для полного прохождения этой эндотермической реакции ее проводят в отсутствие воды при температуре выше температуры кипения SOCl₂. После хлорирования органические группы R могут быть присоединены по реакции Гриньяра:



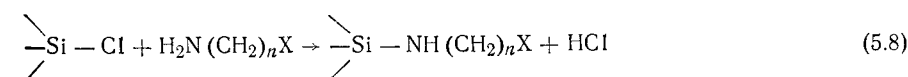
Аминогруппы непосредственно связывают с поверхностными атомами кремния, действуя на предварительно хлорированную поверхность аммиаком и солями аммония при достаточно высоких температурах:



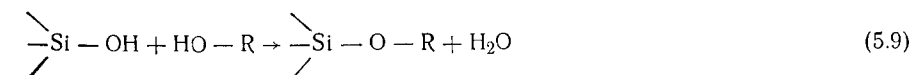
Органические группы R можно присоединить к поверхности кремнезема через мостики:



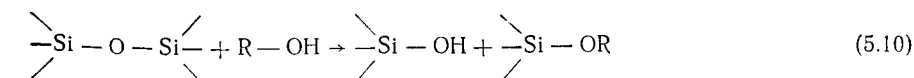
Поверхностные соединения типа (5.5) получают действием аминов H₂N(CH₂)_nX (где n = 1, 2, 3, ..., а X = CH₃, NH₂ или COOH) на хлорированную поверхность при 60—100°C



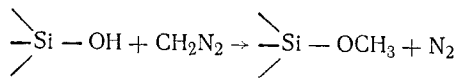
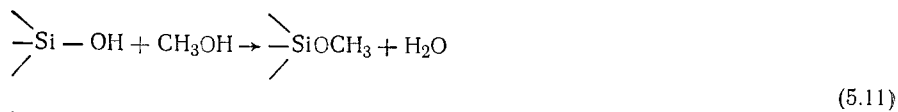
Эфиры кремниевой кислоты типа (5.6) образуются при реакции спиртов как с силанольными группами (легче при нагревании)



так и с силоксановыми группами поверхности [с разрывом связи Si—O, как при реакции с водой, см. (3.3)]

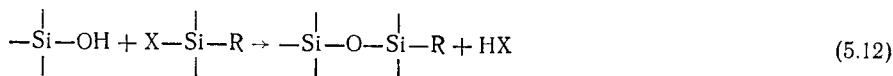


В частности, метилирование гидроксильных групп поверхности кремнезема возможно при взаимодействии поверхностных силанольных групп с метанолом или диазометаном:



Образование эфирной связи возможно и при реакции силанольных групп с ацетангидридом и бензоилхлоридом.

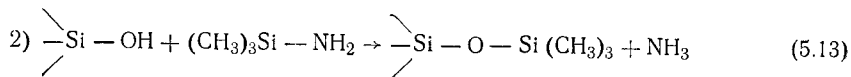
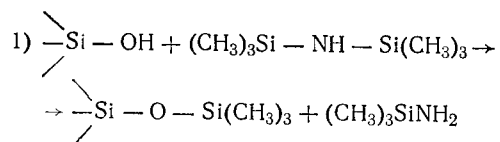
Поверхностные соединения типа (5.7) получают реакцией силанольных групп с замещенными силанами $\text{X}_{4-n}\text{SiR}_n$, где $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{OCH}_3, \text{OC}_2\text{H}_5$; $n < 3$, а $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{CH}=\text{CH}_2, \text{C}_6\text{H}_5$:



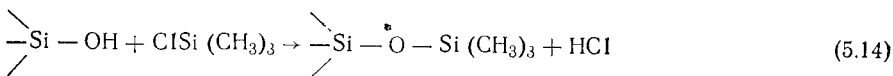
Реакции этого типа, в частности, с монохлордиметилалкилсиланами, трихлоралкилсиланами и дихлордифенилсиланами получили широкое распространение.

5.3. Химическое модифицирование гексаметилдисилазаном, триметилхлорсиланом, диметилаллилхлорсиланом и его влияние на адсорбционные свойства кремнезема

Поверхностные силанольные группы легко вступают в реакцию с гексаметилдисилазаном с выделением аммиака, который удаляется из зоны реакции. Реакция, по-видимому, протекает в две стадии:

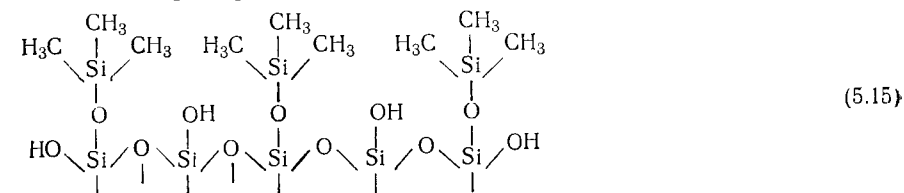


Реакция облегчается при участии такого донора электронов, как азот аминогруппы, и проходит уже при 110°C . При реакции с триметилхлорсиланом



один из продуктов (HCl) также покидает зону реакции. Однако в триметилхлорсилане нет сильных электронодонорных центров, способствующих разрыву связи $\text{O}-\text{H}$ в группе $\text{Si}-\text{OH}$, поэтому реакция с газообразным $\text{ClSi}(\text{CH}_3)_3$ проходит только при достаточно высоких температурах (310°C и выше). Реакция с $\text{ClSi}(\text{CH}_3)_3$ может быть проведена при более низких температурах в растворах в присутствии электронодонорного катализатора.

Модифицируя поверхность кремнезема реакциями с $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{NH}$ и $\text{ClSi}(\text{CH}_3)_3$, можно практически полностью связать или экранировать поверхностные силанольные группы:



Даже при образовании наиболее плотного слоя привитых триметилсилильных групп на поверхности могут остаться участки, не покрытые этими группами. Между ними находятся силоксановые, а также силанольные группы, не прореагировавшие с большими по размерам молекулами триметилхлорсилана из-за стерических препятствий, как видно из формулы (5.15).

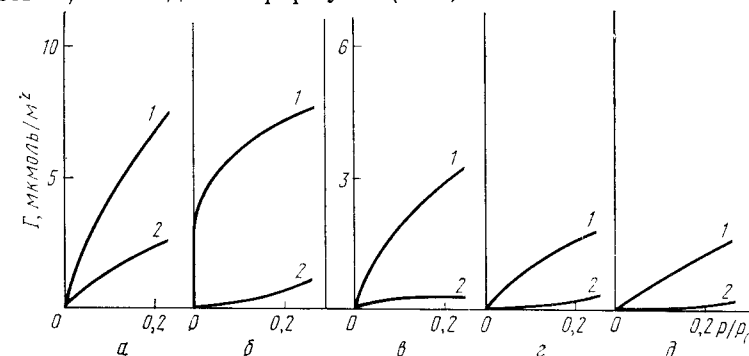


Рис. 5.1. Изотермы адсорбции паров H_2O (а), CH_3OH (б), C_6H_6 (в), $n\text{-C}_6\text{H}_{14}$ (д), CCl_4 (е) на гидроксильрованной (1) и триметилсилированной (2) поверхности аэросила

На рис. 5.1 сопоставлены изотермы адсорбции некоторых соединений. Модифицирование вызывает уменьшение адсорбции этих соединений. Незначительное число молекул малых размеров (воды и метанола) взаимодействует с оставшимися силанольными группами на поверхности модифицированного аэросила. Более крупные молекулы бензола, n -гексана и четыреххлористого углерода не могут проникать через слой привитых триметилсилильных групп к оставшимся на поверхности силанольным группам.

Благодаря большим размерам метильных групп общая поверхностная концентрация адсорбционных силовых центров на модифицированной поверхности по сравнению с концентрацией силовых центров на исходном кремнеземе сильно уменьшается. Кроме этого расстояния между адсорбирующими молекулами и остовом кремнезема возрастают. Поэтому для молекул достаточно большого размера дифференциальная теплота адсорбции при небольших за-

полнениях модифицированной так поверхности ниже теплот конденсации L (рис. 5.2).

Плотность покрытия модифицирующим слоем можно регулировать соответствующей подготовкой поверхности, оставляя на ней оптимальную концентрацию силанольных групп.

Химическое модифицирование поверхности кремнезема можно изучать методом ИК спектроскопии. На рис. 5.3 показаны измене-

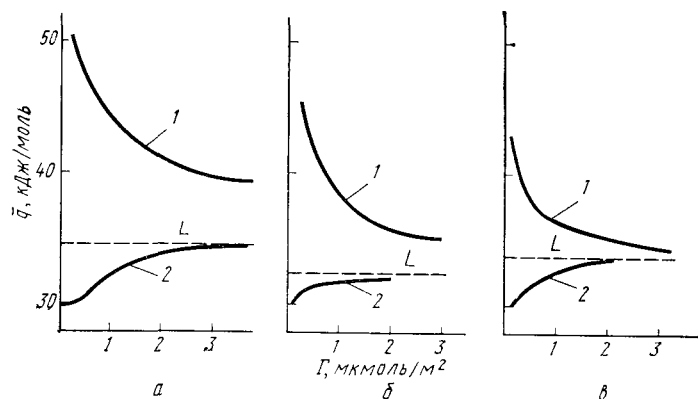


Рис. 5.2. Зависимости дифференциальной теплоты адсорбции \bar{q} бензола (а), *n*-гексана (б) и четыреххлористого углерода (в) от адсорбции Γ на гидроксильной (1) и триметилсилированной (2) поверхностях кремнезема

ния ИК спектров исходного и модифицированного аэросила в результате изотопного обмена атомов Н силанольных групп поверхности на атомы D. Обмен поверхностных силанольных групп OH на OD в паре D₂O за исключением групп OH, блокированных у мест контакта глобул и внутри глобул аэросила, у исходного немодифицированного образца происходит полностью. Гидроксильные группы, оставшиеся на поверхности после модифицирования между привитыми триметилсилильными группами, обмениваются медленно и в меньшей степени.

Удобным средством контроля доступности силанольных групп, остающихся на поверхности после модифицирования, является адсорбция сильного основания — триэтиламина (см. рис. 3.18). На рис. 5.4 сопоставлены зависимости \bar{q} триэтиламина от его адсорбции на силикагеле до и после модифицирования триметилхлорсиланом. При достаточно полном модифицировании \bar{q} триэтиламина вначале увеличивается с ростом заполнения вследствие проявления межмолекулярного взаимодействия адсорбат — адсорбат и остается близкой к теплоте конденсации.

Таким образом, энергия неспецифической адсорбции на модифицированных таким способом адсорбентах (так же как на поверхности адсорбентов, модифицированных адсорбируемыми слоями органических веществ, и на поверхности молекулярных кристал-

лов) обычно меньше, чем на самом кремнеземе, других оксидах, а также атомных или ионных кристаллах.

Поскольку в реакциях силанизирования (5.13) и (5.14) гексаметилдисилазаном и органохлорсиланами выделяются газообразные продукты NH₃ и HCl, измеряя их количество и скорость выделения, можно судить о степени прохождения реакции и ее скорости.

Такое исследование удобно проводить при газофазном модифицировании поверхности кремнезема. Температуры начала реакции различных алкил- и арилхлорсиланов, а также диметилал-

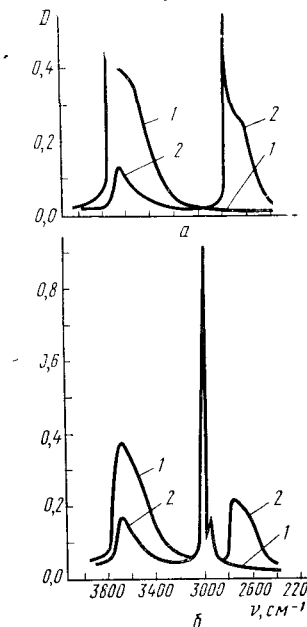


Рис. 5.3. Изменение ИК спектра поверхностных групп при обработке D₂O исходного (а) и модифицированного триметилхлорсиланом (б) аэросила:

1 — до обработки паром D₂O, 2 — после обработки паром D₂O. Полосы поглощения около 3000 см⁻¹ принадлежат валентным колебаниям в группах CH₃ (б)

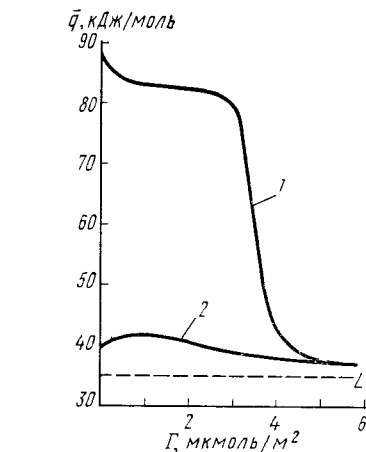


Рис. 5.4. Зависимости дифференциальной теплоты адсорбции \bar{q} триэтиламина от адсорбции Γ при 19—20°C на аэросило-гелях с поверхностями

1 — гидроксильной (образец откачан при 200°C); 2 — дегидроксильной (образец откачан при 1000°C и затем силанизирован триметилхлорсиланом при 400°C); L — теплота конденсации

лилхлорсилана с кремнеземами, как и границы термостабильности силанизированных образцов, близки.

На рис. 5.5 приведен пример исследования силанизирования поверхности реакцией с диметилаллилхлорсиланом. В качестве параметра, характеризующего процессы, происходящие в реакторе, было выбрано давление (предварительно образец откачивался). На рисунке изображены кривые изменения давления в реакторе при изменении его температуры по линейной программе (прямые 1). Резкое возрастание давления в интервале 20—40°C связано с испарением помещенного в реактор небольшого количества жидкого диметилаллилхлорсилана (кривая 2). При последующем нагреве

от 100 до 500°C давление изменяется мало, что свидетельствует о термической устойчивости диметилаллилхлорсилана до 500°C.

Кривая 3 показывает изменение давления в реакторе при нагревании реактора, в котором находился аэросилогель (предварительно откачанный при 950°C) с адсорбированным на нем диметилаллилхлорсиланом. Из хода этой кривой видно, что в интервале температур от 50 до 80°C идет процесс термодесорбции диметилаллилхлорсилана.

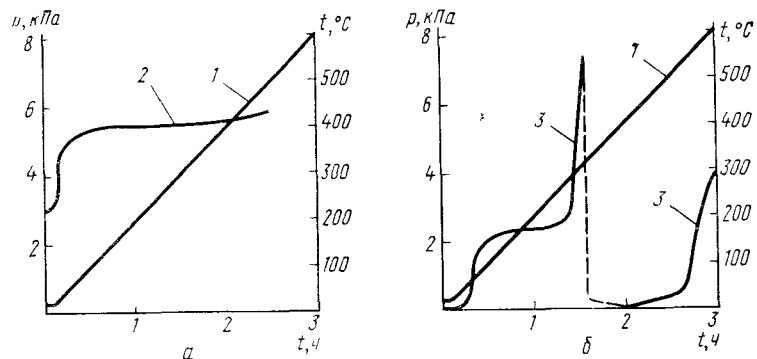


Рис. 5.5 Изменение давления в реакторе с чистым диметилаллилхлорсиланом (ДМАХС) (а, 2) и с ДМАХС и аэросилогелем (б, 3) при нагревании по линейной программе (1)

При дальнейшем нагревании наклон кривой уменьшается, но при температуре ~280°C снова наблюдается резкое его увеличение. Это связано с началом реакции взаимодействия диметилаллилхлорсилана с силанольными группами, идущей с выделением HCl. При 320°C HCl и непрореагировавший диметилаллилхлорсилан были откачаны, так что все последующие изменения давления можно было отнести к превращениям, происходящим с силанизированным аэросилогелем. За время откачки (на кривой 3 процесс откачки обозначен пунктиром) температура реактора поднялась до 400°C. При дальнейшем повышении температуры до 520°C резкого увеличения давления в установке не наблюдалось (кривая 3), т. е. модифицирующий слой не разлагался. Однако при еще большем повышении температуры давление на кривой 3 стало снова сильно возрастать в результате термодеструкции привитых диметилаллилсилановых групп.

Силанизирование диметилаллилхлорсиланом аэросилогеля, дегидроксилированного при 1000°C, исследовалось также ИК спектроскопическим методом. Из рис. 5.6 видно, что, как и при силанизировании триметилхлорсиланом (см. рис. 5.3), интенсивность полосы 3750 см⁻¹, соответствующей валентным колебаниям свободных силанольных групп, уменьшается. На модифицированном образце еще остается заметное количество силанольных групп, и в спектре появляются новые полосы, наиболее интенсивные из кото-

рых с частотами 2973 и 3092 см⁻¹ относятся к валентным колебаниям C—H в группах $\begin{matrix} \diagup \\ \text{C} - \text{H} \\ \diagdown \end{matrix}$ и $\begin{matrix} \diagup \\ = \text{C} - \text{H} \\ \diagdown \end{matrix}$ соответственно. Таким образом, в процессе реакции силанизирования двойная связь ал-

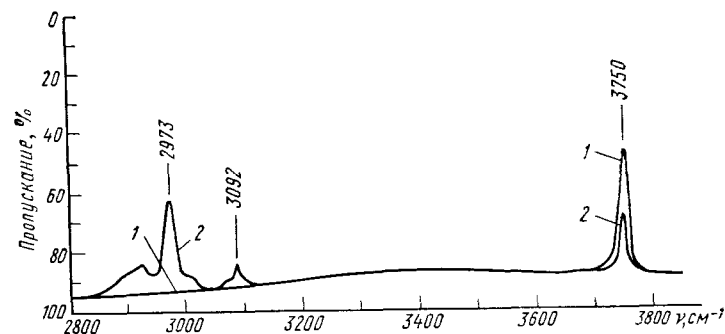


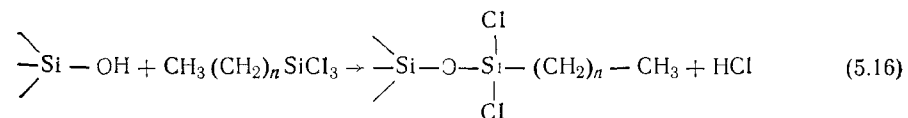
Рис. 5.6 ИК спектры аэросилогеля, дегидроксилированного в вакууме при 1000°C и затем силанизированного ДМАХС:

1 — исходный аэросилогель, откачан в вакууме при 1000°C; 2 — то же после силанизирования ДМАХС при 350°C

льной группы сохраняется. Это важно для использования силанизированного так образца и как такового, и в качестве промежуточного для дальнейшего проведения реакций по двойной связи.

5.4. Химическое модифицирование кремнезема алкил-, алкенил- и арилпроизводными моно-, ди- и трихлорсилана

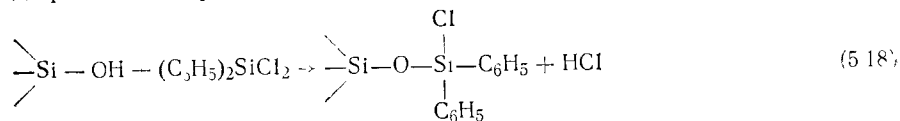
Модифицирование поверхности кремнезема хлорсиланами, содержащими длинные алкильные группы, алкенильные и арильные или две—три арильные группы, проводится растворами в таких растворителях, как толуол, содержащих добавки электронодонорных катализаторов, например триэтиламина. Так, *n*-алкилтрихлорсиланы CH₃(CH₂)_{*n*}SiCl₃, где *n*=7, 10, 12, 14, 17, 20, и арилалкилтрихлорсиланы C₆H₅(CH₂)_{*n*}SiCl₃, где *n*=0, 2, 4, 6, реагируют с силанольными группами поверхности кремнезема по схеме:



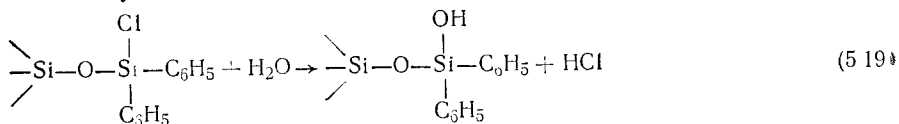
В результате поверхность кремнезема имеет следующий вид:



Поверхностная концентрация привитых *n*-алкильных групп, начиная от *n*-бутильных до *n*-октадецильных, обычно уменьшается от 4,9 до 2,5 мкмоль/м². Это связано с тем, что при больших *n* алкильные цепи претерпевают конформационные превращения, в результате которых они изгибаются и переплетаются. В особенно сильной степени это происходит при воздействии на модифицированную так поверхность полярных жидкостей, например водных растворов (см. рис. 5.9). Чтобы избежать этого, для модифицирования поверхности используют фенилхлорсиланы, содержащие жесткие фенильные группы, а именно фенилтрихлорсилан, дифенилдихлорсилан и трифенилхлорсилан, а также фенилметилхлорсиланы. Реакция с дифенилдихлорсиланом идет по схеме (при 200°C):



с последующим гидролизом оставшейся связи Si—Cl



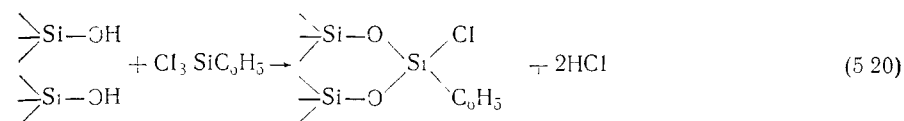
В табл. 5.1 приведены максимальные поверхностные концентрации фенильных групп, привитых к первоначально гидроксильной поверхности.

Таблица 5.1. Концентрация фенильных групп, привитых к гидроксильной поверхности кремнезема (до реакции $\alpha_{\text{OH}} \approx 8,0$ мкмоль/м²)

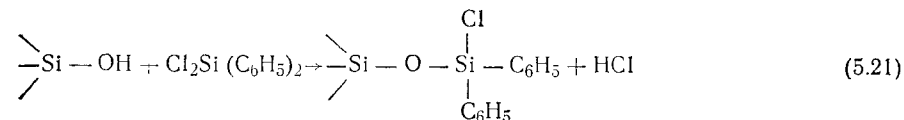
Модифицирующий агент	Привитая функциональная группа после гидролиза	Концентрация привитых групп α , мкмоль/м ²
$\text{C}_6\text{H}_5\text{SiCl}_3$	$\text{C}_6\text{H}_5(\text{OH})_2\text{Si}-$	3,6
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiCl}_2$	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{OH})\text{Si}-$	2,6
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiCl}$	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Si}-$	1,9

Максимальная концентрация привитых групп уменьшается в последовательности: $\alpha_{\text{C}_6\text{H}_5(\text{OH})_2\text{Si}} > \alpha_{(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{OH})\text{Si}} > \alpha_{(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Si}}$, в соответствии с увеличением площади, занимаемой на поверхности прививаемой

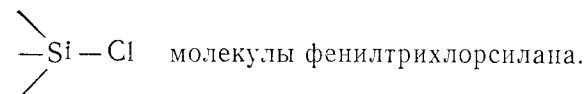
группой. На полностью гидроксильной поверхности, по-видимому, возможна реакция фенилтрихлорсилана с двумя силанольными группами



в то время как в случае дифенилдихлорсилана и трифенилхлорсилана реакции идут преимущественно с одной силанольной группой



Реакция фенилтрихлорсилана с силикагелем, прокаленным при 600°C, т. е. имеющим $\alpha_{\text{OH}} \approx 2,0$ мкмоль/м² (см. рис. 3.4), происходит по одной связи Si—Cl. Расстояния между соседними гидроксильными группами на поверхности обработанного так силикагеля настолько велики, что реакция может идти лишь с одной группой



Поверхность кремнезема может быть модифицирована и другими органохлорсиланами. Модифицированные так силикагели широко применяются в жидкостной хроматографии (см. лекции 17 и 18). Для многих применений важно создать возможно большую концентрацию привитых к поверхности силикагеля модифицирующих групп, регулировать их состав и конформационную подвижность.

На рис. 5.7 представлены ИК спектры одного и того же силикагеля с удельной поверхностью $s \approx 300$ м²/г до и после модифицирования различными органохлорсиланами. Модифицирование проводилось после предварительной откачки силикагеля при 200°C раствором органохлорсиланов в толуоле в присутствии триэтилмина как донора электронов. В спектре 1 немодифицированного силикагеля видна широкая полоса поглощения в области 3700—3000 см⁻¹, обусловленная валентными колебаниями силанольных групп, возмущенных межмолекулярным взаимодействием с молекулами CCl_4 и внутримолекулярной ассоциацией (см. лекцию 3). Полосы поглощения в спектрах 2—6 соответствуют оставшимся силанольным и привитым органическим группам. Таким образом, ИК спектры показывают, что модифицирующие группы, привитые по реакциям типа (5.10), прочно удерживаются поверхностью силикагеля. Определение поверхностной концентрации модифицирующих групп помогает исследованию образца с помощью С, Н, N-анализатора. Содержание углерода в модифицированном образце можно определить в

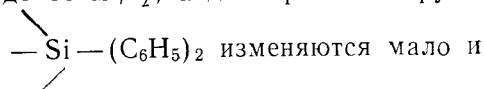
микроанализаторе при прокаливании образца в кислороде.

Количественный анализ модифицирующих групп можно произвести также на основе ИК спектров с помощью определения оптической плотности соответствующих полос. Оптическая плотность

полосы поглощения D связана с поверхностной концентрацией соответствующих этой полосе модифицирующих групп α (мкмоль/м²) уравнением

$$D = \ln(I_0/I) = K\alpha\rho s, \quad (5.22)$$

где I_0 и I — интенсивности падающего и прошедшего излучения в максимуме полосы поглощения; K — коэффициент экстинкции, см²/мкмоль; ρ — характеристика плотности таблетки силикагеля, через которую проходит ИК излучение, г/см² (см. раздел 3.7); s — удельная поверхность адсорбента, м²/г. Зная ρ и s и определив из спектра D , находят произведение $K\alpha$. В табл. 5.2 приведены значения s и определенные из спектров D , а также соответствующие значения ρ и полученные по уравнению (5.22) произведения $K\alpha$. Так как для одного из этих образцов было определено значение α по содержанию в нем углерода, то можно было из оптической плотности D найти α для других образцов этой серии. Из табл. 5.2 видно, что для силикагелей с величинами s , изменяющимися на порядок (от 500 до 50 м²/г), α для привитых групп



составляют около 2 мкмоль/м². Таким образом можно получать химически модифицированные образцы силикагеля с воспроизводимыми составом и поверхностной концентрацией модифицирующего слоя.

На адсорбционные свойства модифицированных силикагелей влияет конформационная подвижность привитых групп. Значение такой подвижности возрастает по мере удлинения привитых углеводородных цепей. Так, к поверхности силикагелей часто прививают конформационно-подвижные (нежесткие) октаэдрические цепи и жесткие фенильные группы. В табл. 5.3 приведены результаты расчета поверхностной концентрации привитых групп к поверхно-

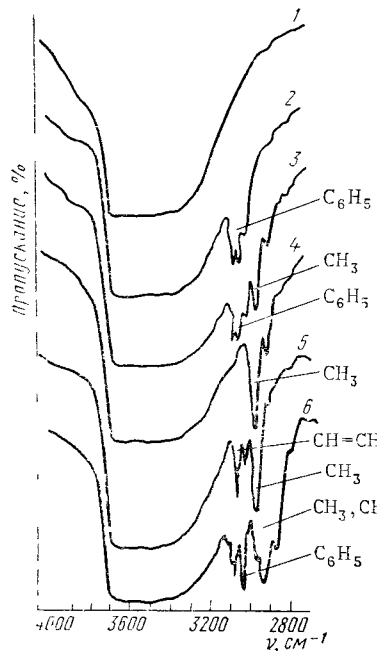


Рис. 5.7. ИК спектры силикагеля до (1) и после модифицирования его поверхности дифенилди-хлорсиланом (2), метилфенилди-хлорсиланом (3), диметилди-хлорсиланом (4), метилвинилди-хлорсиланом (5), метил-β-фенилэтилди-хлорсиланом (6). (Перед съемкой спектров образцы были промыты и откачаны при 200°C)

Таблица 5.2. Поверхностная концентрация привитых дифенилсилильных групп на силикагеле с разной удельной поверхностью

Диаметр частиц адсорбента d_p , мкм	Удельная поверхность адсорбента s , м ² /г	Оптическая плотность D	ρ , г/см ³	$K\alpha \cdot 10^4$	Поверхностная концентрация привитых групп α , мкмоль/м ²
5	500	3,16	0,042	0,15	1,6
30	285	1,21	0,022	0,20	2,0
7	285	0,74	0,014	0,19	2,0
10	50	0,68	0,065	0,21	2,2

сти одного и того же силикагеля из содержания углерода и ИК спектров.

Наибольшее количество привитых групп на поверхности силикагеля получается при ее модифицировании диметилдихлорсиланом, а наименьшее — реагентом, содержащим две фенильные группы (дифенилди-хлорсиланом). Из табл. 5.3 видно также, что средняя площадь, приходящаяся на группу $\text{>Si}(\text{CH}_3)_2$, наимень-

шая ($\sim 0,39$ нм²), в то время как для группы $\text{>Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ эта площадь наибольшая ($\sim 0,81$ нм²).

Из модели однородного плотного слоя привитых триметилсилильных групп, приведенной на схеме (5.15), с учетом вандерваальсовых размеров этих групп, следует, что для такого слоя $\omega_{\text{Si}(\text{CH}_3)_2} \approx 0,40$ нм². Так как размеры триметилсилильной и диметилсилильной групп отличаются не очень сильно, из табл. 5.3 можно сделать заключение, что поверхность силикагеля, модифицированная диметилдихлорсиланом, практически полностью покрыта группами $\text{>Si}(\text{CH}_3)_2$ ($\omega = 0,39$ нм²). На свободную силанольную группу слабо дегидроксилированной поверхности кремнезема (откачанного при 200°C) в среднем приходится площадь, равная около 0,33 нм². Следовательно, можно считать, что почти все свободные гидроксильные группы подготовленной так поверхности силикагеля вступили в реакцию с этим модификатором. Силанольные группы, ассоциированные внутримолекулярными водородными связями, оставшиеся на поверхности после ее модифицирования, находятся под привитым слоем [см. схему (5.15)]. Как уже указывалось (см. рис. 5.1), эти силанольные группы могут взаимодействовать лишь с малыми по размерам молекулами, в частности, с молекулами воды.

Из табл. 5.3 видно также, что площадь, занимаемая привитой группой $\text{>Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, в два раза больше площади, занимаемой группой $\text{>Si}(\text{CH}_3)_2$. Однако число атомов углерода на поверхности силикагеля в первом случае в 6 раз больше, чем во втором.

Таблица 5.3. Характеристика состава модифицирующих слоев на силикагеле с удельной поверхностью 285 м²/г, полученных реакциями с различными замещенными дихлорсиланами

(С — содержание углерода, %; n — общее число атомов углерода в привитой группе; а — среднее содержание этих групп в 1 г адсорбента; α — средняя поверхностная концентрация; ω — средняя площадь, занимаемая на поверхности одной привитой группой)

Привитая группа	С	n	а, ммоль г	α, мкмоль м ²	ω, нм ²
	7,59	12	0,527	2,04	0,81
	8,32	9	0,770	3,04	0,55
	6,47	7	0,770	2,96	0,56
	3,51	3	0,975	3,66	0,45
	2,70	2	1,125	4,21	0,39

Поэтому силикагель, модифицированный метилфенилдихлорсиланом, адсорбирует органические молекулы хуже, чем силикагель, модифицированный дифенилдихлорсиланом, но лучше, чем силикагель, к поверхности которого привиты только метильные группы.

В спектрах силикагеля (рис. 5.8), модифицированного дифенилдихлорсиланом (2) и октадецилтрихлорсиланом (3), появляются

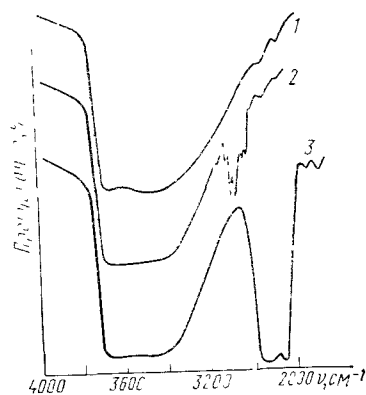


Рис 5.8 ИК спектры немодифицированного силикагеля (1) и того же силикагеля после модифицирования дифенилдихлорсиланом (2) и октадецилтрихлорсиланом (3). (Перед съёмкой спектров образцы были промыты и откачаны при 200°C)

полосы поглощения, вызываемые валентными колебаниями СН в группах С₆Н₅ (области от 3200 до 3000 см⁻¹) и, соответственно, в группах СН₃ и СН₂ (области от 3000 до 2800 см⁻¹).

В слое привитых углеводородных цепей у модифицированных так силикагелей происходят конформационные изменения. Как уже

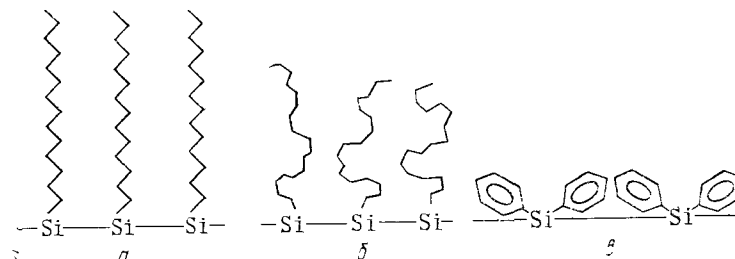


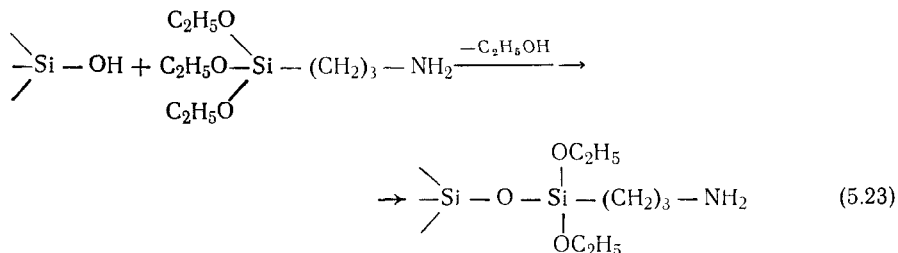
Рис. 5.9. Схема возможного расположения привитых к поверхности кремнезема *n*-алкильных и фенильных групп при соприкосновении с разными жидкостями: углеводородом (а), смесью спирта и воды (б) и любой из этих жидкостей (в)

было отмечено, эти изменения очень существенны при соприкосновении с жидкими средами и зависят от природы последних, что весьма важно в жидкостной хроматографии (см. лекцию 17). Структура привитых длинных алкильных цепей, в отличие от жестких фенильных групп, зависит от полярности жидкости. В углеводородных средах эти цепи образуют так называемые «молекулярные щетки» (рис. 5.9, а). Однако при увеличении полярности жидкости конформационные изменения длинных алкильных цепей изменяют структуру и толщину привитого слоя таких цепей (рис. 5.9, б). В отличие от этого привитые к поверхности жесткие фенильные группы, обеспечивающие достаточно высокое содержание углеродных атомов в модифицирующем слое (см. табл. 5.3), способны только к заторможенному вращению вокруг связей с атомами кремния. Поэтому независимо от природы соприкасающейся жидкости толщина модифицирующего слоя не изменяется (рис. 5.9, в).

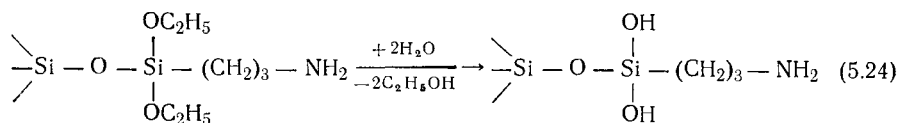
5.5. Модифицирование поверхности кремнезема прививкой органических групп, содержащих концевые реакционноспособные звенья

Для многих применений важно привить различные органические группы, способные к дальнейшим реакциям. Среди таких групп рассмотрим группы с концевыми двойными связями (алкенильные группы) и с концевой аминогруппой. Привитые алкенильные группы можно использовать в последующих реакциях, в частности, в реакциях сополимеризации с различными мономерами, а аминные группы — в реакциях, например, с диальдегидами, применяемыми для иммобилизации ферментов.

Для иммобилизации ферментов широко используют макропористые неорганические адсорбенты-носители, в частности, кремнеземные, поверхность которых предварительно обрабатывают обычно γ -аминопропилтриэтоксисилом (γ -АПТЭС). В результате модифицирования этим реагентом поверхность кремнезема становится гидрофильной и приобретает основной характер. Для получения аминированных кремнеземных адсорбентов и носителей по этой реакции модифицирование проводят обычно в растворах — в толуоле или в воде. Реакцию модифицирования кремнезема γ -аминопропилтриэтоксисилом в безводном органическом растворителе (без добавления катализатора, поскольку имеются аминогруппы) можно представить следующей схемой:



Здесь еще в большей степени, чем при реакции с триметилхлорсиланом (5.18), должны сказываться стерические затруднения. Поэтому образующиеся по этой реакции на поверхности кремнезема соединения содержат значительное количество способных к гидролизу этоксигрупп, не прореагировавших с силанольными группами. Реакция последующего гидролиза боковых этоксигрупп идет по схеме:



Подтверждением схем (5.23) и (5.24) являются результаты одновременного исследования методами ИК спектроскопии и гравиметрии модифицирования поверхности одного и того же образца кремнезема паром γ -АПТЭС. Из рис. 5.10 видно, что в спектре исходного кремнезема (1) наблюдаются полосы поглощения поверхностных свободных (3750 см^{-1}), а также ассоциированных и внутримолекулярных (3650 см^{-1}) силанольных групп (см. лекцию 3). Изменение спектра кремнезема при выдерживании его в паре γ -АПТЭС (2) обусловлено химической реакцией между свободными силанольными группами кремнезема и этоксильными группами молекул γ -АПТЭС. При этом полоса 3750 см^{-1} исчезает из спектра, а появляются полосы 3380 и 3320 см^{-1} антисимметричного и симметричного колебаний групп NH_2 и полосы 2980 , 2940 , 2903 и 2880 см^{-1} колебаний $\text{C}-\text{H}$ в группах CH_2 и CH_3 этоксильных групп (2980 , 2940 и 2903 см^{-1}) и групп CH_2 *n*-пропильной цепи

(2940 и 2880 см^{-1}) молекул γ -АПТЭС, химически привитых к поверхности. Из спектров видно, что в химическую реакцию вступают все свободные силанольные группы, оставшиеся на поверхности после откачки при 560°C . Концентрация хемосорбированных моле-

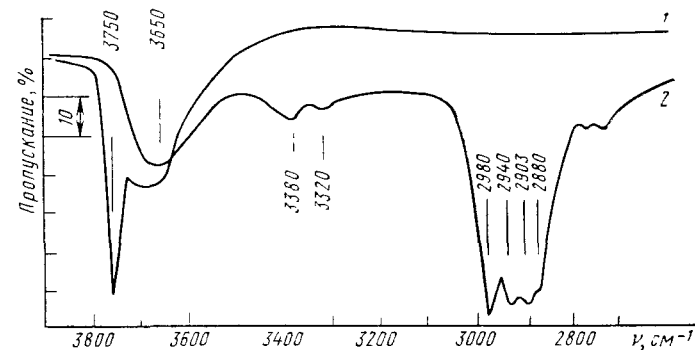


Рис. 5.10. ИК спектры кремнезема:

1 — откачанного при 560°C в течение 4 ч; 2 — после модифицирования его поверхности при 25°C насыщенным паром γ -АПТЭС в течение 40 ч

кул γ -АПТЭС, определенная гравиметрическим методом (по изменению массы образца), составляет $2,6 \text{ мкмоль/м}^2$. Эта величина соответствует концентрации свободных гидроксильных групп на поверхности исследованного исходного образца и свидетельствует о прохождении химической реакции по схеме (5.23).

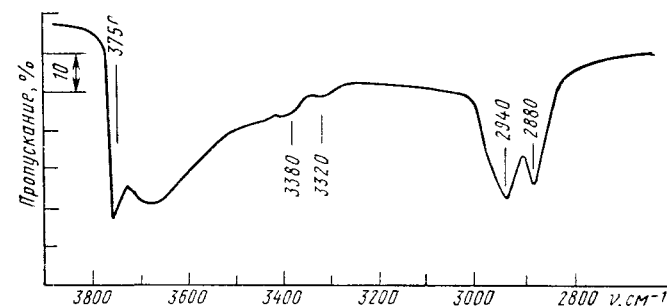


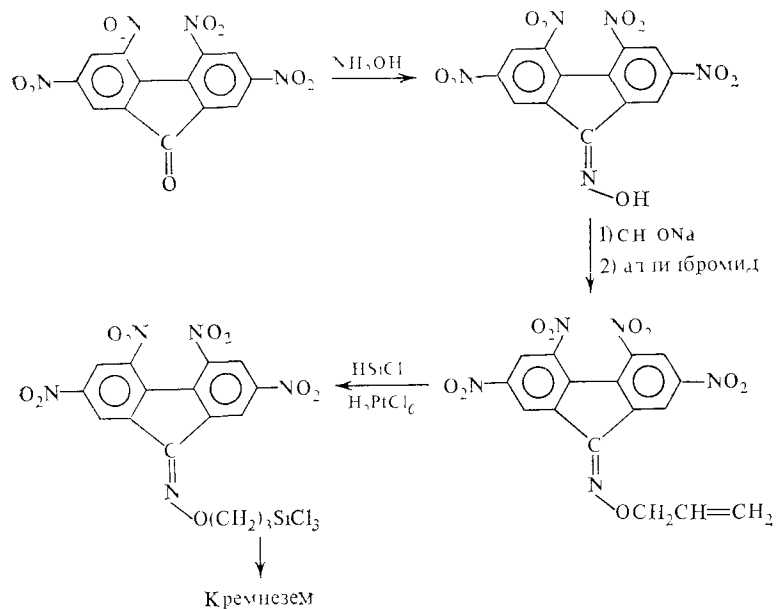
Рис. 5.11. ИК спектр кремнезема, модифицированного γ -АПТЭС, после его гидролиза насыщенным паром воды при 25°C в течение 40 ч и последующей откачки образца при 250°C в течение 2 ч

Оставшиеся после реакции по схеме (5.23) этоксильные группы гидролитически неустойчивы. На рис. 5.11 приведен ИК спектр модифицированного γ -АПТЭС кремнезема после его обработки паром воды при 25°C и последующей откачки при 250°C . В результате гидролиза в спектре появляются полосы поглощения гидро-

кислых групп, а полосы поглощения этоксилильных групп исчезают. В области колебаний C—H при этом наблюдаются только полосы поглощения 2940 и 2880 см⁻¹ метиленовых групп пропильной цепи поверхностных соединений. Наблюдаемые при гидролизе модифицированного реакцией с γ -АПТЭС кремнезема спектральные изменения свидетельствуют о прохождении реакции по схеме (5.24).

На реакцию модифицирования пористых кремнеземных носителей водными растворами γ -АПТЭС влияют температура и длительность обработки. При переходе из кислой в щелочную область в модифицированных образцах резко увеличивается содержание групп NH₂. Из водного раствора γ -АПТЭС модифицирование протекает наиболее полно при pH ~ 10,5. Повышение температуры до 75°C лишь незначительно увеличивает поверхностную концентрацию привитых аминогрупп.

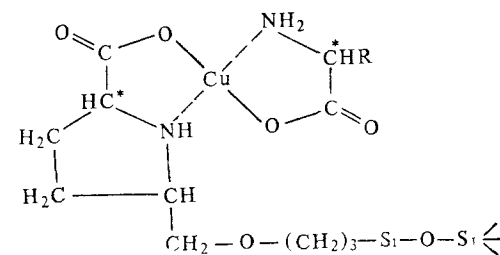
Электроноакцепторные свойства придает поверхности иммобилизация на ней нитросоединений. В лекции 4 приведен пример адсорбционного модифицирования поверхности карбопака С 2, 4, 5, 7-тетранитрофлуореноном [см. схему (4.1)]. Можно осуществить химическую прививку этого соединения к поверхности кремнезема. Ниже показана цепь реакций с 2, 4, 5, 7-тетранитрофлуореноном — превращение его в оксим, далее присоединение аллильной группы и ее реакция с HSiCl₃, которые дают соответствующий замещенный трихлорсилан, реагирующий с силанольными группами поверхности:



(5.25)

Прочная химическая связь этого соединения с поверхностью адсорбента-носителя позволяет использовать такой электроноакцепторный адсорбент в жидкостной хроматографии.

Для разделения энантиомеров (оптических изомеров) применяют лигандообменную хроматографию. Так, рацемические α -аминокислоты были успешно разделены на оптически активные антиподы хроматографией на хиральном адсорбенте с химически привитыми группировками *L*-пролина в присутствии ионов меди. Структура комплекса, образуемого иммобилизованным лигандом (*L*-пролином), комплексообразующим ионом металла и подвижным лигандом (*L*- и *D*-аминокислоты с различными R) в данной системе может быть представлена следующим образом:



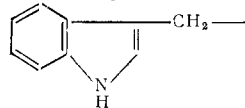
(5.26)

Энергия сорбции *D*-аминокислот несколько превышает энергию сорбции их *L*-антиподов. Это позволяет полностью разделить энантиомеры большинства аминокислот на соответствующих хиральных адсорбентах.

Для получения хирального адсорбента можно воспользоваться не только описанной выше химической, но и сорбционной иммобилизацией соответствующего лиганда. Для усиления сорбции в этом случае надо, с одной стороны, ввести в лиганд достаточно длинную *n*-алкильную цепь (например, использовать *N*-алкилзамещенную *L*-аминокислоту), а с другой стороны, использовать силикагель с химически привитыми к его поверхности также длинными *n*-алкильными цепями, например по рассмотренной схеме (5.10) реакции силанольных групп поверхности кремнезема с монохлордиметил-*n*-октадецилсиланом. В результате конформационной подвижности *n*-алкильные цепи лиганда проникают в слой *n*-алкильных же подвижных цепей, привитых к поверхности кремнезема, и достаточно прочно удерживают лиганд. Комплексообразующие ионы меди в этом случае должны находиться в элюенте и образовывать комплексы с одной стороны с иммобилизованными лигандами и, с другой стороны, с лигандами, содержащимися во вводимой смеси. Так, например, силикагель с химически привитыми *n*-алкильными цепями сорбирует *N*-гептил-*L*-гидроксипролин (С₇-*L*-Нур). На рис. 5.12 приведена схема полученного так хирального лигандообмен-

ника. На рис. 5.13 показана хроматограмма шести рацематов α -аминокислот.

Рис. 5.12. Структура сорбционного комплекса, образуемого стационарным лигандом N-C₇-L-гидроксипропином, катионом меди Cu²⁺ и D- или L-аминокислотой Y фиксируемой на хиральном сорбенте аминокислоты R обозначает боковой радикал, например H для глицина, CH₃ для аланина,



для гриптофана и т. д. (В. А. Даванков и др., 1980)

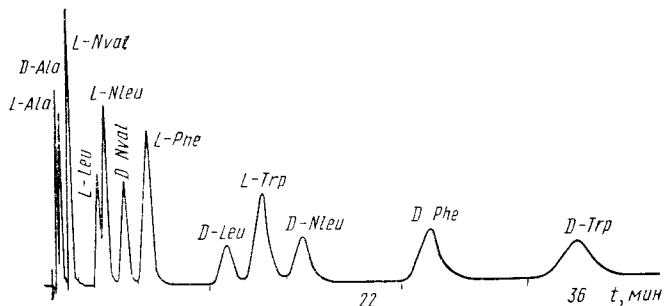
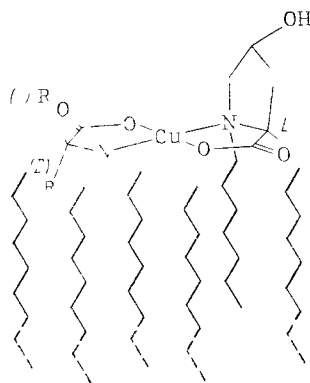
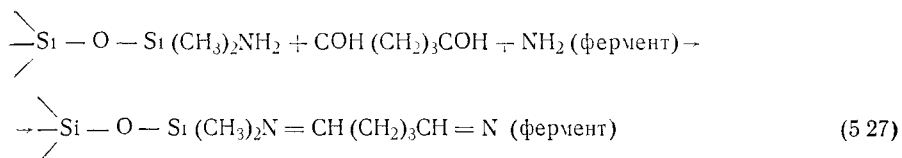


Рис. 5.13 Хроматограмма рацематов α -аминокислот, полученная при 293 К на колонне, заполненной силикагелем с привитыми октадецильными группами, сорбирующими N-гептил- L-гидроксипролин, элюент — смесь метанола с водой (15/85 по объему) с добавлением 10⁻⁴ моль/л Cu(CH₃COO)₂ при pH 5,0. (В. А. Даванков и др., 1980)

5.6. Химическое модифицирование поверхности макропористого кремнезема для иммобилизации ферментов

При иммобилизации ферментов в макропористых кремнеземах (размеры пор должны значительно превышать размеры фермента) надо обеспечить, во-первых, химическую связь с поверхностью кремнезема и, во-вторых, достаточную подвижность фермента в среде, чтобы обеспечить доступ субстрата к каталитически активному центру фермента. Поэтому прививка фермента к поверхности должна быть произведена через достаточно длинную конформационно подвижную цепь. Для соединения такой цепи с ферментом можно использовать аминокислоты полипептидных цепей белка. Поэтому к поверхности кремнезема следует привить модификатор, также содержащий концевые аминокислоты, а затем аминокислоты модификатора поверхности и фермента сшить друг с другом. Для

этого удобно воспользоваться диальдегидом, например глутаровым альдегидом HCO(CH₂)₃COH. Для модифицирования поверхности часто используются рассмотренной в разделе 5.5 реакцией с γ -аминопропилтриэтоксисиланом (5.23). Ниже приведен пример прививки белка через его фрагмент с образованием шиффовых оснований:



В дальнейшем шиффовы основания могут быть восстановлены. Возможность внутреннего вращения в звеньях сшивки обеспечивает доступность реакционно-активной части фермента по отношению к субстрату, на который данный фермент воздействует в высокоизбирательных реакциях биокатализа или в упомянутой в разделе 5.1 биоспецифической (аффинной) хроматографии ферментов.

5.7. Исследования химии поверхности методами зондирующего воздействия и спектроскопии вторичной эмиссии

В разделе 5.4 указывалось на важность сочетания разных методов исследования поверхностных соединений. Количественное определение углерода и других элементов в модифицирующих поверхности соединений производится элементным анализом, а ИК спектры помогают установить, какие именно группы и в каком количестве содержатся в поверхностном соединении. Содержание элементов в поверхностных соединениях можно определить с помощью зондирующего воздействия различных пучков на поверхность твердого тела, служащего рассеивающей мишенью для такого воздействия. Для зондирования используются направленные пучки фотонов, электронов, ионов или атомов, вызывающие эмиссию вторичных частиц (также фотонов, электронов, ионов или атомов), изучение которой и позволяет судить о свойствах мишени. Помимо элементного анализа, с помощью зондирующего воздействия на поверхность в благоприятных случаях можно получить сведения о структуре поверхности и адсорбции на ней. В табл. 5.4 представлены некоторые из этих методов. Перечисленные в таблице методы анализа поверхности, за исключением рентгеновской эмиссионной спектроскопии, позволяют исследовать поверхностные слои на глубину менее 10 нм. В этих методах зондирование поверхности и анализ рассеиваемых или эмиттируемых частиц проводится в очень высоком вакууме. Для дополнительной очистки поверхность часто подвергается предварительной бомбардировке частицами высокой энергии, обычно аргоновой бомбардировке. С этим связаны ограничения в применении некоторых из этих методов для исследования поверхности недостаточно стойких адсорбентов. Преимуществом этих методов является возможность локального исследования не-

Т а б л и ц а 5.4. Методы анализа поверхностных соединений на основе зондирующего воздействия

Эмиттируемые частицы	Возбуждение		
	$h\nu$	e	Ионы
$h\nu$	Рентгеновская эмиссионная спектроскопия	Рентгеновский микроанализ	Спектроскопия фотонов при ионном возбуждении
e	Электронная спектроскопия для химического анализа (ЭСХА) Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия в вакуумной ультрафиолетовой области Оже-спектроскопия при возбуждении фотонами	Электронная Оже-спектроскопия Ионизационная спектроскопия Дифракция электронов низкой энергии	Ионно-нейтрализионная спектроскопия
Ионы, атомы			Масс-спектрометрия вторичных ионов и атомов. Спектрометрия медленных ионов

больших по площади поверхностей, например определенных граней монокристаллов.

Методы вторично-ионной масс-спектрометрии, атомного зонда в полевом ионном микроскопе и полевой ионной масс-спектрометрии разрушают поверхность. Методы же электронной Оже-спектроскопии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, дифракции электронов низкой энергии и рассеяния медленных ионов не разрушают поверхность. При исследовании адсорбентов часто желательно применение методов, минимально возмущающих поверхность, а при использовании методов, требующих распыления вещества поверхности, необходимо обращать особое внимание на то, чтобы исследуемая поверхность не оказалась разрушенной, прежде чем будут получены этими методами сведения о ее состоянии и диффузии к ней атомов из глубины твердого тела.

Методы зондирующего воздействия обычно применяются для изучения поверхностей металлов. Здесь получены наиболее достоверные качественные и в значительной степени количественные результаты. При применении этих методов к химически и термически нестойким и изменчивым в сверхвысоком вакууме поверхностям возникают большие трудности как в проведении опытов, так и в интерпретации результатов. Тем не менее метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии был применен для исследования некоторых из рассмотренных в этой лекции модифицирующих слоев. В частности, использовалось возбуждение образца излучением $K\alpha$ алюминия ($h\nu = 1486$ эВ) и изучалась эмиссия электронов. Полученный фотоэлектронный спектр состоит из ряда дискретных

пиков на непрерывном фоне неупруго рассеянных фотоэлектронов. Около 70% интенсивности дает слой глубиной в $\sim 2,5$ нм. На рис. 5.14 представлен фотоэлектронный спектр силикагеля, модифицированного прививкой по реакции (5.27) углеводородных цепей, содержащих концевые аминогруппы. Содержание азота было оценено в $\sim 0,5$ атомов (соответственно групп NH_2 γ -АПТЭС) на 1 нм^2 . Однако эта величина приблизительно вдвое превышает полученную химическим анализом элементов С, Н и N. Есть указания на возможность различать атомы модифицирующих поверхность соединений по их окружению. Такие задачи должны решаться комплексно с применением других химических и спектральных методов и прежде всего с методом ИК спектроскопии высокого разрешения. Следует, однако, отметить, что метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии позволил об-

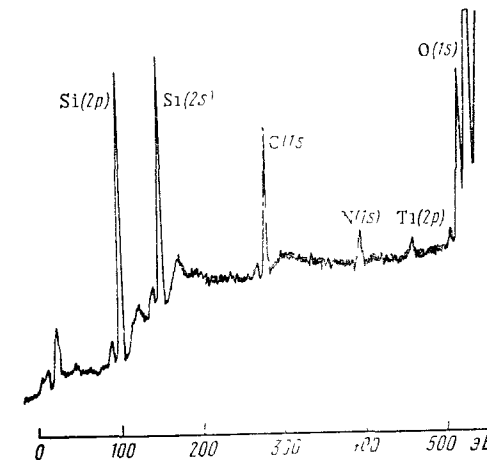


Рис. 5.14. Рентгеновский фотоэлектронный спектр силикагеля с химически привитым модифицирующим слоем, содержащим концевые аминогруппы (сферисорб-5-амино)

наружить в исследованном химически модифицированном силикагеле примесь титана, пик которого отчетливо виден на рис. 5.14. В некоторых других промышленных образцах адсорбентов этим методом была обнаружена примесь натрия. Эти примеси не могут быть найдены обычным С, Н, N-анализом. В конце лекции 3 было показано, какое сильное влияние могут оказать некоторые неорганические примеси на адсорбционные свойства, особенно при малых заполнениях поверхности, реализуемых в хроматографии.

Для изучения адсорбции сильно рассеивающих электроны атомов ксенона была с успехом применена Оже-спектроскопия.

ЛЕКЦИЯ 6. ОРГАНИЧЕСКИЕ ПОРИСТЫЕ АДсорБЕНТЫ

Органические пористые углеводородные сополимеры и пористые сополимеры с полярными функциональными группами. Объем и размеры пор, термостойкость. Адсорбция и хроматография паров воды и органических веществ на пористых полимерах с разными функциональными группами. Оптимизация пористости и химии поверхности полимерных адсорбентов для конкретных применений. Сравнение с неорганическими адсорбентами

Рекомендуемая литература: [4, 39, 40].

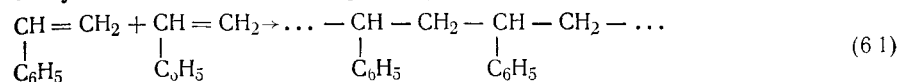
6.1. Получение органических пористых полимеров

Набухающие полимеры и пористые полимеры с жестким скелетом. Давно известны многие органические набухающие сорбенты — природные, например крахмал и целлюлоза, и синтетические. Среди последних широко применение в аналитической практике для препаративного выделения различных ионов и устранения жесткости воды приобрели набухающие в водных растворах полимеры, содержащие функциональные группы, способные к ионному обмену — иониты. В сухом состоянии такие полимеры практически не имеют пор. Если эти полимерные сорбенты содержат полярные функциональные группы, например гидроксильные (целлюлоза, крахмал), amino- (многие аниониты) и сульфогруппы (катиониты), то они сорбируют пары таких полярных веществ, как спирты и особенно вода. Эта сорбция сопровождается набуханием полимера, что проявляется как в увеличении его объема, так и в обширном сорбционном гистерезисе. В отличие от капиллярно-конденсационного гистерезиса в адсорбентах с жестким скелетом, начинающегося при достаточно высоких относительных давлениях пара после обратимой начальной части изотермы адсорбции (см. рис. 3.4, 3.5 и 5.2), сорбционный гистерезис в органических набухающих сорбентах простирается вплоть до относительного давления пара $p/p_0 = 0$.

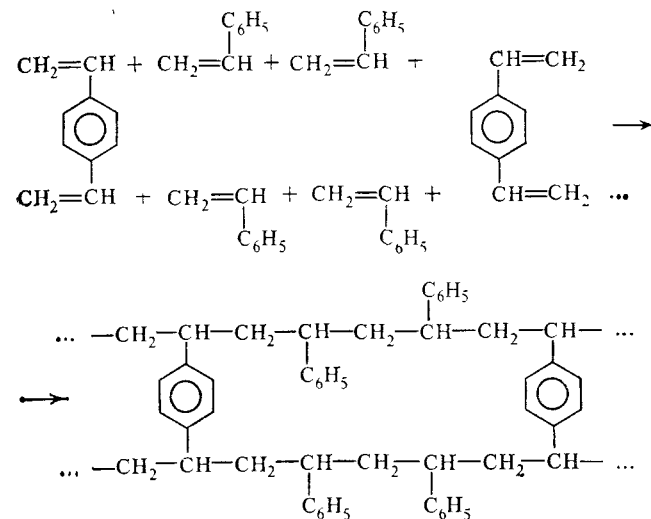
Органические полимеры, не имеющие пористости и внутренней поверхности, доступной для адсорбции из газовой фазы, нельзя использовать для поглощения вредных газов и в газовой хроматографии. Чтобы устранить эти недостатки, были созданы органические пористые адсорбенты с более жестким скелетом и достаточно крупными порами, в которые могут проникать молекулы из газовой фазы. Жесткость сополимера весьма существенна, так как позволяет органическому адсорбенту сохранять пористость в широком интервале температур и снижает растворение в нем молекул, родственных по химической природе звеньям, образующим скелет этих адсорбентов. Для придания жесткости используют реакции сополимеризации со сшивающим мономером. Чтобы увеличить объем и размеры пор, реакцию сополимеризации проводят в присутствии инертного растворителя (порообразователя), растворяющего мономеры, но не растворяющего сополимер. Регулируя количество сшивающего мономера и инертного растворителя, можно получать различные по жесткости и пористости адсорбенты с близкой к силикагелю глобулярной структурой скелета (см. рис. 3.3). Поры в этом случае представляют собой зазоры между глобулами. Эти первичные глобулы химически соединяются друг с другом во вторичные частицы — пористые зерна. При эмульсионной полимеризации получают сферические зерна. Удельная поверхность пористых сополимеров этого типа порядка $1-10^2$ м²/г. При избытке сшивающего мономера последний сам образует полимер, ухудшающий свойства пористого сополимера.

Неполярные пористые полимеры. Сополимеры стирола с дивинилбензолом. Для получения неполярных органических пористых

адсорбентов часто используют реакцию стирола (СТ) — мономера, образующего линейные полимерные цепи, с дивинилбензолом (ДВБ), сшивающим эти цепи. При полимеризации самого стирола получаются цепи полистирола (ПС):



При сополимеризации стирола с дивинилбензолом в растущие полистирольные цепи в процессе полимеризации входят, наряду со стирольными, винильные группы дивинилбензола, которые сшивают эти цепи по следующей схеме:



(6.2)

Использование различных соотношений между СТ, ДВБ и инертными растворителями этих мономеров (например, алканами и изоалканами C_7-C_{10}) позволяет регулировать пористость получаемого сополимера.

Наличие в пористых сополимерах СТ с ДВБ бензольных колец, в отличие от сополимеров, содержащих только насыщенные углеводородные группы, должно было бы сделать их слабо специфическими. Однако из-за обилия метиленовых и концевых метильных групп сополимеры СТ с ДВБ практически неспецифичны. Поэтому эти пористые сополимеры удобно использовать в газовой хроматографии для определения примесей полярных низкомолекулярных веществ. На рис. 6.1 представлены хроматограммы на колонне, заполненной пористым сополимером СТ с ДВБ (хромосорб 102), аммиака и воды, а также определения примеси воды в этаноле и бензоле. Поскольку этанол и особенно бензол сильно адсорбиру-

ются на этом сополимере, пик примеси воды выходит раньше пика основного вещества (этанола, бензола).

Органические пористые полимеры с полярными функциональными группами. Специфичность органических пористых полимеров по отношению к полярным молекулам адсорбатов резко возрастает

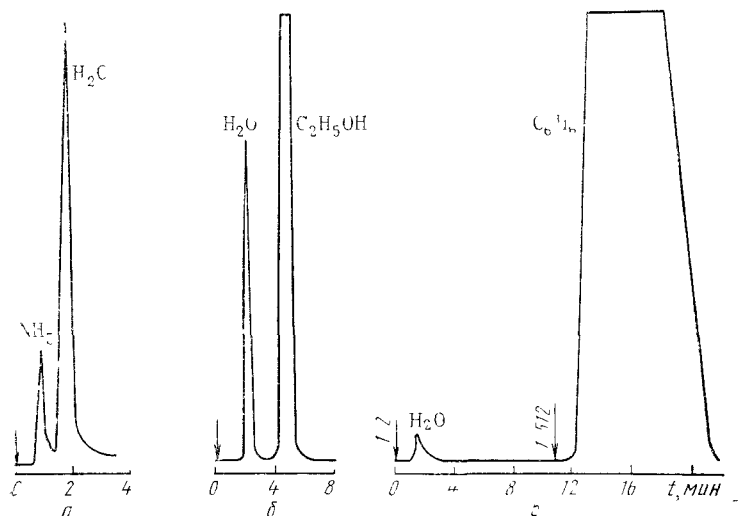
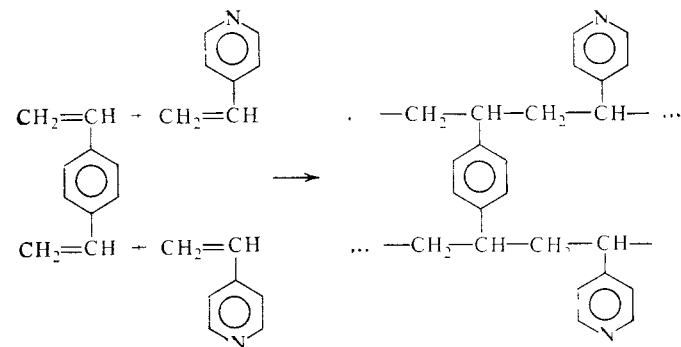


Рис. 6.1. Хроматограммы, полученные на колонне, заполненной пористым сополимером стирола с дивинилбензолом:

a — разделение аммиака и воды (60°C), *б* — определение примеси воды в этаноле (120°C), *в* — определение примеси воды в бензоле (150°C)

ет при введении в полимеры полярных функциональных групп. На рис. 6.2 сопоставлены хроматограммы содержащих пар воды смесей легких углеводородов и некоторых других газов, полученные на колоннах, заполненных органическими пористыми полимерами: чисто углеводородным (хромосорб 102) и содержащим полярные функциональные группы CN (хромосорб 104). В первом случае вода выходит из колонны перед пропаном, а во втором — только после *n*-пентана.

Изменяя природу и содержание полярных функциональных групп, можно в широких пределах изменять селективность пористых органических сополимеров по отношению к полярным молекулам. Для этого существует два пути. Один из них состоит в том, что в саму реакцию сополимеризации вводят мономеры, уже содержащие активные функциональные группы. Так, например, в реакцию (6.2) вместо стирола вводят винилпиридин или его производные:



(6.3)

Азот пиридинового кольца придает такому сополимеру электронодонорные и протонакцепторные свойства, в условиях газовой хроматографии приводящие к специфической адсорбции соответствующих полярных молекул. Пористость таких сополимеров регулируется так же, как пористость сополимеров стирола с дивинилбензолом.

Второй путь получения пористых полимерных адсорбентов с полярными функциональными группами состоит в химическом модифицировании поверхности уже готовых пористых полимеров, подобно тому, как это делается при органохимическом модифицировании неорганических пористых полимеров (см. лекцию 5). Сюда относится прививка к углеводородному остову сополимера таких полярных функциональных групп, как OH, CN, NH₂ и др. Примером химического модифицирования поверхности пористого сополимера СТ с ДВБ является получение на его основе пористого анионита. Чтобы к уже сформированному макропористому остову этого сополимера привить аминогруппы, обычно проводят предварительно реакцию хлорметилирования более свободных (сти-

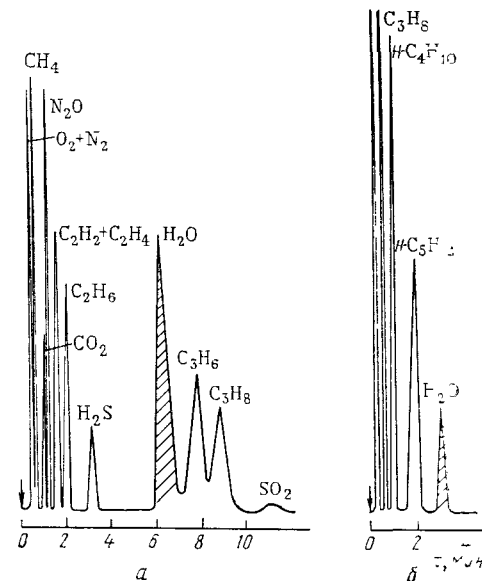
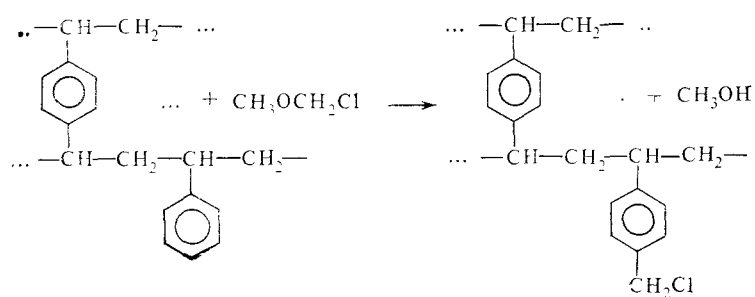


Рис. 6.2 Хроматограммы газовых смесей, содержащих пар воды, на колоннах, заполненных хромосорбам — пористыми сополимерами стирола с дивинилбензолом

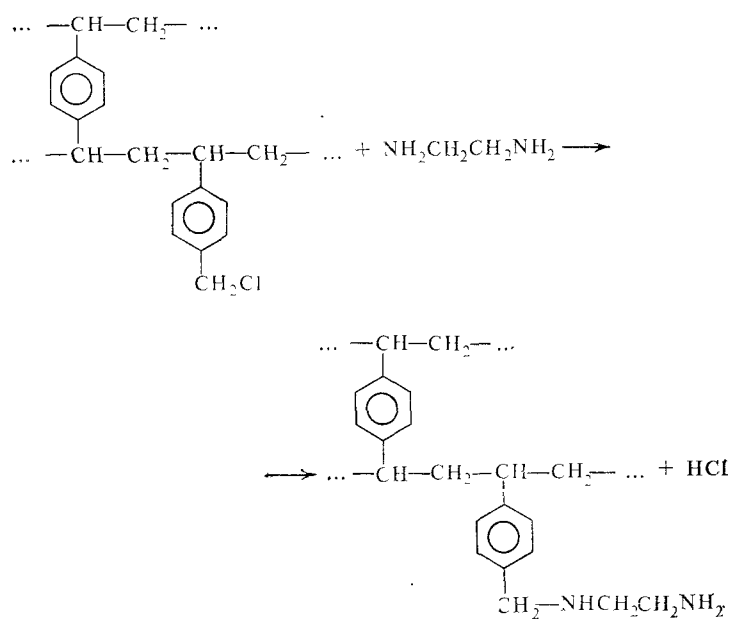
a — хромосорб 102, не содержащий полярных групп (57°C), *б* — хромосорб 104, содержащий полярные функциональные группы CN (130°C)

рольных) бензольных колец монохлордиметилловым эфиром (в присутствии хлоридов металлов):



(6.4)

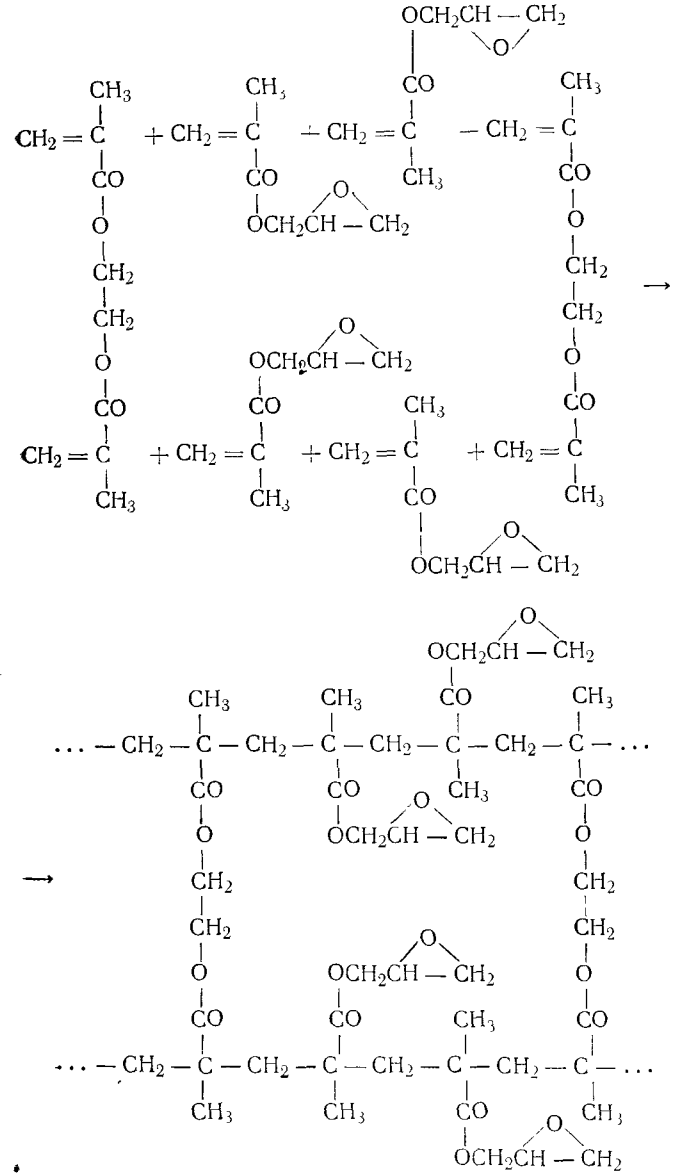
На модифицированный так пористый сополимер действуют далее аминирующими средствами, например аммиаком, этилендиамином, диэтилентриамином, этаноламином и др. Эти реагенты взаимодействуют с хлорметильными группами сополимера по схеме:



(6.5)

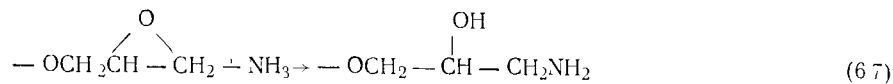
Таким же путем при реакции хлорметильных групп с этаноламином $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ получают привитые группы $-\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$. Аминированные сополимеры являются аннионитами, т. е. в водных растворах они представляют собой ионогенные основания, способные к обмену аннионов.

Пористые сополимеры на метакрилатной основе. При сополимеризации 2,3-эпоксипропилметакрилата с этилендиметакрилатом в присутствии инертных растворителей и осадителя идет образование пористого сополимера по схеме:

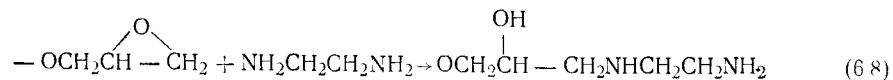


(6.6)

Химическое модифицирование таких метакрилатных сополимеров может быть проведено по эпоксигруппам. Аминогруппу можно ввести реакцией с аммиаком:



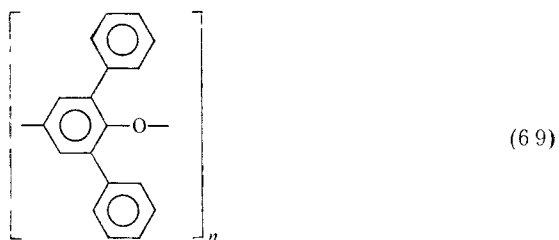
или с аминами, например с этилендиамином:



Во всех этих случаях концевые аминогруппы обеспечивают адсорбцию кислых газов, придают сополимеру свойства анионита и могут быть использованы для пришивки ферментов через глутаровый альдегид, как показано на схеме (5.27).

Метакрилатные сополимеры имеют, подобно силикагелю, внутреннюю глобулярную структуру сферических зерен. В отличие от сополимеров стирола с ДВБ или сополимеров винилпиридина с ДВБ, метакрилатные сополимеры не содержат бензольных ядер, что важно для некоторых их применений в биохимии. В результате наличия гидроксильных и кетонных групп, а также эфирного кислорода эти сополимеры сильнее адсорбируют воду, чем сополимеры с чисто углеводородным скелетом, как, например, сополимеры СТ с ДВБ, даже содержащие на поверхности пор аминогруппы (см. рис. 6.5).

Пористые полимеры с повышенной термостойкостью. Кроме уже описанных пористых полимеров, применяемых до температур $\sim 200\text{--}250^\circ\text{C}$, в газовой хроматографии используются более термостойкие пористые полимеры, в частности полиакрилонитрилы, полиарилаты, пористые полифенилсилоксаны, полипиромеллитимиды, а также поли(пара-2,6-дифенилфениленоксид):



Этот полимер получается полимеризацией в пара-положении 2,6-дифенилфенола и имеет фирменное название Тепак ГС. Он обладает молекулярной массой до 10^6 . Довольно высокая термостойкость этого полимера (до $300\text{--}400^\circ\text{C}$) позволяет производить разделение на заполненных им колоннах не только молекул но и олигомеров. Например, олигомеры этиленгликоля, содержащие от 5 до 12 звеньев $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$, разделяются полностью при программировании температуры колонны от 125 до 375°C .

Следует, однако, иметь в виду, что в отличие от многих неорганических адсорбентов органические пористые полимеры постепенно подвергаются деструкции, выделяя летучие соединения (см. рис.

1.11). Эта деструкция усиливается с ростом температуры, что мешает использовать максимальную чувствительность детекторов в аналитических колоннах. Это же вызывает затруднения при использовании пористых органических адсорбентов для накопления примесей перед их газохроматографическим анализом, так как при термодесорбции примесей после их накопления в концентраторе в аналитическую колонну попадают продукты термодеструкции полимерного адсорбента-накопителя.

6.2. Регулирование размеров пор пористых полимеров

Изучение распределения объема пор по размерам. Применению метода капиллярной конденсации пара для изучения структуры пор органических адсорбентов обычно препятствует их набухание. Чтобы избежать набухания, следует применять адсорбаты, межмолекулярные взаимодействия которых с матрицей полимера слабые. Сравнение изотерм сорбции и десорбции на пористых полимерах адсорбатов разной природы (рис. 6.3) показало, что в паре перфтор-*n*-октана, в отличие от метанола, набухания полимеров не происходит. Изотерма адсорбции этого пара в начальной области полностью обратима. При более высоких относительных давлениях пара p/p_0 наблюдается четкий капиллярно-конденсационный гистерезис, как в случае неорганических адсорбентов с жестким скелетом (см. рис. 3.2 и 4.9).

На рис. 6.4. приведены изотермы адсорбции и десорбции пара $n\text{-C}_8\text{F}_{18}$ на модифицированных реакциями (6.5) сополимерах СТ с ДВБ, содержащих различные количества ДВБ,— анионитах АН-221.

Рассчитанные из десорбционных ветвей этих изотерм кривые распределения объемов пор по размерам показывают, что с ростом количества ДВБ растет объем и размер пор этих анионитов.

Выбор оптимальной пористости полимерных адсорбентов для применений в хроматографии. Амнированные макропористые сополимеры СТ с ДВБ могут с успехом применяться для адсорбции газов кислого характера, например CO_2 и SO_2 . Адсорбция CO_2 и SO_2 , помимо химии поверхности (см. ниже 6.3), зависит от пористости полимеров. Это видно из рис. 6.5, на котором приведены результаты фронтальной хроматографии, т. е. выходные кривые CO_2 , выражающие рост концентрации CO_2 за находящимся в ко-

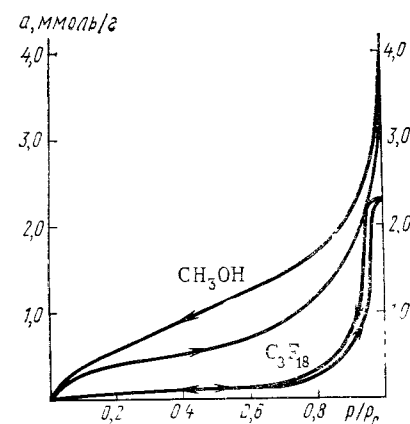


Рис. 6.3. Изотермы сорбции паров метанола и перфтор-*n*-октана на анионите АН-221 (пористый сополимер СТ и ДВБ с привитыми группами $-\text{NHCH}_2\text{CH}_2-\text{NH}_2$) при 25°C

лонне слоем анионитов типа АН-221. Эти аниониты представляют собой модифицированные этилендиамином сополимеры СТ с ДВБ (растворитель этих мономеров — бензин) с различным содержанием ДВБ. Отрезки ab_1 , ab_2 , ab_3 , ab_4 и ab_5 на оси абсцисс соответствуют времени, прошедшему от начала пропускания смеси газов

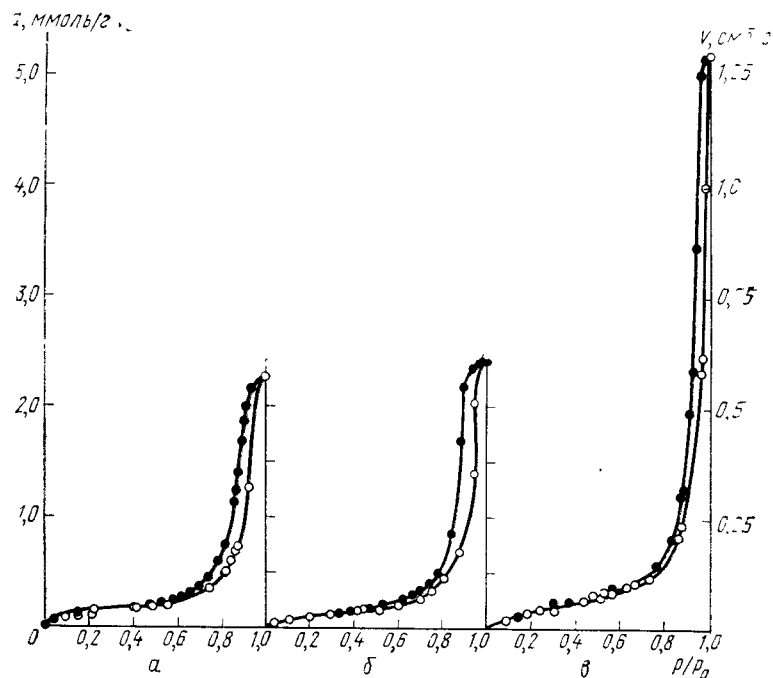


Рис. 6.4. Изотермы адсорбции пара перфтор-*n*-октана при 25°C на макропористых анионитах АН-221 (растворитель бензин БР-1) с разным количеством ДВБ в матрице: 12 (а), 20 (б) и 30% (в)

через колонну до появления CO_2 , фиксируемого детектором у выхода из заполненных соответствующим анионитом колонн (до «проскока» CO_2). Больше всего поглощает CO_2 анионит, полученный со сравнительно небольшим (8%) содержанием сшивающего мономера ДВБ и содержащий наибольшее количество (92%) СТ, к бензольным кольцам которого идет присоединение аминогрупп по реакциям (6.4) и (6.5). Таким образом, адсорбция CO_2 , а также SO_2 , определяется количеством аминогрупп, содержащихся в анионите.

Вопрос о повышении концентрации функциональных групп в полимерном адсорбенте, активных по отношению к полярным молекулам адсорбатов, связан с вопросом об их доступности, зависящей от пористости полимера. С одной стороны, для повышения специфической адсорбции в пористый полимер надо ввести возможно большее количество соответствующих активных функциональных

групп, т. е. уменьшить относительное количество сшивающего мономера [ДВБ в случае СТ-ДВБ сополимера, см. реакции (6.5) и (6.6)]. Для ионитов этому соответствует увеличение так называемой статической обменной емкости (СОЕ) сорбента, достигаемой при полном ионном обмене из водных растворов. С другой стороны, уменьшение содержания сшивающего мономера приводит к уменьшению удельной поверхности s сополимера, объема пор v и их разме-

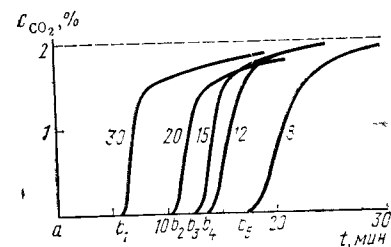


Рис. 6.5. Выходные кривые CO_2 при 20°C из колонны с макропористым слабоосновным анионитом АН-221 с разным содержанием дивинилбензола в матрице (содержание ДВБ в % указано у кривых). Пунктирная прямая — постоянная концентрация CO_2 в проходящем через колонну потоке газа-носителя азота

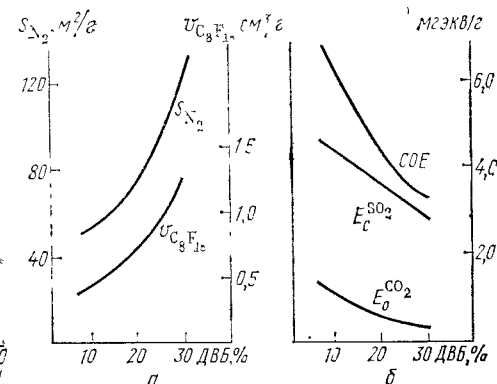


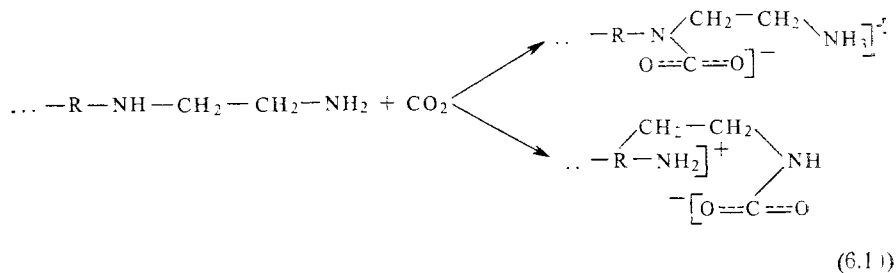
Рис. 6.6. Влияние содержания дивинилбензола в макропористых анионитах на удельную поверхность s и объем пор v (а), на статическую обменную емкость (СОЕ) и емкость до проскока SO_2 и CO_2 (E_0) (б)

ра d . На рис. 6.6 показаны кривые, выражающие зависимости s и v пористого анионита от содержания ДВБ в смеси мономеров, взятой для приготовления сополимера СТ с ДВБ. На этом же рисунке приведены зависимости от содержания ДВБ величины СОЕ, а также емкостей до проскока E_0 , характеризующих адсорбцию SO_2 и CO_2 при соответствующей их концентрации в объеме газа. Как видно из рис. 6.5 и 6.6, для увеличения адсорбции этих газов надо использовать пористые полимеры, полученные с небольшим количеством сшивающего мономера. Однако это ведет к уменьшению s и v , а при этом все меньшая часть имеющихся в сополимере активных функциональных групп становится доступной для быстрой адсорбции молекул из газовой фазы (т. е. без набухания). Таким образом, здесь нужен некоторый компромисс между стремлениями к увеличению содержания активных функциональных групп и к обеспечению их доступности для адсорбции молекул из газов. При использовании в качестве адсорбентов-поглотителей вредных газов пористые полимерные адсорбенты должны иметь не очень большую поверхность (около 50 м²/г), несущую возможно большее количество привитых функциональных групп нужной природы. Поэтому на стадии сополимеризации содержание сшивающего мономера, в частности ДВБ, обычно составляет около 10%, а

содержание инертного растворителя повышается до 80—100% (по отношению к сумме исходных мономеров), причем для увеличения размера и объема пор анионитов процесс сополимеризации ведут в присутствии растворителей, имеющих молекулы по возможности большего размера (например, в случае сополимера СТ-ДВБ в присутствии *n*-декана). При этих условиях образуется макропористый сополимер, который или уже содержит активные функциональные группы основного мономера, например винилпиридина [см. (6.3)], или получает их при дальнейшем химическом модифицировании поверхности [см. (6.4) и (6.5)].

6.3. Выбор оптимальной химии поверхности пористых полимеров

Поглощение кислых газов. Весьма важным при подборе анионитов для оптимальной адсорбции того или иного из кислых газов является выбор функциональных групп. Так, пористый анионит, содержащий группы $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$, не поглощает CO_2 , а анионит с той же поверхностью, содержащей этилендиаминные группы $-\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$, хорошо адсорбирует CO_2 . В результате конформационной подвижности звеньев в группах $-\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ молекула CO_2 может химически взаимодействовать с обеими аминогруппами, образуя структуры карбаматного типа:



Спектральные исследования подтверждают образование *N*-замещенной карбаматной структуры при сорбции CO_2 анионитом АН-221.

На рис. 6.7 приведены изотермы адсорбции CO_2 , а на рис. 6.8—выходные кривые для CO_2 и SO_2 на макропористых анионитах с разными функциональными группами основного характера, полученных на основе сополимера СТ с ДВБ. Из этих рисунков видно, как сильно влияет природа функциональной группы на адсорбцию пористыми анионитами этого типа. На рис. 6.9 приведены выходные кривые для SO_2 на метакрилатных сополимерах, модифицированных аминами и аминспиртами. В последнем случае выходные кривые менее растянуты, чем на рис. 6.8, что связано с большей однородностью пор метакрилатных сополимеров. Из рис. 6.9 также видно влияние природы функциональных групп на адсорбцию SO_2 . При практическом использовании макропористых аниони-

тов для поглощения кислых газов снова приходится сталкиваться с противоречивой задачей. Для увеличения удерживания этих газов следует повысить основность функциональных групп анионита и выбрать их так, чтобы они легко, без стерических затруднений могли образовывать нужный комплекс с молекулами кислых газов. Однако слишком прочная связь с этими молекулами ухудшает условия регенерации адсорбента, что осложняет его подготовку к новому циклу адсорбции — десорбции. Поэтому здесь надо сделать оптимальный выбор химии поверхности пористого полимера.

Таким образом, учитывая необходимость регенерации адсорбента, для каждого адсорбата или группы адсорбатов нужно подбирать адсорбент с определенными функциональными группами. Анионит с группами $-\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ практически не адсорбирует CO_2 , но достаточно сильно адсорбирует SO_2 (см. рис. 6.7 и 6.8). Еще сильнее адсорбирует SO_2 анионит с функциональными группами $-\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$, но термическая регенерация такого анионита затруднена. Поэтому среди этих анионитов адсорбент с функциональными группами $\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ является оптимальным для поглощения CO_2 (достаточно сильное поглощение и легкая термическая регенерация), а для поглощения SO_2 в таких условиях — образец с функциональными группами $\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, образующимся при реакции с моноэтаноламином (см. рис. 6.9). Геометрия образующегося с молекулой SO_2 комплекса может

быть той же, что и в случае анионита с группами $\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$, но в случае концевых групп OH с молекулами SO_2 образуется бо-

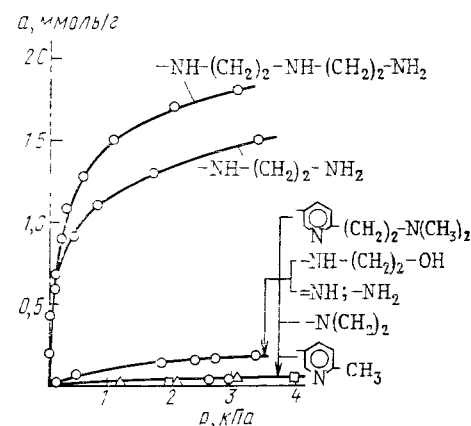


Рис. 6.7. Изотермы адсорбции CO_2 при 30°C на пористых сополимерах СТ с ДВБ, содержащих разные функциональные группы

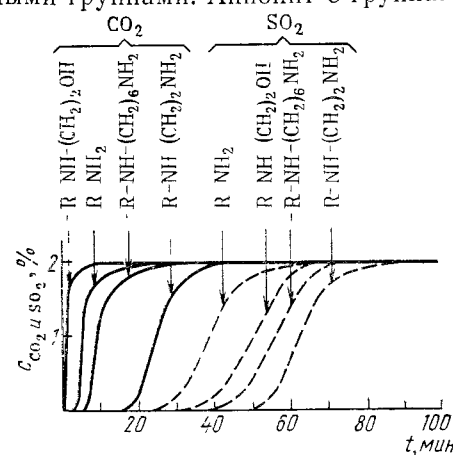
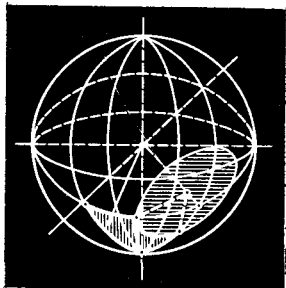


Рис. 6.8. Выходные кривые CO_2 и SO_2 при 20°C , полученные на пористых сополимерах СТ с ДВБ, содержащих разные аминогруппы

Часть II

Термодинамическая и молекулярно-статистическая теория адсорбции. Межмолекулярные взаимодействия при адсорбции. Хроматоструктурный метод определения молекулярных параметров



ЛЕКЦИЯ 7. УСЛОВИЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ СИСТЕМЫ ГАЗ — ТВЕРДОЕ ТЕЛО И ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ УРАВНЕНИЯ ГИББСА ДЛЯ АДСОРБЦИИ

Термодинамическое описание адсорбционных систем. Реальная система с поверхностью раздела и система сравнения. Адсорбция как избыточная величина. Уравнения Гиббса для поверхности. Выражение химического потенциала адсорбированного вещества через адсорбцию; константа Генри для адсорбционного равновесия, ее определение хроматографическим методом. Изотерма адсорбции, коэффициент активности адсорбированного вещества, поверхностное давление.

Рекомендуемая литература: [1, 3, 5, 41—43].

7.1. Основное содержание второй части курса

В первой части этого курса были рассмотрены различные по химической природе и геометрической структуре адсорбенты, применяемые в молекулярной газовой и жидкостной хроматографии: от одноатомного адсорбента с однородной плоской поверхностью (графитированная термическая сажа) до непористых и микропористых солей, кристаллических микропористых и аморфных оксидов (на примере кремнезема) и органических пористых полимеров, а также способы адсорбционного и химического модифицирования адсорбентов. При этом были рассмотрены химия поверхности и адсорбционные свойства этих адсорбентов — поверхностные химические реакции, газовая хроматография, изотермы и теплоты адсорбции и происходящие при модифицировании поверхности и адсорбции изменения в ИК спектрах. Уже из этой описательной части курса видно, что свойства системы газ — адсорбент в сильной степени зависят как от химии поверхности и структуры адсорбента, так и от природы и строения адсорбируемых молекул, а также от их концентрации и температуры системы. Приведенные экспериментальные данные позволили рассмотреть и классифицировать проявле-

ния межмолекулярных взаимодействий в различных адсорбционных системах с качественной стороны.

Теоретическое исследование системы газ — адсорбент следует начать с термодинамического описания адсорбционной системы. В этом макроскопическом описании не учитываются непосредственно ни структурные особенности адсорбента и адсорбируемых молекул, ни особенности межмолекулярных взаимодействий между ними. Для установления связи с этими особенностями адсорбционной системы, т. е. для рассмотрения ее на молекулярном уровне, необходимо привлечь молекулярно-статистическое описание системы газ — адсорбент. В более простых случаях — для однородных адсорбентов и малых заполнений поверхности — на основании сведений о межмолекулярных взаимодействиях и о структуре и химической природе адсорбента и адсорбируемых молекул будут проведены количественные расчеты измеряемых хроматографическими, статическими и калориметрическими методами термодинамических характеристик адсорбции. Далее будет описано решение обратных задач, т. е. определение некоторых структурных параметров молекул на основании измеряемых с помощью газовой хроматографии термодинамических характеристик адсорбции при малых (нулевых) заполнениях поверхности (хроматоструктурный анализ, хроматоскопия). Наконец, будут рассмотрены некоторые простые модели межмолекулярных взаимодействий адсорбат — адсорбат, чтобы продвинуться в область более высоких заполнений поверхности и описать фазовые переходы для двухмерного состояния адсорбированного вещества.

7.2. Общие задачи, возможности и ограничения термодинамического исследования адсорбционных систем

Классическая термодинамика устанавливает условия теплового, механического и химического равновесия макроскопической системы и связи между соответствующими макроскопическими параметрами этой системы, такими как температура, концентрация компонентов, гидростатическое давление и т. д. Преимущество классической термодинамики применительно к любым таким системам, в частности к системам газ — адсорбент, заключается в общности и строгости устанавливаемых ею условий равновесия и соотношений между такими измеряемыми с помощью различных экспериментальных методов термодинамическими свойствами адсорбционной системы, как изотерма адсорбции, теплота адсорбции и теплоемкость. Эти соотношения позволяют рассчитывать неизвестные термодинамические величины на основании известных.

Однако, чтобы воспользоваться термодинамическими уравнениями для решения таких задач, надо привлечь соотношения между свойствами адсорбционной системы, определенные либо экспериментально, либо теоретически на основании тех или иных молекулярных моделей. Сама же классическая термодинамика не позволяет решать такие важные задачи теории адсорбции, как, на-

пример, нахождение из свойств адсорбата и адсорбента уравнения изотермы адсорбции или уравнения состояния адсорбированного вещества, или ответить на вопрос, почему на данном адсорбенте в данных условиях одно вещество адсорбируется сильнее, чем другое, и судить о селективности хроматографического разделения на основании строения молекул этих веществ и строения адсорбента. На эти вопросы отвечает статистическая термодинамика вместе с теорией межмолекулярных взаимодействий, которые будут рассмотрены в лекциях 9—11.

7.3. Инертные адсорбенты

В первых трех лекциях этого курса были рассмотрены адсорбенты (графитированная термическая сажа, неорганические соли, оксиды), которые представляют собой, по крайней мере в условиях рассмотренных экспериментальных исследований и применений, нелетучие и не растворяющие адсорбат вещества. Назовем такие адсорбенты инертными. Таким образом, инертный адсорбент участвует в адсорбции лишь постольку, поскольку он создает над своей поверхностью вызывающее адсорбцию поле межмолекулярных сил.

В лекциях 4 и 5 были приведены примеры адсорбционного и химического модифицирования поверхности адсорбентов с жестким скелетом — непористых и широкопористых саж и кремнеземов. Если модифицирующие молекулы сильно адсорбированы, имеют вытянутую или плоскую конфигурацию, а также если химически прививаемые к поверхности кремнезема группы обладают большой жесткостью и ограниченной конформационной подвижностью, модифицированный адсорбент также можно считать инертным. Если же к поверхности кремнезема привиты длинные *n*-алкильные цепи, то в результате их конформационной подвижности, особенно при высоких температурах, адсорбция может сопровождаться абсорбцией, т. е. объемным поглощением молекул, проникающих между этими цепями. Это же может происходить и при адсорбционном модифицировании адсорбентов-носителей слабо связанными с поверхностью конформационно подвижными слоями полимеров.

Наконец, в лекции 6 было показано, что для органических пористых адсорбентов (пористых сополимеров), особенно содержащих в самом своем остове много активных по отношению к рассматриваемым молекулам групп, адсорбция в той или иной степени сопровождается объемным набуханием скелета пористого сополимера. Однако и здесь имеют место случаи слабых межмолекулярных взаимодействий (адсорбция перфторалкана, см. рис. 6.3), когда поглощение ограничивается только поверхностью и заметного набухания не происходит. Во всех таких системах адсорбент можно рассматривать как инертный, пренебрегая набуханием. Скорость адсорбции и десорбции, как чисто поверхностных молекулярных процессов, гораздо больше скорости набухания, так

что в условиях газовой хроматографии большинство из рассмотренных в первой части курса адсорбентов можно считать инертными.

7.4. Трактовка Гиббса гетерогенных систем с поверхностями раздела: реальная система и система сравнения

Термодинамическое исследование системы с поверхностями раздела фаз встречает свои трудности. Эти трудности связаны с неопределенностью толщины адсорбционного слоя, т. е. примыкающей к поверхности неоднородной части объемной фазы. Даже в случае инертного адсорбента это относится к примыкающей к его поверхности неоднородной части флюида* — газа или жидкости. Действительно, такая важная характеристика этого слоя, как его толщина, остается неопределенной: она может зависеть от степени заполнения поверхности раздела молекулами адсорбата, ориентации этих молекул и ее зависимости от заполнения, перехода от моно- к полимолекулярному слою, других факторов, связанных со структурой адсорбента и молекул адсорбата (или молекул смеси адсорбатов), и от температуры. Это затруднение требует построения молекулярной модели адсорбционного слоя, например модели мономолекулярного слоя постоянной толщины, т. е., по существу, выхода за рамки классической термодинамики с потерей ее главного преимущества — общности выводов для макроскопических систем.

Это затруднение было преодолено Гиббсом. Он отказался от рассмотрения толщины поверхностного слоя как термодинамического параметра системы с поверхностями раздела. Гиббс сравнивал реальную систему с поверхностями раздела и систему того же объема при той же температуре, в которой плотности (концентрации) таких же объемных фаз не изменяются вплоть до поверхностей раздела. Это ему позволило трактовать все изменения, вызываемые наличием поверхности раздела в соприкасающихся объемных фазах, как избытки (положительные или отрицательные) в термодинамических свойствах реальной системы с поверхностью раздела по сравнению с этими свойствами в системе сравнения.

В соответствии с изложенными в разделе 7.3 соображениями, применяя метод Гиббса к адсорбции флюидов, ограничимся простейшим случаем системы флюид (в частности, газообразный адсорбат) — инертный твердый адсорбент с однородной поверхностью. На рис. 7.1 представлены две сравниваемые системы. Слева показана реальная система, содержащая инертный адсорбент с общей площадью поверхности A ; в объеме V распределен газообразный адсорбат, концентрация которого вдали от поверхности (т. е. вне действия адсорбционных сил) равна c (соответствующее парциальное давление адсорбата в газовой фазе равно p). Справа

* Так обобщенно называют вещество в «текущем» (fluid) состоянии — жидком или газообразном.

показана система сравнения, содержащая только газообразный адсорбат в таком же объеме V и при той же концентрации c , но не взаимодействующий с адсорбентом. Обе системы имеют одинаковую температуру T . Однако они различаются по числу молекул (молей) адсорбата, так как в реальной системе, благодаря межмолекулярным силам взаимодействия с адсорбентом, вблизи его поверхности создается некоторый избыток адсорбата.

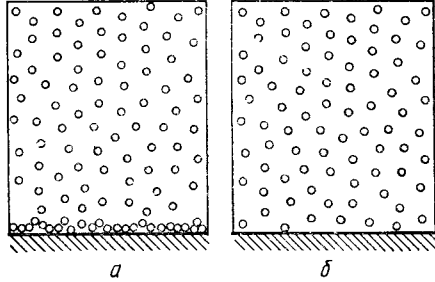


Рис. 7.1. Реальная система, содержащая объемную газовую фазу и взаимодействующий с нею инертный адсорбент (заштрихован) (а), и система сравнения, содержащая газовую фазу того же объема и с той же концентрацией молекул адсорбата и не взаимодействующий с нею адсорбент (б)

следующих обработок в довольно широких пределах. Во многих случаях, однако, свойства единицы поверхности твердого адсорбента практически не зависят от s . Для графитированных термических саж это требование выполняется в пределах величин s от 6 до ~ 30 м²/г (эти сажи не получались с $s < 6$ м²/г). Для силихромов и крупнопористых силикагелей с гидроксильной поверхностью адсорбционные свойства единицы поверхности по отношению к молекулам средних размеров хорошо воспроизводятся в интервале значений s от 50 до 200 м²/г, а для молекул небольших размеров по крайней мере до 300 м²/г (см. рис. 3.6). Поэтому физико-химическую величину, которую можно сопоставлять для разных по природе систем, представляет в этих случаях адсорбция на единице площади поверхности адсорбента

$$\Gamma_i = n_i^s / (ms) = n_i^s / A = (n_i - n_i^g) / A, \quad (7.2)$$

где $A = ms$ — площадь поверхности всего адсорбента. Если значение s неизвестно, избыточную адсорбцию относят к единице массы адсорбента. Обозначим ее по Гиббсу через n_i^s [в уравнении (7.2) этому соответствует $m=1$].

Значения n_i^s и Γ_i зависят от выбора положения поверхности. Примем это положение совпадающим с физической поверхностью

Определим теперь в общем виде адсорбцию компонента газовой смеси i по Гиббсу, n_i^s , как разность между числом его молекул в исследуемой реальной системе (содержащей инертный, не растворяющий компоненты i и нелетучий адсорбент) и числом его молекул в системе сравнения, n_i^g . В рассматриваемом случае инертного адсорбента

$$n_i^s = n_i - n_i^g. \quad (7.1)$$

Величина n_i^s зависит от массы m и удельной поверхности s адсорбента. Величину s твердого адсорбента можно изменять в процессе его синтеза и по-

адсорбента. Положение этой поверхности в молекулярном масштабе несколько неопределенно, так как оно связано с расположением и вандерваальсовыми радиусами образующих ее атомов или ионов адсорбента и вандерваальсовыми радиусами соприкасающихся с ними атомов молекул компонентов газа. Эти радиусы зависят от энергии адсорбции. Для адсорбции однокомпонентного газа можно принять эту поверхность соответствующей вандерваальсовым радиусам наружных атомов или ионов адсорбента и молекул адсорбата. Положение упрощается для поверхностей, которые можно принять математически однородными.

В молекулярных ситах, например цеолитах или силикалите, каждая молекула адсорбата в порах взаимодействует с адсорбентом. Если объем пор, доступный для молекул данного адсорбата, найти затруднительно, то адсорбцию следует определить как полное содержание a адсорбата в 1 г адсорбента. Во многих случаях адсорбции молекулярными ситами из-за высокой энергии адсорбции концентрация адсорбата в объеме газа вне сита много меньше, чем в его порах, так что $a \approx n^s$.

7.5. Избыточные свободная энергия, энтропия, внутренняя энергия и теплоемкость адсорбционной системы

Аналогично определяются избытки всех экстенсивных термодинамических функций адсорбционной системы. Назовем их поверхностными функциями и обозначим индексом s . Так, поверхностная свободная энергия, отнесенная к $m=1$, для инертного адсорбента равна

$$F^s = F - F^g, \quad (7.3)$$

где F — свободная энергия реальной системы; F^g — свободная энергия системы сравнения (в рассматриваемом случае F — свободная энергия газа, взаимодействующего с адсорбентом; F^g — свободная энергия газа в системе сравнения). Аналогично поверхностная энтропия

$$S^s = S - S^g, \quad (7.4)$$

поверхностная внутренняя энергия

$$U^s = U - U^g, \quad (7.5)$$

и, наконец, поверхностная теплоемкость

$$C^s = C - C^g. \quad (7.6)$$

Если площадь поверхности A адсорбента известна, то для удобства сопоставления следует пользоваться соответствующими величинами, отнесенными к единице площади поверхности, $A=1$ (на это указывает нижний индекс s):

$$F_s = F^s / A, S_s = S^s / A; U_s = U^s / A; C_s = C^s / A. \quad (7.7)$$

7.6. Условия равновесия и химический потенциал адсорбированного вещества

Гиббсом получены условия равновесия для общего случая кривых поверхностей и проникновения компонентов i в объемные фазы по обе стороны от поверхности раздела. Условиями равновесия газа с инертным однородным адсорбентом, имеющим плоскую поверхность, является равенство гидростатических давлений в газе и в адсорбенте, равенство их температур и равенство химических потенциалов каждого компонента i в адсорбированном состоянии (μ_i) и в объемном газе (μ_i^g):

$$\mu_i = \mu_i^g. \quad (7.8)$$

Равенство температур и химических потенциалов выполняется и в том случае, если поверхность раздела имеет кривизну; равенство же гидростатических давлений при этом нарушается*.

Рассмотрим простейший случай адсорбции на инертном адсорбенте одного адсорбата из газовой фазы (индекс i поэтому отбросим). Это реализуется как в статических и калориметрических измерениях, так и в газовой хроматографии при полном разделении малых (нулевых) количеств компонентов вводимой в хроматограф смеси в практически неадсорбирующемся и не сильно сжатом газе-носителе (см. раздел 7.8 и 7.9). Химический потенциал адсорбата в объеме газовой фазы вдали от поверхности адсорбента

$$\mu^g = \mu_j^{g,0} + RT \ln f, \quad (7.10)$$

где f — фугитивность адсорбата, непосредственно связанная с его давлением p ; константа $\mu_j^{g,0} = \mu^g$ при $f=1$.

В определениях изотерм адсорбции статическим методом измеряют давление газа p . Однако основной термодинамической характеристикой содержания компонента в объемной фазе в термодинамике Гиббса является его молярная концентрация $c = n^g/V$. Так как в настоящее время широко пользуются газохроматогра-

* Гидростатические давления смежных объемных фаз газа и жидкости или двух жидкостей \mathcal{P}' и \mathcal{P}'' различаются тем сильнее, чем больше межфазное поверхностное натяжение σ и кривизна поверхности $K_1 + K_2 = 1/\rho_1 + 1/\rho_2$ (K_1 и K_2 — главные кривизны, а ρ_1 и ρ_2 — главные радиусы кривизны поверхности раздела фаз), так что

$$\mathcal{P}' - \mathcal{P}'' = \sigma (K_1 + K_2). \quad (7.9)$$

В случае шаровой поверхности

$$\mathcal{P}' - \mathcal{P}'' = 2\sigma \cos \theta / r,$$

где θ — угол смачивания; r — радиус. Эти уравнения лежат в основе явлений капиллярности, зависимости давления пара от кривизны мениска жидкости, явления капиллярной конденсации и капиллярно-конденсационного гистерезиса. На их использовании основаны определения размеров пор адсорбентов из изотерм капиллярной десорбции (метод капиллярной конденсации) и зависимости объема вдавливаемой в поры ртути от ее давления (метод ртутной порометрии).

фическими детекторами, прокалиброванными по концентрации адсорбата в газовой фазе c , то выражение для μ^g следует записать и через концентрацию газа c (его активность $a^g = c\gamma^g$):

$$\mu^g = \mu_j^{g,0} + RT \ln (c\gamma^g), \quad (7.11)$$

где γ^g — коэффициент активности адсорбата в газовой фазе, отражающий межмолекулярные взаимодействия в ней, а константа $\mu_j^{g,0} = \mu^g$ при $c\gamma^g = 1$.

При уменьшении c межмолекулярные взаимодействия в объеме газовой фазы уменьшаются, а при $c \rightarrow 0$ исчезают, так что при этом коэффициент активности $\gamma^g \rightarrow 1$.

Химический потенциал адсорбированного вещества μ сходным образом зависит от адсорбции Γ :

$$\mu = \mu^0 + RT \ln (\Gamma\gamma). \quad (7.12)$$

Коэффициент активности γ отражает влияющие на характер изменения Γ с ростом c межмолекулярные взаимодействия адсорбат — адсорбат (действующие как вдоль поверхности адсорбента, так и перпендикулярно ей), а также влияние неоднородности поверхности. Постоянная же при данной температуре величина $\mu^0 = \mu$ при $\Gamma^0\gamma^0 = 1$, т. е. при некоторой определенной величине адсорбции Γ^0 . При $\Gamma \rightarrow 0$ $\gamma \rightarrow 1$, так как при этом межмолекулярные взаимодействия адсорбат — адсорбат исчезают и остаются только межмолекулярные взаимодействия адсорбат — адсорбент.

7.7. Константа адсорбционного равновесия, константа Генри

При равновесии для данного адсорбата справедливо уравнение (7.8) и из выражений (7.11) и (7.12) следует, что

$$\frac{\Gamma\gamma}{c\gamma^g} = \exp\left(-\frac{\mu^0 - \mu_j^{g,0}}{RT}\right). \quad (7.13)$$

Так как μ^0 и $\mu_j^{g,0}$ не зависят от Γ и c , то при постоянной температуре отношение

$$\Gamma\gamma/(c\gamma^g) = K_{\Gamma,c} \quad (7.14)$$

постоянно и представляет собой константу адсорбционного равновесия (индексы Γ , c указывают на то, что эта константа выражена в единицах адсорбции Γ и концентрации в газовой фазе c). Далее, из уравнения (7.13) вытекает, что отношение $\Gamma\gamma/(c\gamma^g)$ остается постоянным и при $c \rightarrow 0$ и $\Gamma \rightarrow 0$, поэтому

$$K_{\Gamma,c} = \Gamma\gamma/(c\gamma^g) = \lim_{\Gamma,c \rightarrow 0} [\Gamma\gamma/(c\gamma^g)] = \lim_{\Gamma,c \rightarrow 0} (\Gamma/c) = K_{\Gamma,c,1}, \quad (7.15)$$

где $K_{\Gamma,c,1}$ представляет собой предельный (при $c \rightarrow 0$) наклон изотермы адсорбции (зависимости Γ от c), т. е. константу Генри. Индекс 1 отмечает здесь предельно малые величины Γ и c .

Газохроматографический метод с чувствительными детекторами, в особенности в случае адсорбции на таком непористом адсорбенте с близкой к однородной поверхности, как графитированная термическая сажа, позволяет при небольших (нулевых) дозах вводимого в колонну адсорбата непосредственно определять константу Генри $K_{Г, c, 1}$ (см. разделы 1.7, 7.8 и 7.9). Это обстоятельство, а также возможность использования калиброванных по концентрации c детекторов и в статических измерениях адсорбции (что особенно удобно для исследования адсорбции при очень малых значениях c , когда измерения давления становятся неточными, и при адсорбции газовых смесей) делают более предпочтительными измерения молярной концентрации адсорбата c , чем измерения его (парциального) давления p . Поэтому в дальнейшем термодинамические характеристики адсорбции даются в основном в терминах концентрации объемного газа c (если адсорбируется газ идеальный) или его активности a .

В соответствии с уравнением (7.15) K_1 измеряется в [моль·м⁻²/ (моль·м⁻³)], т. е. [м]. Обычно K_1 выражают в микрометрах или, поскольку K_1 близка к определяемому газохроматографическим методом удерживаемому объему для малой (нулевой) дозы, отношению к единице поверхности $V_{A, 1}$ [см. уравнение (7.33)], K_1 выражают также в [см³/м²]. Имея это в виду, в дальнейшем у константы Генри $K_{Г, c, 1}$ сохраним только индекс 1, т. е. примем сокращенное обозначение $K_{Г, c, 1} = K_1$.

В статических методах исследования адсорбции чистых газов часто измеряют давление p . Соответствующее выражение для константы Генри имеет вид

$$K_{Г, p, 1} = \lim_{p \rightarrow 0} (\Gamma/p). \quad (7.16)$$

Эта величина измеряется в моль/(м²·Па). Обычно ее выражают в мкмоль/(м²·Па). Сравнивая выражения (7.15) и (7.16), получаем с учетом уравнения состояния идеального газа $p = cRT$:

$$K_1 = RTK_{Г, p, 1}. \quad (7.17)$$

Для пересчета в K_1 (в см³/м²) значений $K_{Г, p, 1}$ [в мкмоль/(м²·Па)]; в этом уравнении надо подставить значение $R = 8,30 \text{ Па} \cdot \text{см}^3 / (\text{мкмоль} \cdot \text{К})$.

7.8. Определение константы Генри и изотермы адсорбции газохроматографическим методом

Метод газовой хроматографии динамический, поэтому получаемые этим методом характеристики адсорбции могут отличаться от равновесных термодинамических характеристик. Однако, заполняя хроматографическую колонну или ее стенки однородными частицами оптимальных размеров непористых или достаточно (по отношению к изучаемым молекулам) широкопористых инертных адсорбентов, выбирая оптимальную скорость потока практи-

чески не адсорбирующегося не сильно сжатого газа-носителя (H_2 , He) и достаточно высокие температуры, можно приблизиться к равновесным условиям работы колонны. В этих условиях методом газовой хроматографии можно определить такие важные термодинамические характеристики адсорбции, как константа Генри и изотерма адсорбции (по крайней мере, при небольших заполнениях поверхности адсорбента).

Рассмотрим в колонне с адсорбентом длинной L тонкий слой dx (рис. 7.2) При скорости стационарного потока газа-носителя w_x [см³/мин] скорость подачи адсорбата в этот слой \dot{n} составляет

$$\dot{n} = (w_x \text{ grad } c) dx, \quad (7.18)$$

где $\text{grad } c$ — градиент концентрации адсорбата в газе-носителе в слое dx . В этом слое адсорбат распределяется между адсорбентом и равновесным газом. Если объем газа в колонне длиной L составляет V , а общая масса адсорбента в колонне равна m , то скорость накопления адсорбата в объеме газа в слое dx

$$\dot{n}^g = \left(\frac{V}{L} dx \right) \left(\frac{\partial c}{\partial t} \right)_x, \quad (7.19)$$

а скорость накопления адсорбата в этом слое в адсорбированном состоянии

$$\dot{n}^s = \left(\frac{m}{L} dx \right) \left(\frac{\partial n^s}{\partial t} \right)_x. \quad (7.20)$$

Составляя уравнение материального баланса в слое dx , $\dot{n} = \dot{n}^g + \dot{n}^s$, получаем

$$w_x \text{ grad } c = \frac{1}{L} \left[V \left(\frac{\partial c}{\partial t} \right)_x + m \left(\frac{\partial n^s}{\partial t} \right)_x \right]. \quad (7.21)$$

Вводя $\text{grad } c = -(\partial c / \partial x)_t$ и $(\partial n^s / \partial t)_x = (\partial n^s / \partial c)_x (\partial c / \partial t)_x$ и замечая, что в условиях равновесной хроматографии $(\partial n^s / \partial c)_x = \partial n^s / \partial c$, т. е. наклон изотермы адсорбции не зависит от x и t , преобразуем это уравнение к виду:

$$-Lw_x (\partial c / \partial x)_t = [V + m (\partial n^s / \partial c)] (\partial c / \partial t)_x. \quad (7.22)$$

Из соотношения между частными производными следует, что $(\partial c / \partial t)_x = -(\partial c / \partial x)_t (\partial x / \partial t)_c = -(\partial c / \partial x)_t u_{c, x}$,

где $u_{c, x}$ — линейная скорость перемещения концентрации адсорбата в слое dx . Поэтому

$$Lw_x = [V + m (\partial n^s / \partial c)] u_{c, x}, \quad (7.24)$$

или

$$L/u_{c, x} = V/w_x + (m/w_x) (\partial n^s / \partial c).$$

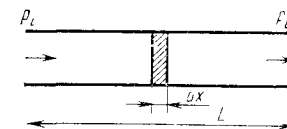


Рис. 7.2. Схема хроматографической колонны с выделенным слоем толщиной dx :

L — длина колонны; p_1 — давление у входа в колонну, p_2 — у выхода из нее

Отсюда следует, что при отсутствии перепада давления в колонне, когда u_c и ω не зависят от x ,

$$t_c = t_0 + (m/\omega) (dn^s/dc), \quad (7.25)$$

где t_c и t_0 соответственно время выхода из колонны адсорбата и неадсорбирующегося газа-носителя. В этих условиях время удерживания собственно адсорбата, или исправленное время удерживания, равно

$$t'_c (\text{измер}) = t_c - t_0 = (m/\omega) (dn^s/dc). \quad (7.26)$$

В действительности в колонне имеется перепад давления от значения p_i у входа в колонну до p_0 у выхода из нее. Поэтому измеряемое время удерживания $t'_c (\text{измер})$ надо привести к нулевому перепаду давления в колонне. Соответствующий поправочный множитель

$$j = \frac{3}{2} \frac{(p_i/p_0)^2 - 1}{(p_i/p_0)^3 - 1}. \quad (7.27)$$

На эту величину надо умножить $t'_c (\text{измер})$, чтобы получить исправленное время удерживания t'_c для нулевого перепада давления газа в колонне:

$$t'_c = t'_c (\text{измер}) j = (m/\omega) (dn^s/dc). \quad (7.28)$$

Время удерживания зависит от скорости потока газа ω , величина же

$$V'_c = V_c - V_0 = t'_c \omega = m (dn^s/dc) \quad (7.29)$$

не зависит от условий газохроматографического опыта и определяется только массой адсорбента в колонне и наклоном изотермы адсорбции при концентрации c . Эта величина называется исправленным удерживаемым объемом адсорбата, а V_c и V_0 соответственно неисправленным удерживаемым его объемом и удерживаемым объемом неадсорбирующегося вещества, например неадсорбирующегося газа-носителя или газа-метки. Из уравнения (7.29) видно, что исправленный удерживаемый объем является термодинамической характеристикой адсорбции при концентрации c . Отметим, что V'_c представляет собой вызванную адсорбцией избыточную (по сравнению с V_0) величину. Из этого уравнения следует также, что V'_c непосредственно связан с адсорбцией n_s , которую Гиббс определил уравнением (7.1) именно как избыточную величину. Отнесенная к единице массы адсорбента величина

$$V'_{g,c} = V'_c/m = dn^s/dc. \quad (7.30)$$

называется удельным удерживаемым объемом. Если известна удельная поверхность адсорбента s , то V'_c следует отнести к единице площади поверхности адсорбента $A = ms$. Соответствующий удерживаемый объем на единицу площади поверхности адсорбента

$$V'_{A,c} = V'_c/A = V_{g,c}/s = d\Gamma/dc. \quad (7.31)$$

С уменьшением концентрации c , т. е. с уменьшением вводимой в хроматограф дозы адсорбата, $V'_{g,c}$ стремится к своей предельной величине

$$V'_{g,1} = \lim_{c \rightarrow 0} V'_{g,c} = \lim_{c \rightarrow 0} (dn^s/dc) = K_{n^s,c,1} \quad (7.32)$$

и соответственно

$$V'_{A,1} = \lim_{c \rightarrow 0} V'_{A,c} = \lim_{c \rightarrow 0} (d\Gamma/dc) = K_1. \quad (7.33)$$

Таким образом, в условиях равновесной хроматографии и при практически не адсорбирующемся и не сильно сжатом газе-носителе удерживаемый объем малой (нулевой) дозы адсорбата представляет собой константу Генри адсорбционного равновесия. Так как современные детекторы (пламенно-ионизационный, электронозахватный, масс-спектрометрический) обладают весьма высокой чувствительностью (на уровне пикограммов), метод газовой хроматографии позволяет непосредственно измерить константу Генри. На рис. 7.3 показано, что время удерживания малых доз практически не зависит от размера дозы.

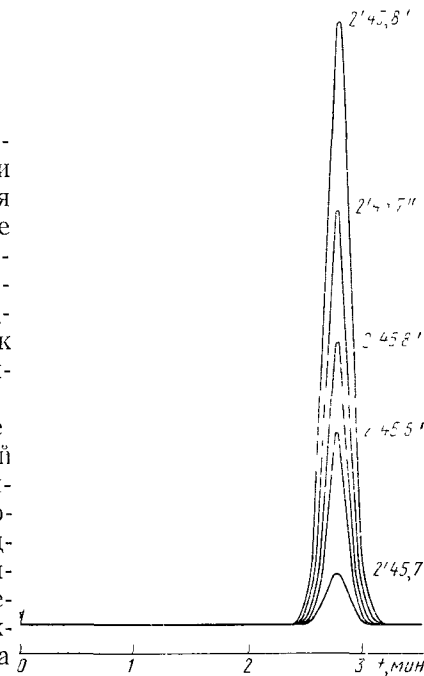


Рис. 7.3. Пики толуена (дифенилacetилена) на ГТС при разных объемах пробы (260°C; детектор ионизационно-пламенный)

$$\Gamma = \int_0^c V'_{A,c} dc = j\omega \int_0^c t'_c (\text{измер}) dc, \quad (7.34)$$

где скорость потока ω относится к температуре колонны.

На рис. 7.4 представлены два случая адсорбции на ГТС. При адсорбции плоских мультиполярных молекул бензола на ГТС слабое межмолекулярное притяжение адсорбат — адсорбат в значительной степени компенсируется электростатическим отталкиванием ориентированных параллельно электрических мультиполей этих молекул. Поэтому $d\Gamma/dc$ с ростом c уменьшается и изотерма адсорбции обращена выпуклостью к оси Γ (рис. 7.4, в). Соответственно этому на хроматограмме время удерживания малых доз велико, а по мере роста дозы (концентрации c) $d\Gamma/dc$ уменьшается и время удерживания сокращается (рис. 7.4, а). Наоборот, при

адсорбции на ГТС веществ с сильным взаимодействием адсорбат — адсорбат (например, сильно ассоциирующих друг с другом молекул ароматической кислоты) $d\Gamma/dc$ с ростом c увеличивается, т. е. изотерма адсорбции обращена выпуклостью к оси c (рис. 7.4, z).

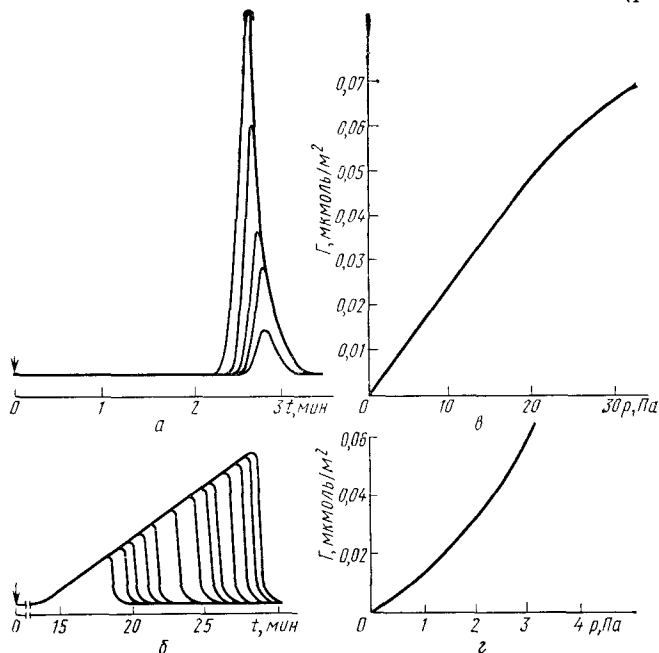


Рис. 7.4. Хроматограммы на ГТС бензола при 371 К (a) и n -толуиловой кислоты при 453 К (b) и соответствующие изотермы адсорбции бензола (z) и n -толуиловой кислоты (z). Изотермы построены по точкам, вычисленным из отдельных пиков на хоматограммах (c постепенно возрастающим объемом пробы)

Соответственно этому на хроматограмме время удерживания с ростом дозы возрастает (рис. 7.4, b). Из рис. 7.4, a , b видно, что растянутые края пиков сливаются в общую кривую, а противоположные края почти вертикальны. Это характерно для равновесной хроматографии. В этом случае изотермы можно вычислить по растянутому краю пика наибольшей дозы (в пределах небольших доз, до перегибов на изотерме адсорбции).

7.9. Емкость, селективность, эффективность и разрешение хроматографической колонны

В лекциях 1—6 были приведены многочисленные хроматограммы, из которых было видно полное разделение компонентов смеси. Это позволяет в условиях, близких к равновесной хроматографии, определять константы Генри для адсорбции нескольких веществ из одной хроматограммы. Это сокращает работу и дает возможность находить константы Генри для неочищенных веществ, если их надежно идентифицировать (например, масс-спектрометрическим методом). Однако из рис. 7.3 видно, что даже в случае заполнения колонны гранулами,

состоящими из такого непористого и неспецифического адсорбента, как ГТС, хроматографический пик для малых доз, оставаясь симметричным, размывается. Это вызывается динамическим характером хроматографии, в частности, влиянием внешней и внутренней диффузии в потоке газа между гранулами и в порах и конечными скоростями массообмена с адсорбентом (процессов адсорбции и десорбции). Поэтому при определении термодинамических величин из хроматограмм нескольких компонентов при данной температуре следует отделить влияние на их разделение термодинамических факторов, отражающих природу системы адсорбат-адсорбент, и факторов динамических, связанных с процессами диффузии и кинетикой массообмена.

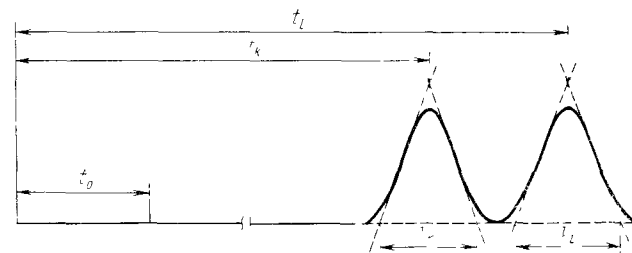


Рис. 7.5. Хроматограмма компонентов k и l : t_0 — время удерживания практически неадсорбирующегося вещества, t_k и t_l — времена удерживания адсорбирующихся компонентов k и l , v_k и v_l — соответствующие ширины пиков на уровне нулевой линии хроматограммы

На рис. 7.5 представлена в крупном масштабе по времени хроматограмма компонентов k и l , выходящих из колонны за время t_k и t_l . Практически неадсорбирующийся газ выходит за время t_0 . Определим две важные термодинамические характеристики колонны. Емкость колонны k_i по отношению к адсорбируемому компоненту i составляет

$$k_i = (V_i - V_0)/V_0 = V'_i/V_0, \quad (7.35)$$

где V'_i — исправленный удерживаемый объем компонента i [см. уравнение (7.29)]. При уменьшении емкости колонны $V_i \rightarrow V_0$, а $V'_i \rightarrow 0$ и $k_i \rightarrow 0$. Селективность колонны $\alpha_{i,k}$ по отношению к компонентам k и l

$$\alpha_{i,k} = V'_i/V'_k = k_i/k_k. \quad (7.36)$$

Термодинамически допустимое разделение компонентов k и l возможно только при $\alpha_{i,k} > 1$.

Вызываемое диффузионными и кинетическими причинами размывание показанных на рис. 7.5 симметричных пиков представим отрезками v_k и v_l на нулевой линии, определяемыми пересечением с касательными к огибающей кривой пика, взятыми в точках перегиба соответствующих пиков. Это размывание мешает установлению термодинамических характеристик адсорбции и аналитическому разделению компонентов. Поэтому разделяющая способность или разрешение колонны R по отношению к компонентам k и l должна отражать как термодинамические факторы, вызывающие разделение, так и динамические факторы, вызывающие размывание пиков, мешающее реализовать это разделение. В соответствии с этим

$$R = (V'_l - V'_k)/0,5(v_k + v_l). \quad (7.37)$$

Коэффициент 0,5 в знаменателе учитывает, что соприкосновение симметричных пиков на уровне нулевой линии хроматограммы определяется не суммой, а полусуммой их ширин (см. рис. 7.5). Введем в уравнение (7.37) селективность и емкость колонны. Из уравнения (7.36) следует, что $V'_l = \alpha V'_k$ и $V'_k = V'_l/\alpha$. Подставим эти выражения в уравнение (7.37) и примем, что у соседних пиков для

небольших и близких доз адсорбирующихся компонентов $v_1 \approx v_2 = v$. При этом

$$R = \left(\frac{\alpha - 1}{\alpha} \right) \left(\frac{V_1'}{v} \right). \quad (7.38)$$

Введем теперь емкость колонны k . Из уравнения (7.35) следует, что $V_1' = k_1 V_0$. Умножим и разделим это выражение на $1 + k_1$. Отсюда, принимая во внимание уравнение (7.35), получаем

$$\begin{aligned} V_1' &= k_1 (1 + k_1) V_0 / (1 + k_1) = k_1 (V_0 + k_1 V_0) / (1 + k_1) = \\ &= k_1 (V_0 + V') / (1 + k_1) = k_1 V_1 / (1 + k_1), \end{aligned}$$

где по уравнению (7.29) V_1 — неисправленный удерживаемый объем компонента 1. Подставляя полученное выражение для V_1' в уравнение (7.38), приходим к

$$R = \left(\frac{\alpha - 1}{\alpha} \right) \left(\frac{k}{1 + k} \right) \left(\frac{V_1}{v} \right). \quad (7.39)$$

В этом выражении нетермодинамической величиной, характеризующей размывание, является ширина пика v . Из теории тарелок известно, что ширина пика связана с неисправленным удерживаемым объемом компонента V_1 и числом теоретических тарелок колонны для этого компонента N_1 соотношением

$$v = 4V_1 / \sqrt{N_1}. \quad (7.40)$$

Подставляя это выражение в уравнение (7.39) и отбрасывая индекс 1, так как для соседних пиков величины V и N близки, получаем для разрешения этих пиков.

$$R = \frac{1}{4} \left(\frac{\alpha - 1}{\alpha} \right) \left(\frac{k}{k + 1} \right) N^{1/2}. \quad (7.41)$$

Отсюда следует, что разрешение колонны падает при уменьшении термодинамических факторов — селективности и емкости колонны (при наименьших значениях $\alpha = 1$ и $k = 0$, $R = 0$), а также при уменьшении числа теоретических тарелок, т. е. при уменьшении эффективности колонны. Для достижения $R = 1$ или $R = 1,5$ (касание или полное раздвижение пиков k и l на рис. 7.5) при малой селективности адсорбента по отношению к компонентам k и l , например при $\alpha = 1,01$, требуется резкое сужение пиков и уменьшение высоты, эквивалентной теоретической тарелке, $H = L/N$ (где L — длина колонны). В газовой хроматографии на наполненных адсорбентом колоннах при низкой селективности α величина H не должна превышать 0,1 мм. Это достигается применением капиллярных колонн внутренним диаметром около 1 мм и меньше, заполненных узкой фракцией гранул адсорбента размером около 0,1 мм (см. рис. 1.7).

Рассмотренное влияние на разрешение хроматографической колонны разных факторов показывает, что газовая хроматография может успешно применяться для определения констант Генри как одного вещества, так и сразу нескольких компонентов смеси, если при достаточно высокой селективности α и емкости k обеспечивается необходимая эффективность колонны (большие N , малые H). Этому способствует приближение условий работы колонны к равновесным (достаточно высокая температура колонны, однородность адсорбента и его упаковки, не слишком большие энергии адсорбции). Таким образом, для реализации селективности колонны, определяемой природой данного адсорбента, необходимо позаботиться о возможно большей ее эффективности. Определение констант Генри и изотерм адсорбции хроматографическим методом требует обеспечения равенства и постоянства температуры подводимого к колонне газа-носителя и температуры самой колонны, поддержания постоянства и измерения T , t , ω , p_s и p_0 (см. раздел 7.8) с максимальной точностью, а также соблюдение необходимых предосторожностей при вводе малых доз адсорбатов.

7.10. Определение коэффициента активности адсорбированного вещества из изотермы адсорбции

Зная константу Генри и полученную экспериментально (статическим или хроматографическим методом) или теоретически изотерму адсорбции, можно получить зависимость γ от Γ . Из уравнения (7.15) получаем:

$$\gamma = K_1 (c\gamma^g / \Gamma). \quad (7.42)$$

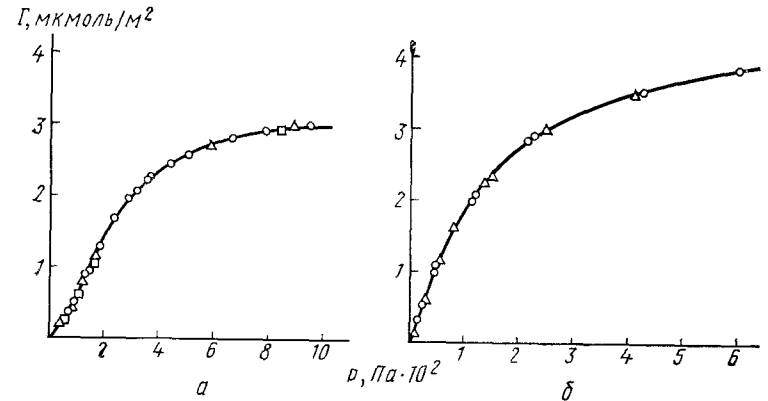


Рис. 7.6. Изотермы адсорбции на ГТС паров *n*-пентана при 298 К (а) и бензола при 293 К (б)

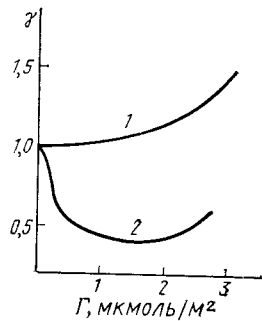
Если адсорбат в объемной фазе можно рассматривать как идеальный газ, то $\gamma^g = 1$, $f = p$ и

$$\gamma = K_1 (c/\Gamma) = K_{\Gamma, p, 1} (p/\Gamma). \quad (7.43)$$

Из этого уравнения следует, что при $c \rightarrow 0$ и $\Gamma \rightarrow 0$ $\partial\gamma/\partial c \rightarrow 0$.

Рассмотрим некоторые примеры. На рис. 7.6 представлены изотермы адсорбции паров *n*-пентана и бензола на ГТС. Изотерма адсорбции *n*-пентана на ГТС вначале из-за притяжения адсорбат — адсорбат обращена выпуклостью к оси c (или p), а в дальнейшем, в результате преобладающего влияния отталкивания между адсорбированными молекулами при больших заполнениях поверхности, она обращается выпуклостью к оси Γ . Таким образом, эта изотерма проходит точку перегиба. В отличие от этого плоские и имеющие электрические моменты молекулы бензола притягиваются друг к другу слабо, и изотерма адсорбции бензола обращена выпуклостью к оси Γ (эта изотерма по форме подобна изотерме адсорбции Лэнгмюра, в модели которой притяжение адсорбат — адсорбат не учитывается).

На рис. 7.7 приведены полученные из рис. 7.6 с помощью уравнения (7.43) зависимости γ от Γ для адсорбции этих веществ на ГТС. При слабом притяжении адсорбат—адсорбат (адсорбция бензола) γ отклоняется от единицы с ростом Γ в сторону $\gamma > 1$, а при сильном притяжении адсорбат-адсорбат (адсорбция *n*-пентана) γ отклоняется от единицы сначала в сторону $\gamma < 1$, а с дальнейшим ростом Γ , когда соответствующая изотерма адсорбции (см. рис. 7.6) проходит через минимум и начинает возрастать.



7.11. Фундаментальные уравнения Гиббса для поверхности

Рис. 7.7. Зависимости коэффициента активности γ адсорбированного вещества от адсорбции Γ бензола (1) при 293 К и *n*-пентана (2) при 298 К на ГТС

Гиббсом были получены не только условия равновесия объемных фаз при наличии поверхностей раздела, но и основные (фундаментальные, как он их назвал) уравнения, связывающие между собой в дифференциальной форме поверхностные термодинамические параметры. Для внутренней энергии

объемной фазы справедливо фундаментальное уравнение $dU = TdS - pdV + \sum \mu_i dn_i$. Аналогичное фундаментальное уравнение для поверхностной внутренней энергии в случае плоской поверхности имеет вид:

$$dU^s = T dS^s + \sigma dA + \sum_i \mu_i dn_i^s, \quad (7.44)$$

где

$$\sigma = (\partial U^s / \partial A)_{S^s, n_i^s, \dots} \quad (7.45)$$

представляет собой изменение поверхностной внутренней энергии с изменением площади поверхности адсорбента при постоянных S^s и n_i^s, \dots .

Таким образом, A и σ играют для поверхности раздела такую же роль обобщенных координаты и силы, как объем V и давление p для объемной фазы (в частном случае поверхности жидкости σ представляет собой поверхностное натяжение и может быть измерено непосредственно именно как сила).

Все входящие под знак дифференциалов в уравнении (7.44) величины представляют факторы емкости, пропорциональные A . Поэтому U^s является однородной функцией Эйлера первой степени от этих факторов емкости. Из теоремы Эйлера об однородных функциях следует, что

$$U^s = TS^s + \sigma A + \sum_i \mu_i n_i^s. \quad (7.46)$$

Дифференцируя уравнение (7.46) и сравнивая результат с уравнением (7.44), получаем следующее фундаментальное уравнение, выражающее связь между изменениями факторов интенсивности:

$$S^s dT + A d\sigma + \sum_i n_i^s d\mu_i = 0. \quad (7.47)$$

Из уравнения (7.46) для избыточной свободной энергии адсорбционной системы, равной по определению

$$F^s = U^s - TS^s, \quad (7.48)$$

получаем

$$F^s = \sigma A + \sum_i \mu_i n_i^s. \quad (7.49)$$

Дифференцируя уравнение (7.49) и учитывая уравнение (7.47), получаем соответствующее фундаментальное уравнение в виде:

$$dF^s = -S^s dT + \sigma dA + \sum_i \mu_i dn_i^s. \quad (7.50)$$

Из этого уравнения и из уравнения (7.44) следует, что

$$\sigma = (\partial F^s / \partial A)_{T, n_i^s, \dots} = (\partial U^s / \partial A)_{S^s, n_i^s, \dots}. \quad (7.51)$$

В случае непористых и достаточно широкопористых адсорбентов U^s, F^s, S^s в уравнениях (7.46)—(7.49) целесообразно отнести к единице площади поверхности, т. е. разделить эти величины на A [см. уравнение (7.7)]. При этом фундаментальные уравнения Гиббса принимают вид:

$$U_s = TS_s + \sigma + \sum_i \mu_i \Gamma_i; \quad (7.52)$$

$$F_s = \sigma + \sum_i \mu_i \Gamma_i; \quad (7.53)$$

$$S_s dT + d\sigma + \sum_i \Gamma_i d\mu_i = 0. \quad (7.54)$$

Для изотермической системы из уравнения (7.47) вытекает:

$$-d\sigma = \sum_i \Gamma_i d\mu_i. \quad (7.55)$$

Это уравнение называют обычно адсорбционным уравнением Гиббса (или просто уравнением Гиббса), поскольку из него можно найти адсорбцию, зная зависимость σ от μ_i , т. е. от активности или концентрации адсорбатов в объемной фазе.

7.12. Определение из изотермы адсорбции поверхностного давления и уравнения состояния адсорбированного вещества

Изменение σ с ростом Γ от значения σ_0 для чистой поверхности адсорбента, когда $\Gamma=0$, до σ при адсорбции Γ представляет величину, аналогичную давлению. Она называется поверхностным давлением

$$\pi = \sigma_0 - \sigma. \quad (7.56)$$

Вводя эту величину в адсорбционную формулу Гиббса (7.55), получаем

$$d\pi = \sum_i \Gamma_i d\mu_i. \quad (7.57)$$

Пользуясь выражением (7.57), можно найти уравнение состояния адсорбированного вещества $\pi=f(\Gamma)$ из известной изотермы адсорбции $\Gamma=f(c)$ или же решить обратную задачу — получить уравнение изотермы адсорбции, соответствующее данному уравнению состояния.

При адсорбции на поверхности твердого тела нельзя непосредственно измерить π и найти таким образом зависимость π от Γ , т. е. уравнение состояния адсорбированного вещества. Однако с помощью уравнения Гиббса (7.55) уравнение состояния можно получить из экспериментальной изотермы адсорбции или из описывающего изотерму адсорбции уравнения. В случае адсорбции одного компонента уравнение Гиббса имеет вид:

$$d\pi = \Gamma_a d\mu_a + \Gamma d\mu, \quad (7.58)$$

где Γ_a — адсорбция вещества адсорбента на его поверхности (иногда ее называют автоадсорбцией); μ_a — его химический потенциал; Γ и μ — адсорбция и химический потенциал адсорбата соответственно.

Для адсорбции на поверхности инертного твердого тела, как и для нерастворимых и нелетучих монослоев на поверхности жидкости, π можно назвать поверхностным давлением. Однако следует иметь в виду, что в случае летучего адсорбата π создается лишь гиббсовским избытком адсорбированного вещества Γ , который может отличаться (особенно при больших c) от полной поверхностной концентрации адсорбата, например, от его содержания в монослое, даже если весь этот избыток сосредоточен только в монослое.

Подставляя в уравнение (7.58) — $d\sigma=d\pi$ из выражения (7.56) и имея в виду, что при адсорбции на инертном адсорбенте $d\mu_a=0$, получаем:

$$d\pi = \Gamma d\mu. \quad (7.59)$$

В соответствии с выражениями (7.10) и (7.11) при постоянной температуре для адсорбции идеального газа $d\mu=RTd\ln c=RTd\ln p$,

поэтому,

$$\pi = \int_{-\infty}^{\mu} \Gamma d\mu = RT \int_0^c (\Gamma/c) dc = RT \int_0^p (\Gamma/p) dp. \quad (7.60)$$

Эти уравнения позволяют рассчитать π при разных Γ из зависимости Γ от c или p , т. е. из изотермы адсорбции.

Из выражений (7.15) и (7.16) следует, что при $c \rightarrow 0$ и $p \rightarrow 0$ подынтегральные функции в уравнениях (7.60) стремятся к предельным значениям — константам Генри K_1 и, соответственно, $K_{\Gamma, p, 1}$.

Из уравнения (7.60) получается, что наклон кривой, выражающей зависимость π от Γ ,

$$\left(\frac{\partial \pi}{\partial \Gamma}\right)_T = \left(\frac{\partial \pi}{\partial c}\right)_T \left(\frac{\partial c}{\partial \Gamma}\right)_T = RT \frac{\Gamma}{c} \left(\frac{\partial c}{\partial \Gamma}\right)_T. \quad (7.61)$$

Отсюда следует, что предельное значение этого наклона при $\Gamma \rightarrow 0$ и $c \rightarrow 0$ равно RT , т. е. одинаково для всех адсорбатов на однородной поверхности инертного адсорбента. Этому соответствует уравнение идеального состояния адсорбированного вещества

$$\pi = RT\Gamma. \quad (7.62)$$

Для получения уравнения состояния адсорбированного вещества в аналитической форме надо привлечь ту или иную модель этого состояния. Этот вопрос рассмотрен в лекциях 12 и 13.

ЛЕКЦИЯ 8. ИЗМЕНЕНИЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ ПРИ АДОРБЦИИ ГАЗА НА ИНЕРТНОМ АДОРБЕНТЕ

Изменения свободной и внутренней энергии, энтропии и теплоемкости газа. Дифференциальная и изостерическая теплота адсорбции. Изменения термодинамических функций адсорбционной системы при предельно малой адсорбции. Возможности, достоинства и недостатки статических и хроматографических методов определения термодинамических характеристик адсорбции при малых заполнениях.

Рекомендуемая литература: [1, 3, 44, 45].

8.1. Интегральное и дифференциальное изменения свободной энергии при адсорбции однокомпонентного газа

Рассмотрим переход Γ молей адсорбата из газовой фазы на поверхность инертного адсорбента. Свободная энергия адсорбата в начальном состоянии

$$F_0^g = \Gamma (-p_0 V_{m,0}^g + \mu_0^g), \quad (8.1)$$

где p_0 — давление; $V_{m,0}^g$ — молярный объем; μ_0^g — химический потенциал адсорбата в этом состоянии.

Объемные свойства инертного адсорбента при адсорбции не изменяются. Поэтому достаточно рассмотреть происходящее при адсорбции изменение поверхностной свободной энергии. По уравне-

нию (7.53) свободная поверхностная энергия чистой поверхности адсорбента

$$F_{s,0} = \sigma_0 + \Gamma_{a,0} \mu_{a,0}, \quad (8.2)$$

где $\sigma_0 = (\partial F_{s,0} / \partial A)_{T, \Gamma_{a,0}}$ [см. уравнение (7.51)]; $\Gamma_{a,0}$ — адсорбция вещества адсорбента (его автоадсорбция); $\mu_{a,0}$ — химический потенциал адсорбента в состоянии чистой его поверхности.

В конечном состоянии, т. е. после адсорбции Γ молей адсорбата, свободная поверхностная энергия

$$F_s = \sigma + \Gamma_a \mu_a + \Gamma \mu, \quad (8.3)$$

где $\sigma = (\partial F_s / \partial A)_{T, \Gamma_a, \Gamma}$; Γ_a — автоадсорбция адсорбента; μ_a — его химический потенциал; Γ — адсорбция адсорбата; μ — его химический потенциал в состоянии равновесия адсорбат — адсорбент.

Поскольку объемные свойства инертного адсорбента при адсорбции не изменяются, его химический потенциал не изменяется: $\mu_a = \mu_{a,0}$. Для инертного адсорбента можно далее принять, что его автоадсорбция при адсорбции газа также не изменяется, $\Gamma_a = \Gamma_{a,0}$. В этом случае интегральное изменение свободной энергии, происходящее при адсорбции Γ молей газа на чистой поверхности адсорбента

$$\Delta F = F_s - (F_{s,0} + F_0^g) = \Delta \sigma + \Gamma \Delta \mu + \Gamma p_0 V_{m,0}^g, \quad (8.4)$$

где $\Delta \sigma = \sigma - \sigma_0$; $\Delta \mu = \mu - \mu_0^g$.

В этом выражении содержится величина $\Delta \sigma$, которую нельзя измерить для твердой поверхности. Однако ее можно исключить с помощью уравнения Гиббса (7.55), из которого следует, что при $d\mu_a = 0$ и постоянной температуре — $d\sigma = \Gamma d\mu$ или

$$d \Delta \sigma = - \Gamma d \Delta \mu. \quad (8.5)$$

Интегрируя это уравнение, получаем

$$\Delta \sigma = - \int \Gamma d \Delta \mu. \quad (8.6)$$

Так как из формулы интегрирования по частям следует, что

$$\Gamma \Delta \mu = \int \Delta \mu d \Gamma + \int \Gamma d \Delta \mu, \quad (8.7)$$

то

$$\Delta \sigma = - \Gamma \Delta \mu + \int_0^{\Gamma} \Delta \mu d \Gamma.$$

Подставим выражение (8.7) в уравнение (8.4):

$$\Delta F = \int_0^{\Gamma} \Delta \mu d \Gamma + \Gamma p_0 V_{m,0}^g. \quad (8.8)$$

Дифференциальное изменение свободной энергии ΔF при адсорбции получается дифференцированием уравнения (8.8) по Γ :

$$\overline{\Delta F} = \Delta \mu + p_0 V_{m,0}^g. \quad (8.9)$$

При адсорбции из идеального газа

$$\Delta \mu = RT \ln (c/c_0) = RT \ln (p/p_0); \quad (8.10)$$

$$\overline{\Delta F} = \Delta \mu + RT = RT \ln (c/c_0) + RT = RT \ln (p/p_0) + RT, \quad (8.11)$$

где p — равновесное давление газа, соответствующее концентрации c .

Зависимость $\Delta \mu$ и $\overline{\Delta F}$ от Γ вытекает из изотермы адсорбции, поскольку эта изотерма дает нам значения c (или p) для разных Γ (рис. 8.1). Зависимость $\Delta \mu$ от Γ представляет собой, по существу, изображение той же изотермы адсорбции $\Gamma = f(c)$ в координатах

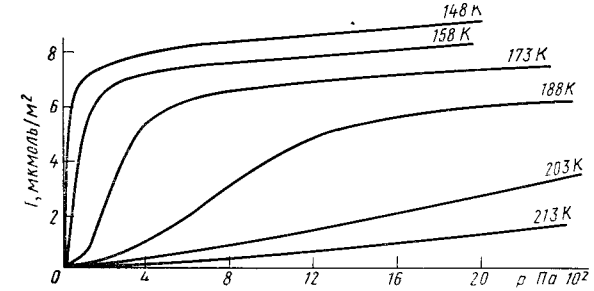


Рис. 8.1. Изотермы адсорбции этана на ГТС при разных температурах

натах $\ln c = \varphi(\Gamma)$. На рис. 8.2 приведена зависимость $\overline{\Delta F}$ от Γ , полученная из изотермы адсорбции этана на ГТС, показанной на рис. 8.1. Различия в форме изотерм адсорбции влияют на различие зависимостей $\Delta \mu$ (или $\overline{\Delta F}$) от Γ .

Из уравнения (8.10) следует, что при $c \rightarrow 0$ $\overline{\Delta F}$, как и $\Delta \mu$, стремится к $-\infty$. Это затрудняет сопоставление для разных адсорбционных систем $\Delta \mu$ и $\overline{\Delta F}$ при $c \rightarrow 0$ и $\Gamma \rightarrow 0$, когда изменение термодинамических функций при адсорбции характеризует только взаимодействие адсорбат — адсорбент. Изотерма же адсорбции, из которой вычисляются $\Delta \mu$ и $\overline{\Delta F}$, содержит эту характеристику в виде начального ее наклона, равного константе Генри, которая, как уже известно (см. лекции 1 и 7), может быть определена из газохроматографических измерений. Поэтому важно установить связь $\Delta \mu$ с константой Генри, что будет сделано в разделе 8.5.

8.2. Дифференциальное изменение энтропии при адсорбции газа

Дифференциальное изменение энтропии при адсорбции $\overline{\Delta S}$ получается дифференцированием $\overline{\Delta F}$ по T при постоянной Γ . В случае адсорбции из идеального газа:

$$\overline{\Delta S} = - (\partial \overline{\Delta F} / \partial T)_{\Gamma} = R \ln (c/c_0) + RT (\partial \ln c / \partial T)_{\Gamma} + R. \quad (8.12)$$

Если в объеме газа измеряется не c , а p , то надо принять во внимание, что из уравнения состояния идеального газа $p = cRT$ следует, что

$$(\partial \ln c / \partial T)_\Gamma = (\partial \ln p / \partial T)_\Gamma - 1/T. \quad (8.13)$$

Подстановка этого выражения в уравнение (8.12) дает:

$$\overline{\Delta S} = R \ln(p/p_0) + RT (\partial \ln p / \partial T)_\Gamma. \quad (8.14)$$

Из уравнений (8.12) и (8.14) видно, что значение $\overline{\Delta S}$, также как значения $\overline{\Delta F}$ и $\Delta \mu$, нельзя измерить непосредственно. Кроме

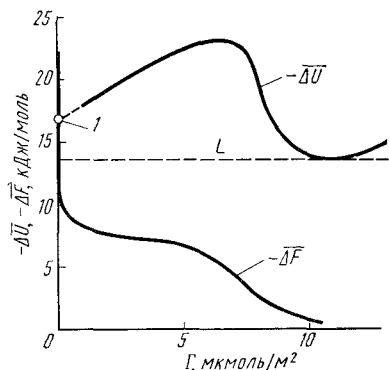


Рис. 8.2. Зависимости дифференциальных изменений свободной энергии $-\Delta F$ и внутренней энергии $-\Delta U$ от адсорбции Γ этана на ГТС при 173 К, вычисленные соответственно из изотерм адсорбции (см. рис. 8.1) и изостер адсорбции (см. рис. 8.4):

пунктирная прямая — теплота конденсации L при 193 К точка Γ рассчитана из статических измерений по виральному уравнению (см. лекцию 12)

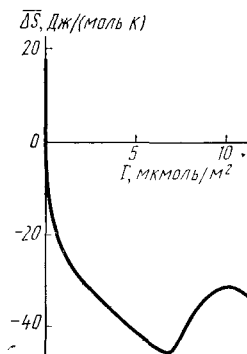


Рис. 8.3. Зависимость дифференциального изменения энтропии ΔS от адсорбции Γ этана на ГТС при 293 К

этого, для определения $\overline{\Delta S}$, в отличие от определения $\overline{\Delta F}$ и $\Delta \mu$, недостаточно знать только одну изотерму адсорбции [которая позволяет определить первые члены в уравнениях (8.12) или (8.14)], но надо знать также производные $(\partial \ln c / \partial T)$ или $(\partial \ln p / \partial T)$, т. е. изменения c или p в газовой фазе, которые необходимы для сохранения постоянного значения Γ при изменении температуры. Определения этих изостерических (при $\Gamma = \text{const}$) температурных коэффициентов будут рассмотрены в следующем разделе. На рис. 8.3 приведен пример зависимости $\overline{\Delta S}$ от Γ для адсорбции этана на ГТС. Уменьшение $\overline{\Delta S}$ вызывается уменьшением подвижности адсорбированных молекул по мере заполнения первого адсорбционного слоя.

8.3. Дифференциальное изменение внутренней энергии при адсорбции. Дифференциальная и изостерическая теплота адсорбции

Следующей термодинамической величиной, причем такой, которую можно непосредственно измерить (в калориметре), является дифференциальное изменение внутренней энергии при адсорбции, $\overline{\Delta U}$, которое равно дифференциальной теплоте адсорбции при постоянном объеме \bar{q}_V ,

$$-\overline{\Delta U} = q_V = \lim_{\Gamma \rightarrow 0} (q_V / \Delta \Gamma), \quad (8.15)$$

где q_V — измеряемая в калориметре постоянного объема интегральная теплота адсорбции, соответствующая адсорбции малого количества адсорбата $\Delta \Gamma$. (В дальнейшем индекс V у величины \bar{q}_V для краткости записи отбросим). Зависимость измеренной в калориметре \bar{q} от Γ представлена ниже на рис. 8.9 (см. также лекции 2 и 3).

Из выражения $\overline{\Delta U} = \overline{\Delta F} + T \overline{\Delta S}$ по уравнению (8.11) для $\overline{\Delta F}$ и уравнению (8.12) или (8.14) для $\overline{\Delta S}$ получаем

$$\overline{\Delta U} = -RT^2 (\partial \ln c / \partial T)_\Gamma = R [\partial \ln c / (1/T)]_\Gamma, \quad (8.16)$$

или

$$\overline{\Delta U} = -RT^2 (\partial \ln p / \partial T)_\Gamma - RT = R (\partial \ln p / \partial T)_\Gamma - RT.$$

Эти уравнения показывают, что для определения $\overline{\Delta U}$, помимо калориметрических измерений, можно воспользоваться определениями изостерических температурных коэффициентов равновесных величин c или p при $\Gamma = \text{const}$.

Если пренебречь зависимостью $\overline{\Delta U}$ от температуры, то, интегрируя уравнение (8.16), находим:

$$\ln c \approx \frac{\overline{\Delta U}}{RT} + A = -\frac{\bar{q}}{RT} + A, \quad (8.17)$$

где A — константа интегрирования, которая, как и ΔU , зависит от Γ . Зависимость $\overline{\Delta U}$ от Γ для адсорбции этана на ГТС показана на рис. 8.2.

Часто используется величина

$$q_{st} = RT^2 (\partial \ln p / \partial T)_\Gamma = -R [\partial \ln p / \partial (1/T)]_\Gamma = \bar{q} + RT, \quad (8.18)$$

называемая изостерической теплотой адсорбции. Она находится обычно из измерений зависимости p от T при постоянной Γ или из измерений изотерм адсорбции в форме $\Gamma = f(p)$ при разных температурах (см. рис. 8.1). В случае адсорбции паров пользуются также величинами так называемой «чистой» теплоты адсорбции $q_{st} - L$, т. е. изостерической теплотой адсорбции пара за вычетом теплоты его конденсации $L = RT^2 d \ln p_0 / dT$, где p_0 — давле-

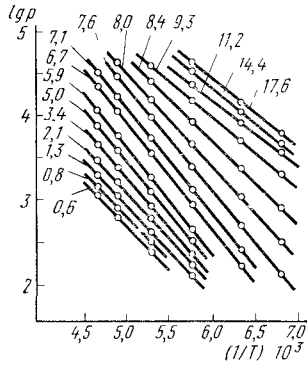
ние насыщенного пара (пар рассматривается здесь как идеальный газ, в противном случае p и p_0 надо заменить на соответствующие значения фугитивности f и f_0).

Если пренебречь зависимостью q_{st} от температуры, то, интегрируя уравнение (8.18), получаем уравнение изостеры адсорбции в следующей простой форме:

$$\ln p \approx -q_{st}/(RT) + B, \quad (8.19)$$

где q_{st} и константа интегрирования B зависят от Γ . Таким образом, изостеры выражаются линиями, близкими к прямым, наклон которых отражает зависимость q_{st} от адсорбции Γ . Из рис. 8.1 можно найти для одинаковых Γ зависимости p от температуры, т. е. изостеры адсорбции. Они представлены на рис. 8.4, из которого видно, что для данной адсорбционной системы в охваченном интервале измерениями величины Γ , p и T (см. рис. 8.1) изостеры действительно выражаются линиями, близкими к прямым. Наклоны этих прямых дают значения q_{st} . Зависимость q_{st} от Γ аналогична зависимости $-\Delta\bar{U}$ от Γ (см. рис. 8.2).

Рис. 8.4. Зависимости $\lg p$ от $1/T$ (изостеры адсорбции) для адсорбции этана на ГТС при разных значениях Γ (p — в Па; Γ — в мкмоль/м²)



В действительности $\bar{q} = -\Delta\bar{U}$ и в еще большей степени $q_{st} = \bar{q} + RT$ зависят от температуры. Изучение этих зависимостей, выражаемых уже через вторую производную $\ln c$ по T , требует такой точности измерения изостер или изотерм адсорбции при разных температурах, которая обычно недостижима из-за неизбежных и довольно больших погрешностей в измерениях адсорбции и концентрации или давления адсорбата в объеме газа.

Поэтому весьма важны прямые калориметрические измерения зависимости q от адсорбции, причем по возможности при разных температурах. Примеры резкого изменения формы кривых, выражающих зависимости \bar{q} от адсорбции, с изменением температуры были приведены на рис. 2.18 и 3.21.

В областях фазовых переходов адсорбированного вещества при измерениях изостер адсорбции возникают особенно большие погрешности. Поэтому здесь требуются прямые калориметрические измерения \bar{q} в зависимости от Γ при разных температурах. Очевидно, что получаемая отсюда изостерическая зависимость (для $\Gamma = \text{const}$) $\Delta\bar{U}$ от T связана с теплоемкостью адсорбционной системы (см. лекцию 13).

8.4. Дифференциальное изменение теплоемкости при адсорбции и теплоемкость адсорбированного вещества

Дифференциальное изменение теплоемкости при адсорбции (ΔC) получается дифференцированием $\Delta\bar{U}$ по T [см. уравнение (8.15)]:

$$\Delta\bar{C} = (\partial\Delta\bar{U}/\partial T)_T = -2RT (\partial \ln c/\partial T)_T - RT^2 (\partial^2 \ln c/\partial T^2)_T. \quad (8.20)$$

В это уравнение входит вторая производная c (или p) по T , а изучение зависимости $\Delta\bar{C}$ от T требует определения величины $(\partial^3 \ln c/\partial T^3)$, т. е. третьей производной c (или p) по T . Однако погрешности в измерениях изотерм и изостер адсорбции не позволяют надежно определять вторую и тем более третью производную $\ln c$ или $\ln p$ по T . Здесь особенно необходимы прямые калориметрические измерения не только зависимостей \bar{q} от Γ и от T , но и теплоемкости адсорбционной системы как при разных Γ , так и при разных T . Основной вклад в теплоемкость адсорбционной системы вносит сам адсорбент. Поэтому определение $\Delta\bar{C}$ даже из прямых калориметрических измерений теплоемкости адсорбированного вещества в специально предназначенных для этой цели дифференциальных калориметрах представляет очень трудную задачу.

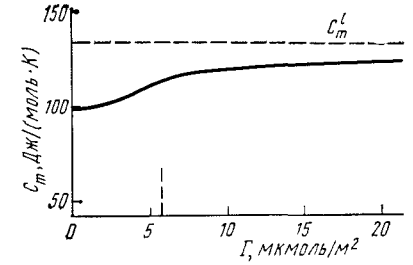


Рис. 8.5. Зависимость средней молярной теплоемкости адсорбированного бензола C_m от адсорбции Γ на ГТС при 300 К:

C_m^l — молярная теплоемкость жидкого бензола, вертикальной пунктирной линией отмечен переход от преимущественного заполнения первого адсорбционного слоя к преимущественному заполнению последующих слоев

Из эксперимента может быть получено не только изменение теплоемкости при адсорбции, но и ее абсолютное значение. При сделанном допущении относительно инертности адсорбента средняя молярная теплоемкость адсорбированного вещества

$$C_m = C_{V,m}^{g,0} + \Delta C/\Gamma, \quad (8.21)$$

где $C_{V,m}^{g,0}$ — средняя молярная теплоемкость газа при постоянном объеме в исходном состоянии; ΔC — интегральное изменение теплоемкости при адсорбции Γ молей адсорбата.

Дифференциальная молярная теплоемкость адсорбированного вещества \bar{C} может быть получена из его средней молярной теплоемкости C_m по уравнению

$$\bar{C} = C_m + \Gamma (\partial C_m/\partial \Gamma)_T = C_{V,m}^{g,0} + \Delta\bar{C}. \quad (8.22)$$

На рис. 8.5 представлена зависимость C_m адсорбированного на ГТС бензола от адсорбции Γ . В этом случае межмолекулярные взаимодействия адсорбат — адсорбат малы, поэтому молярная

теплоемкость адсорбированного бензола при малых Γ изменяется медленно. Это позволяет надежно экстраполировать величину C_m к $\Gamma=0$, т. е. определить $C_{m,1}$ — среднюю молярную теплоемкость адсорбированного бензола при $\Gamma \rightarrow 0$. Найденная так предельная величина $C_{m,1}$ меньше молярной теплоемкости жидкого бензола, но больше молярной теплоемкости газообразного бензола. Это находится в соответствии с тем, что при адсорбции на поверхности ГТС три степени свободы поступательного движения молекулы в газовой фазе заменяются на две степени свободы поступательного движения вдоль поверхности и на колебательное движение молекулы перпендикулярно поверхности, а вращение молекулы становится заторможенным. При достаточно высоких температурах либрационные колебания молекул относительно поверхности, как и всякие колебания в молекулярных системах, связаны с некоторым ростом теплоемкости. С увеличением Γ начинают проявляться слабые межмолекулярные взаимодействия адсорбат — адсорбат, в результате чего средняя молярная теплоемкость адсорбированного бензола постепенно растет, а с переходом к преимущественно полимолекулярной адсорбции приближается к молярной теплоемкости жидкого бензола C_m^l .

8.5. Изменения термодинамических функций адсорбционной системы при предельно низких (нулевых) значениях адсорбции. Стандартное изменение химического потенциала адсорбата

Как неоднократно отмечалось выше, газоадсорбционная хроматография благодаря высокой чувствительности детекторов позволяет непосредственно определять константу Генри K_1 — важную термодинамическую характеристику межмолекулярных взаимодействий адсорбат — адсорбент. Выразим теперь через K_1 рассмотренные изменения термодинамических функций. С этой целью в выражение для изменения при адсорбции химического потенциала $\Delta\mu = RT \ln(c/c_0)$ [см. уравнение (8.10)] введем из уравнения (7.15) $c = \Gamma\gamma/K_1$ для адсорбции идеального газа ($\gamma^g = 1$). При этом получаем:

$$\Delta\mu = -RT \ln K_1 + RT \ln(\Gamma\gamma) - RT \ln c_0. \quad (8.23)$$

В этом выражении второй член зависит от адсорбции Γ и (через коэффициент активности адсорбированного вещества γ) от соответствующих этой величине Γ межмолекулярных взаимодействий адсорбат — адсорбент. Последний член через c_0 отражает произвольно выбранное состояние свободного газа до адсорбции. Поэтому термодинамической характеристикой межмолекулярных взаимодействий адсорбата только с адсорбентом является разность

$$\Delta\mu_1 = \Delta\mu - RT \ln(\Gamma\gamma/c_0) = -RT \ln K_1. \quad (8.24)$$

Индекс 1 здесь и далее указывает на связь $\Delta\mu_1$ только с константой Генри, т. е. на то, что $\Delta\mu_1$ отражает межмолекулярные взаи-

модействия Γ при малом (нулевом) заполнении поверхности, а именно, межмолекулярные взаимодействия адсорбат — адсорбент. При таком простом подходе нет надобности определять стандартные состояния ни в газовом, ни в адсорбированном состоянии. Однако можно показать, что, изменяя равновесные значения Γ и γ до некоторых произвольных значений Γ_0 и γ_0 и учитывая, что константа адсорбционного равновесия $K_{\Gamma,c}$ не зависит от значений Γ и c и поэтому равна константе Генри K_1 [см. уравнение (7.15)], получаем стандартную величину

$$\begin{aligned} \Delta\mu^\circ &= RT \ln(c/c_0) + RT \ln(\Gamma_0\gamma_0/\Gamma\gamma) = -RT \ln(\Gamma\gamma/c) + RT \ln(\Gamma_0\gamma_0/c_0) = \\ &= -RT \ln K_1 + RT \ln(\Gamma_0\gamma_0/c_0). \end{aligned} \quad (8.25)$$

При таком подходе $\Delta\mu^\circ$ становится равной $\Delta\mu_1$ в выражении (8.24), если принять, что «стандартные состояния» адсорбированного вещества $\Gamma_0\gamma_0$ и газообразного адсорбата c_0 выбраны так, что отношение $\Gamma_0\gamma_0/c_0 = 1$.

Изменение свободной энергии при малой (нулевой) адсорбции получается подстановкой $\Delta\mu_1$ в уравнение (8.11):

$$\overline{\Delta F}_1 = -RT (\ln K_1 - 1). \quad (8.26)$$

Вводя $\overline{\Delta F}_1$ и его производную по температуре в уравнение Гиббса — Гельмгольца, имеем выражение для предельного (при $\Gamma \rightarrow 0$) дифференциального изменения внутренней энергии при адсорбции

$$\overline{\Delta U}_1 = -\overline{q}_1 = RT^2 (d \ln K_1 / d T) = -R d \ln K_1 / d (1/T), \quad (8.27)$$

где \overline{q}_1 — начальная (при $\Gamma \rightarrow 0$) дифференциальная теплота адсорбции (величина $\overline{\Delta U}_1$ конечна, поэтому здесь нет необходимости в определении стандартного состояния).

Интегрирование уравнения (8.25) при пренебрежении зависимостью $\overline{\Delta U}_1$ от T дает

$$\ln K_1 = -\overline{\Delta U}_1 / RT + C. \quad (8.28)$$

Значения $\overline{\Delta U}_1$ и C не зависят от Γ .

На рис. 8.6 представлена зависимость $\ln K_1$ от $1/T$ для адсорбции аргона и этана на ГТС. Значения K_1 при разных T были определены методом газоадсорбционной хроматографии (см. лекцию 7) и экстраполяцией изотерм адсорбции, полученных статическим методом. Оба метода дали близкие результаты.

Наконец, дифференцированием уравнения (8.27) по T получаем предельное (для $\Gamma \rightarrow 0$) дифференциальное изменение теплоемкости адсорбата

$$\overline{\Delta C}_1 = d \overline{\Delta U}_1 / d T = -d \overline{q}_1 / d T = 2RT d \ln K_1 / d T + RT^2 d^2 \ln K_1 / d T^2. \quad (8.29)$$

Таким образом, в выражение для $\overline{\Delta C}_1$ входит вторая производная константы Генри по температуре. Ее надежное определение требует очень высокой точности измерения K_1 при разных температурах. Поэтому наряду с увеличением точности таких

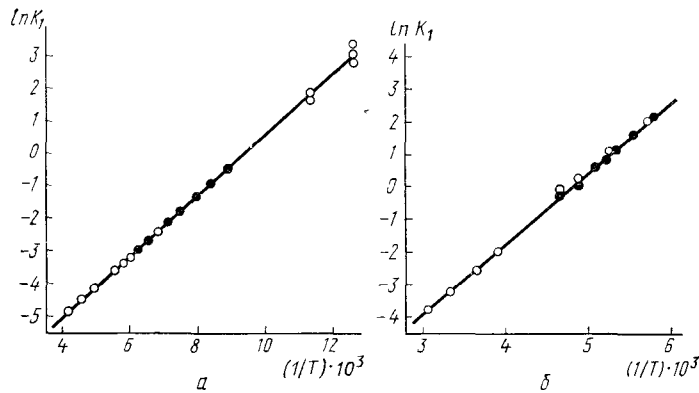


Рис. 8.6. Зависимость $\ln K_1$ от $1/T$ для адсорбции аргона (а) и этана (б) на ГТС: белые точки получены статическим методом, черные — газохроматографическим

измерений K_1 здесь необходимы прямые калориметрические измерения теплоемкости адсорбционных систем и экстраполяция их результатов к нулевому заполнению (см. рис. 8.5). В соответствии с уравнениями (8.21) и (8.22) предельное значение теплоемкости адсорбированного вещества при нулевом заполнении

$$C_{m,1} = \bar{C}_1 = C_{V,m}^0 + \Delta \bar{C}_1 \quad (8.30)$$

8.6. Сопоставление экспериментальных методов определения термодинамических характеристик адсорбции при малом (нулевом) значении адсорбции

В заключение этой лекции сопоставим различные методы экспериментального определения термодинамических характеристик адсорбции при малом (нулевом) заполнении поверхности адсорбента, отражающих взаимодействия адсорбат — адсорбент, чтобы представить себе, в каких случаях и для каких целей можно или необходимо выбрать тот или иной метод или их совокупность. В табл. 8.1 перечислены термодинамические характеристики адсорбции и различные экспериментальные газохроматографические, статические и калориметрические методы в порядке перехода от определения самой константы Генри к определению величин, содержащих ее первую, вторую и, наконец, третью производную по температуре.

Основное достоинство газохроматографического метода, как было указано в разделах 1.3 и 7.8, заключается в возможности работать с очень малыми количествами адсорбата, т. е. при очень малых заполнениях поверхности, причем работать достаточно быстро и в широком интервале температур, что позволяет изучать адсорбцию множества термически устойчивых сложных молекул (требуется лишь испарить соответствующие вещества у входа в колонну). Кроме того, этим методом можно получать константы Генри для не вполне очищенных веществ и для компонентов

Таблица 8.1. Сопоставление экспериментальных методов определения различных термодинамических характеристик адсорбции при малом (нулевом) ее значении ($n^s=0$, $\Gamma=0$)

Термодинамическая характеристика	Метод определения	Достоинства и недостатки метода
$K_1, \Delta \mu_1, \overline{\Delta F}_1$	1. Газохроматографические определения V_1' для малой (нулевой) дозы 2. Статический метод определения изотермы адсорбции	Можно непосредственно определить K_1 ; надо учесть степень очистки поверхности, влияние адсорбции газа-носителя и перепада давления в колонне, обеспечить близость работы колонны к равновесию или учесть динамику процесса Обеспечиваются равновесие и вакуумная очистка поверхности; надо экстраполировать изотерму адсорбции к $n^s=0$. В обычном варианте метод применим лишь для газов и летучих веществ, возможны измерения и для труднолетучих веществ при использовании фронтальной хроматографии и тепловой десорбции
$\overline{\Delta U}_1, \bar{q}_1, q_{st}$	3. Газохроматографические определения V_1 при разных температурах 4. Статические измерения изостер адсорбции при разных n^s или изотерм адсорбции при разных температурах 5. Калориметрические измерения теплот адсорбции q при разных n^s	Нужна высокая точность измерений V_1 и T при всех температурах с учетом условий метода 1 Обеспечиваются вакуумная очистка поверхности и равновесие; интервал температур, в котором можно достаточно точно измерить как n^s , так и c (или p), невелик; нужна экстраполяция к $n^s=0$ Обеспечиваются вакуумная очистка поверхности и высокая точность при условии достижения равновесия в течение калориметрического опыта; нужна экстраполяция к $n^s=0$
$\overline{\Delta C}_1, \bar{C}_1$	6. Газохроматографические определения V_1 при разных температурах 7. Калориметрические измерения q при разных T и n^s 8. Калориметрические измерения теплоемкости адсорбционной системы при разных n^s	Нужна высокая точность измерений при соблюдении условий метода 1 при всех T Нужны измерения q при соблюдении условий использования метода 5 при всех T Нужны высокая чувствительность калориметра, обеспечение равновесия, учет теплоты частичной десорбции при нагревании калориметра и экстраполяция к $n^s=0$
$\overline{\Delta C}_1, \bar{C}_1$ в зависимости от температуры	9. Калориметрические измерения теплоемкости адсорбционной системы для разных n^s при медленном нагревании в широком интервале температур	Нужно обеспечить условия использования метода 8 в широком интервале температур

смеси (см. рис. 1.6 и 1.7). Однако хроматографический метод является динамическим, поэтому нельзя быть заранее уверенным в получении этим методом величин, соответствующих термодинамическому равновесию. Тем не менее в случае непористых и достаточно широкопористых адсорбентов в области достаточно высоких температур колонны и не слишком больших энергий адсорбции можно приблизиться к условиям равновесной газовой хроматографии, при которых возможно определение термодинамических характеристик адсорбции непосредственно из хроматограмм.

На рис. 8.7 показана зависимость логарифма константы Генри $K_1 = V'_{A,1}$ от обратной температуры колонны для адсорбции на ГТС *n*-гексана, определенная из хроматограмм для малых доз адсорбата в интервале температур от 350 до 450 К. При более низких температурах время удерживания *n*-гексана на ГТС очень возрастает, хроматографические пики размываются и термодинамическое равновесие может не обеспечиваться.

Статические методы измерения адсорбционных равновесий (изотерм или изостер адсорбции) обладают тем существенным преимуществом, что, используя их, можно очищать поверхность адсорбента в вакууме и как угодно долго дожидаться установления адсорбционного равновесия. Однако эти методы встречают и существенные затруднения. Во-первых, их трудно применить для изучения весьма важной области очень малых (нулевых) заполнений поверхности, когда межмолекулярным взаимодействием адсорбат—адсорбат можно пренебречь. Поэтому для определения такой термодинамической характеристики межмолекулярного взаимодействия адсорбат—адсорбент, как константа Генри, приходится экстраполировать к нулевому заполнению изотермы адсорбции, измеренные при более высоких заполнениях поверхности адсорбента. Эта экстраполяция связана с рядом затруднений. При сравнительно низких температурах, при которых обычно проводятся статические измерения изотерм адсорбции, сильнее сказывается влияние неоднородности поверхности твердого тела. Во-вторых, обычными статическими методами при невысоких температурах можно изучать адсорбцию лишь небольшого количества достаточно летучих и простых по структуре молекул веществ с небольшой молекулярной массой. В-третьих, применение статических методов, особенно при работе с труднолетучими веществами, требует высокой чистоты этих веществ, так как летучие примеси могут привести к ошиб-

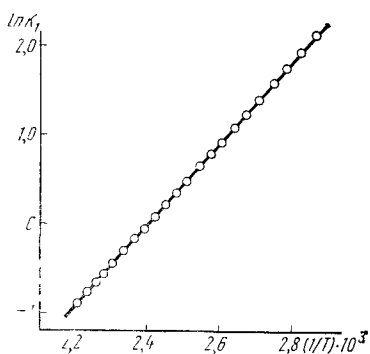


Рис. 8.7. Зависимость $\ln K_1$ от $1/T$ для адсорбции на ГТС *n*-гексана, полученная газохроматографическим методом (K_1 , $\text{см}^3/\text{м}^2$)

кам при измерении в вакуумных установках давления паров труднолетучих веществ. В-четвертых, для работы с вакуумными установками нужна большая затрата времени. Тем не менее в благоприятных для применения обоих методов случаях адсорбции газов на таком непористом, неспецифическом адсорбенте с однородной поверхностью, как ГТС, эти методы дают близкие результаты (см. рис. 8.6).

Хроматографические приемы измерения концентрации адсорбата в практически неадсорбирующемся газе-носителе позволяют значительно продвинуться в сторону малых заполнений поверхности при определениях изотермы адсорбции (в условиях контролируемого достижения равновесия) даже сильно адсорбирующихся веществ при относительно низкой температуре, когда давление пара адсорбата мало. При этом газ-носитель предварительно насыщают паром адсорбата в криостате. Понижая температуру криостата, можно создавать очень малые концентрации адсорбата в газе-носителе.

Поток газа-носителя с низкой концентрацией адсорбата пропускают через колонну с адсорбентом, помещенную в термостат при температуре измерения изотермы адсорбции, как при фронтальной хроматографии. После установления адсорбционного равновесия находящийся на выходе из колонны дифференциальный детектор регистрирует равенство концентрации адсорбата в газе-носителе на входе в колонну с адсорбентом и на выходе из нее. Это равенство концентраций сохраняется в течение длительного времени. После этого определяют количество адсорбированного в колонне вещества методом тепловой десорбции, т. е. десорбируя при нагревании колонны все адсорбированное вещество и измеряя его количество с помощью калиброванного детектора и интегратора. Затем опыт повторяют при другой концентрации адсорбата в газе-носителе (при другой температуре его насыщения паром адсорбата в криостате) и таким образом получают изотерму адсорбции в области низких заполнений поверхности.

На рис. 8.8 белыми точками представлена изотерма адсорбции пара *n*-гексана на ГТС при комнатной температуре, полученная обычным вакуумным статическим методом. В области малых концентраций (давлений) гексана в газовой фазе эта изотерма круто поднимается, причем первые более или менее надежно измеренные точки дают величины Γ не менее $0,2 \text{ мкмоль}/\text{м}^2$, что соответствует заполнению гексаном уже более 5—7% поверхности. Определить отсюда ход изотермы адсорбции в области более низких заполнений и константу Генри невозможно из-за ненадежности экстраполяции. Черными точками представлена та же изотерма адсорбции в области низких и средних заполнений поверхности ГТС, полученная описанным методом достижения адсорбционного равновесия с использованием насыщения газа-носителя паром гексана в криостате (для создания малых его концентраций) и тепловой десорбции для определения малых значений адсорбции. Из рисунка видно, что при этом можно исследовать изотерму адсорб-

ции *n*-гексана на ГТС при комнатной температуре в области величин Γ , по крайней мере на 3 порядка меньших, чем при обычных вакуумных статических измерениях. Кроме этого из рисунка следует, что зависимость Γ от p с понижением p становится линейной, что соответствует уравнению (7.16), т. е. достижению области выполнения уравнения Генри $\Gamma = K_{\Gamma} p$.

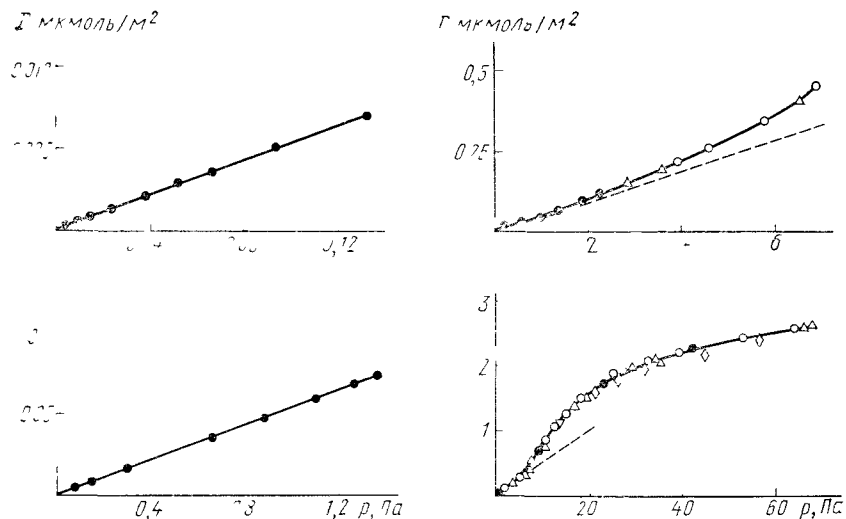


Рис 8.8 Изотерма адсорбции *n*-гексана на ГТС при 293 К.

белые точки — статические измерения (разные обозначения соответствуют разным сериям), давление пара гексана измерялось манометром в вакуумной установке, черные точки получены методом тепловой десорбции при давлениях пара гексана, задаваемых криостатом, наклон прямой таини пропорционатен $K_{\Gamma} p$

Измерение константы Генри в системе *n*-гексан — ГТС обычным элюционным газохроматографическим методом через удерживаемый объем возможно лишь при значительно более высоких температурах (на рис. 8.6 выше 350 К).

Наконец, на рис. 8.9 сопоставлены результаты прямых калориметрических измерений при 293 К зависимости дифференциальной теплоты адсорбции $\bar{q} = -\Delta\bar{U}$ от адсорбции Γ *n*-пентана на ГТС с результатом определения по уравнению (8.28) предельного значения $\bar{q}_1 = -\Delta\bar{U}_1$ из величин $K_1 = V'_{A,1}$. Константы Генри измерялись при температурах от 293 до 400 К для малых (нулевых) доз *n*-пентана элюционным газохроматографическим методом (полученная в этом интервале температур \bar{q}_1 была приведена к температуре 293 К внесением поправки на изменение теплоемкости адсорбата при адсорбции, см. рис. 8.5). На рис. 8.9 видна близость определенной газохроматографическим методом величины \bar{q}_1 и получающейся экстраполяцией калориметрических измерений \bar{q} к $\Gamma = 0$.

Отметим, однако, что при сильной ассоциации адсорбат — адсорбат и фазовых переходах в адсорбированном веществе (см. лекции 12 и 13), а также при адсорбции на неоднородной поверхности зависимость Γ от c или p и зависимость \bar{q} от Γ имеют сложный характер и экстраполяция к нулевому заполнению должна производиться с особой осторожностью.

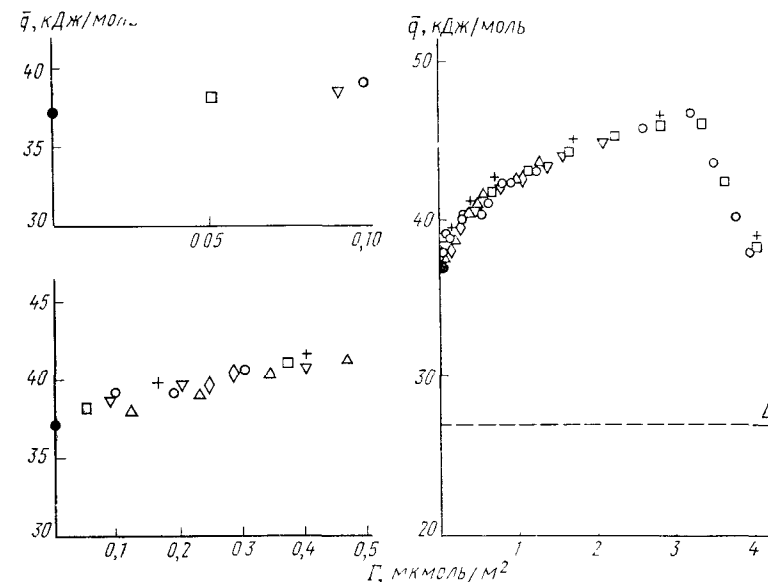


Рис. 8.9 Зависимость дифференциальной теплоты адсорбции *n*-пентана от заполнения поверхности ГТС

разными значками обозначены результаты независимых калориметрических измерений, проведенных в двух различных изотермических калориметрах, черная точка — значение \bar{q}_1 , полученное из газохроматографических измерений

Для исследования зависимости теплот адсорбции \bar{q}_1 и \bar{q}^+ от температуры, соответствующей вторым производным по температуре $d^2 \ln K_1 / dT^2$ и, соответственно, $(\partial^2 \ln c / \partial T^2)_{\Gamma}$ или $(\partial^2 \ln p / \partial T^2)$, нужны прямые калориметрические измерения либо самих теплот адсорбции при разных температурах, либо теплот адсорбции при одной температуре и теплоемкости адсорбционной системы. Следует отметить, что калориметрические измерения теплот адсорбции ограничены во времени из-за некоторого неизбежного теплообмена калориметра с окружающей средой даже в случае дифференциального и изотермического метода измерения.

Из измерений теплот адсорбции при разных температурах может быть определена теплоемкость адсорбированного вещества. Для изучения теплоемкости адсорбционной системы в широком интервале температур нужны прямые измерения теплоемкости этой системы в сканирующем калориметре по возможности при малой скорости нагревания (см. лекцию 13).

Таким образом, при применении динамического хроматографического метода надо быть уверенным в возможности получить из удерживаемого объема константы термодинамического равновесия, а при применении статических и калориметрических методов — в правильности экстраполяции к нулевому заполнению, т. е. к $\Gamma \rightarrow 0$. В экспериментальных исследованиях перечисленных в табл. 8.1 термодинамических характеристик адсорбции при низких заполнениях поверхности адсорбента необходимо использовать сочетание этих методов, что помогает получить достаточно надежные величины.

ЛЕКЦИЯ 9. МОЛЕКУЛЯРНО-СТАТИСТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ АДсорбЦИИ ПРИ МАЛОМ (НУЛЕВОМ) ЗАПОЛНЕНИИ ПОВЕРХНОСТИ И МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АДсорБАТ — АДсорБЕНТ. РЕШЕНИЕ ПРЯМОЙ ЗАДАЧИ: РАСЧЕТ КОНСТАНТ ГЕНРИ ДЛЯ АДсорбЦИИ НА ГРАФИТИРОВАННОЙ САЖЕ МОЛЕКУЛ ИЗВЕСТНОЙ СТРУКТУРЫ

Молекулярно-статистические выражения константы Генри для адсорбции на инертном адсорбенте с однородной поверхностью и потенциальная энергия межмолекулярного взаимодействия адсорбат — адсорбент. Нахождение атом-атомных потенциалов, удовлетворяющих экспериментальным значениям констант Генри для адсорбции на графитированной саже опорных молекул алканов, алкенов, алкинов и ароматических углеводородов, и проверка возможности переноса найденных потенциалов на другие углеводороды. Адсорбция дейтерированных углеводородов. Нахождение атом-атомных потенциалов для кислородсодержащих соединений, в частности гетероциклических. Зависимость атом-атомных потенциалов межмолекулярно-взаимодействия от электронной конфигурации атомов в молекуле.

Рекомендуемая литература: [3, 12, 46—58].

9.1. Молекулярно-статистические выражения константы Генри для адсорбции газа на инертном адсорбенте с однородной поверхностью

Константа Генри K_1 отражает, как уже отмечалось, межмолекулярные взаимодействия адсорбат — адсорбент. Чтобы связать эту макроскопическую характеристику с потенциальной энергией межмолекулярного взаимодействия, зависящей от структуры молекулы адсорбата и структуры адсорбента, надо привлечь молекулярно-статистическую теорию адсорбции. Таким путем измеряемые в термодинамических исследованиях макроскопические величины можно интерпретировать на молекулярном уровне. Главная задача будет состоять в молекулярно-статистическом расчете K_1 и ее зависимости от температуры.

В этом курсе лекций нас интересует интерпретация величин K_1 , определяемых в основном из газохроматографических измерений, т. е. при температурах не слишком низких и не слишком высоких. Это позволяет использовать классическое приближение в молекулярной статистике.

Воспользуемся методом Гиббса и рассмотрим реальную систему и систему сравнения, как это было сделано при определении гиббсовских избыточных адсорбций и других экстенсивных поверхностных термодинамических функций (см. рис. 7.1). Общие молекулярно-статистические выражения для химического потенциала адсорбата в газовой фазе, μ^g , и в адсорбированном состоянии, μ , имеют следующий вид:

$$\mu^g = -kT \ln(Q^g/N^g) \quad (9.1)$$

и, соответственно,

$$\mu = -kT \ln(Q/N), \quad (9.2)$$

где Q^g и Q — канонические суммы по состояниям (статистические суммы, функции распределения); N^g и N — соответствующие числа молекул адсорбата.

Из условия равновесия $\mu = \mu^g$ [см. уравнение (7.8)] следует, что

$$Q/Q^g = N/N^g, \quad (9.3)$$

откуда

$$\frac{N - N^g}{N^g} = \frac{Q - Q^g}{Q^g}. \quad (9.4)$$

Умножим и разделим левую часть уравнения (9.4) на объем газовой фазы V и на площадь поверхности адсорбента A :

$$\frac{A(N - N^g)/A}{V(N^g/V)} = \frac{Q - Q^g}{Q^g}. \quad (9.5)$$

Выражения $(N - N^g)/A = \Gamma$ и $N^g/V = c$ представляют соответственно адсорбцию по Гиббсу и концентрацию адсорбата в газовой фазе [см. выражение (7.2)]. Чтобы получить молекулярно-статистическое выражение для константы Генри, обратим внимание на то, что в этом случае адсорбция $\Gamma \rightarrow 0$ и концентрация адсорбата в равновесной газовой фазе $c \rightarrow 0$, т. е. можно пренебречь взаимодействием молекул адсорбата друг с другом как в газовой фазе, так и в адсорбированном состоянии. Таким образом в этом простом случае, который, как и раньше, отметим индексом 1,

$$\lim_{\Gamma \rightarrow 0, c \rightarrow 0} \left(\frac{\Gamma}{c} \right) = K_1 = \frac{V}{A} \frac{Q_1 - Q_1^g}{Q_1^g} = \frac{V}{A} \left(\frac{Q_1}{Q_1^g} - 1 \right), \quad (9.6)$$

где Q_1 и Q_1^g — суммы по состояниям для изолированных, не взаимодействующих друг с другом единичных молекул, причем Q_1 учитывает взаимодействие с адсорбентом.

В случае сравнительно слабой физической адсорбции на инертном непористом неспецифическом адсорбенте с однородной плоской поверхностью можно принять, что внутримолекулярные степени свободы квазижестких молекул, не имеющих внутреннего вращения и сохраняющих при адсорбции свою конфигурацию, не

изменяются. Поэтому соответствующие множители, входящие в суммы по состояниям Q_1 и Q_1^g , в уравнении (9.6) сокращаются и их можно не рассматривать.

Как известно, суммы по состояниям в классическом приближении выражаются через соответствующие конфигурационные интегралы

$$Q_1^{\text{class}} = \frac{1}{\sigma h} \int \dots \int \exp[-H(kT)] dp_1 \dots dp_s dq_1 \dots dq_s, \quad (9.7)$$

где σ — число симметрии молекулы, s — число ее степеней свободы; h — постоянная Планка, H — гамильтониан молекулы, равный

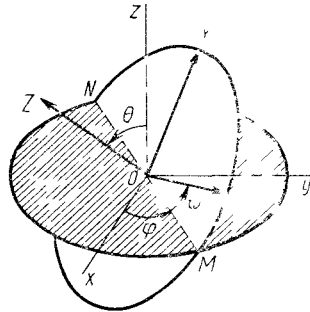


Рис. 9.1 Углы Эйлера, определяющие положение молекулы относительно плоскости поворота адсорбента

Центр масс молекулы совмещен с началом координат системы x, y, z (точка O). Плоскость xy (заштрихована) параллельна плоскости адсорбента. Оси X, Y, Z — главные центральные оси молекулы. Плоскость $X'Y'$ пересекает плоскость xy по прямой MOA . Угол θ (угол отации) определяет поворот вокруг линии пересечения MOA ($0 < \theta < \pi$). Угол φ (угол прецессии) соответствует повороту вокруг оси Oz от точки между осью O и линией MOA в плоскости xy ($0 < \varphi < 2\pi$). Угол ψ (угол вращения) описывает поворот вокруг оси OZ от точки между осью Ox и линией MOA в плоскости $X'Y'$ ($0 < \psi < 2\pi$).

сумме ее кинетической и потенциальной энергий, p и q — соответственно ее обобщенные импульсы и координаты

В рассматриваемом случае адсорбции единичных (при $\Gamma \rightarrow 0$, $c \rightarrow 0$) трехмерных квазижестких молекул гамильтониан равен

$$H = E_{\text{пост}} + E_{\text{вр}} + \Phi, \quad (9.8)$$

где $E_{\text{пост}}$ и $E_{\text{вр}}$ — кинетическая энергия соответственно поступательного ($s=3$) и вращательного ($s=3$) движений молекулы; Φ — потенциальная энергия ее межмолекулярного взаимодействия с адсорбентом

Гамильтониан одноатомной молекулы, для которой $E_{\text{вр}}=0$, зависит лишь от составляющих импульсов поступательного движения p_x, p_y, p_z , определяющих $E_{\text{пост}}$, и от декартовых координат ее центра масс x, y, z , определяющих Φ . Положение одноатомной молекулы в пространстве вполне фиксируется тремя координатами x, y, z . Для трехмерной квазижесткой молекулы (метан, циклогексан и т.п.) потенциальная энергия Φ зависит не только от положения центра масс (определяемого декартовыми координатами x, y, z), но и от ориентации молекулы в пространстве, определяемой эйлеровыми углами θ, φ, ψ . На рис. 9.1 показан выбор эйлеровых углов, от которых зависит ориентация объемной молекулы относительно неподвижной системы координат x, y, z .

Выполним теперь в выражении (9.7) интегрирование кинетических энергий, входящих в гамильтониан (9.8). Выразим $E_{\text{пост}}$

через массу молекулы M и составляющие импульса поступательного движения центра масс молекулы

$$E_{\text{пост}} = p_x^2/(2M) + p_y^2/(2M) + p_z^2/(2M), \quad (9.9)$$

где p_x, p_y и p_z — составляющие импульса ($p_x = \partial E_{\text{пост}}/\partial \dot{x}$ и т.д.). В соответствии с известным интегралом Пуассона

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ax^2} dx = (\pi/a)^{1/2}$$

для составляющей p_x получаем

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \exp[-p_x^2/(2MkT)] dp_x = (2\pi MkT)^{1/2}. \quad (9.10)$$

Такие же выражения получаем при интегрировании по составляющим p_y и p_z . Таким образом, сумма по состояниям поступательного движения молекулы

$$Q_{1\text{пост}} = \frac{1}{h^3} \int \exp[-E_{\text{пост}}(kT)] dp_x dp_y dp_z = \frac{1}{h^3} (2\pi MkT)^{3/2}. \quad (9.11)$$

Найдем теперь выражение для суммы по состояниям вращательного движения. Для объемных молекул $E_{\text{вр}}$ зависит от составляющих вращательного импульса $p_\theta, p_\varphi, p_\psi$. Эти составляющие соответствуют вращению молекулы по эйлеровым углам θ, φ и ψ ориентации молекул относительно адсорбента ($p_\theta = \partial E_{\text{вр}}/\partial \theta$ и т.д.). Поэтому в классическом приближении

$$Q_{1\text{вр}} = \frac{1}{h^3} \int \exp[-E_{\text{вр}}/(kT)] dp_\theta dp_\varphi dp_\psi. \quad (9.12)$$

Выразим $E_{\text{вр}}$ через главные моменты инерции объемной квазижесткой молекулы I_A, I_B и I_C .

$$E_{\text{вр}} = \frac{1}{2} (I_A \omega_X^2 + I_B \omega_Y^2 + I_C \omega_Z^2), \quad (9.13)$$

где $\omega_X, \omega_Y, \omega_Z$ — компоненты угловой скорости вращения системы координат X, Y, Z , связанной с молекулой, относительно неподвижной системы координат x, y, z , связанной с адсорбентом (рис. 9.1).

Чтобы выполнить интегрирование в выражении (9.12), надо компоненты ω_X, ω_Y и ω_Z угловой скорости выразить через компоненты импульса p_θ, p_φ и p_ψ . Соответствующие выражения имеют следующий вид

$$\left. \begin{aligned} \omega_X &= (\sin \psi \sin \theta) \dot{\varphi} + (\cos \psi) \dot{\theta}; \\ \omega_Y &= (\cos \psi \sin \theta) \dot{\varphi} - (\sin \psi) \dot{\theta}; \\ \omega_Z &= (\cos \theta) \dot{\varphi} + \dot{\psi}, \end{aligned} \right\} \quad (9.14)$$

где, как уже было указано, $\dot{\theta}, \dot{\varphi}$ и $\dot{\psi}$ — компоненты угловой скорости, выраженные через производные по времени эйлеровых углов ориентации молекулы

Подстановка в уравнение (9.13) для $E_{вр}$ выражений (9.14) дает:

$$E_{вр} = \frac{1}{2I_A} \left[p_\theta \cos \psi - (p_z - p_\perp \cos \theta) \frac{\sin \psi}{\sin \theta} \right]^2 + \\ + \frac{1}{2I_B} \left[p_\theta \sin \psi - (p_z - p_\perp \cos \theta) \frac{\cos \psi}{\sin \theta} \right]^2 + \frac{1}{2I_C} p_\psi^2. \quad (9.15)$$

Выразим множители при $1/(2I_A)$, $1/(2I_B)$ и $1/(2I_C)$ через новые переменные u, v, w :

$$\left. \begin{aligned} u &= p_\theta \cos \psi - (p_z - p_\perp \cos \theta) \frac{\sin \psi}{\sin \theta}; \\ v &= p_\theta \sin \psi - (p_z - p_\perp \cos \theta) \frac{\cos \psi}{\sin \theta}; \\ w &= p_\psi. \end{aligned} \right\} \quad (9.16)$$

При этом выражение (9.15) принимает следующий простой вид:

$$E_{вр} = u^2/(2I_A) + v^2/(2I_B) + w^2/(2I_C).$$

Из выражений (9.16) следует, что $dp_\theta dp_\psi dp_\varphi = \sin \theta du dv dw$. Учитывая это, выражение (9.12) можно переписать в следующей форме:

$$Q_{1вр} = \frac{1}{h^3} \int \exp \left[- \left(\frac{u^2}{2I_A kT} + \frac{v^2}{2I_B kT} + \frac{w^2}{2I_C kT} \right) \right] du dv dw \sin \theta d\theta d\psi d\varphi. \quad (9.17)$$

Используя снова интеграл Пуассона, получаем

$$Q_{1вр} = \frac{1}{h^3} (2\pi I_A kT)^{1/2} (2\pi I_B kT)^{1/2} (2\pi I_C kT)^{1/2} \int \sin \theta d\theta d\psi d\varphi. \quad (9.18)$$

Подставим теперь выражения (9.11) и (9.18) в уравнение (9.7). С учетом выражения (9.8) это дает:

$$Q_1^{класс} = \frac{1}{\sigma h^6} (2\pi M kT)^{3/2} (2\pi I_A kT)^{1/2} (2\pi I_B kT)^{1/2} (2\pi I_C kT)^{1/2} \times \\ \times \int \exp [-\Phi(\theta, \psi, \varphi, x, y, z)/(kT)] \sin \theta d\theta d\psi d\varphi dx dy dz. \quad (9.19)$$

В этом выражении Φ зависит от положения центра масс молекулы относительно связанной с адсорбентом неподвижной системы декартовых координат x, y, z и от эйлеровых углов θ, ψ, φ ориентации главных осей молекулы относительно этой неподвижной системы координат.

Для трехмерной молекулы в разреженном газе выражение для Q_1^g в классическом приближении проще, так как в этом случае $\Phi=0$ и $\exp [-\Phi/(kT)] = 1$:

$$Q_1^g = \frac{1}{\sigma h^6} (2\pi M kT)^{3/2} (2\pi I_A kT)^{1/2} (2\pi I_B kT)^{1/2} \times \\ \times (2\pi I_C kT)^{1/2} \int \sin \theta d\theta d\psi d\varphi dx dy dz. \quad (9.20)$$

Теперь можно подставить выражения (9.19) и (9.20) в выражение для константы Генри (9.6). После сокращения вынесенных за знак интегралов множителей будем иметь:

$$K_1 = \frac{V}{A} \frac{Q_1 - Q_1^g}{Q_1^g} = \frac{V \int \{ \exp [-\Phi(kT)] - 1 \} \sin \theta d\theta d\psi d\varphi dx dy dz}{A \int \sin \theta d\theta d\psi d\varphi dx dy dz}. \quad (9.21)$$

Выполним интегрирование в не содержащем Φ знаменателе. Учитывая, что $\int \sin \theta d\theta = -\cos \theta$, интегрирование по θ от 0 до π (см. рис. 9.1) дает 2; интегрирование по ψ от 0 до 2π дает 2π , интегрирование по φ от 0 до 2π дает 2π , а интегрирование по x, y и z дает V . Поэтому знаменатель в выражении (9.21) равен $8\pi^2 VA$. Следовательно,

$$K_1 = \frac{1}{8\pi^2 A} \iiint \iiint \{ \exp [-\Phi(kT)] - 1 \} \sin \theta d\theta d\psi d\varphi dx dy dz. \quad (9.22)$$

Молекулярно-статистические выражения для остальных термодинамических характеристик адсорбции, таких, как $-\Delta U_1 = \bar{q}_1$, $\Delta \bar{C}$, $\bar{C}_1 = C_{m,1}$, получаются дифференцированием уравнения (9.22) по температуре (см. лекцию 8).

Из уравнения (9.22) следует прежде всего, что при $\Phi \ll kT$, т. е. при достаточно слабых межмолекулярных взаимодействиях и (или) при достаточно высоких температурах, $\exp (-\Phi/kT) \rightarrow 1$ и $K_1 \rightarrow 0$. Наоборот, при $\Phi \gg kT$, т. е. при усилении межмолекулярного взаимодействия молекулы с адсорбентом и (или) понижении температуры, константа Генри K_1 возрастает.

Из вывода уравнения (9.22) видно, что входящие в выражения (9.19) и (9.20) для Q_1 и Q_1^g члены, относящиеся к кинетической энергии поступательного и вращательного движения квазижесткой молекулы, при подстановке в уравнение (9.6) для K_1 сократились.

Рассмотрим теперь адсорбцию линейной молекулы, например молекулы N_2 , CO_2 и т. п. Расположим ось молекулы вдоль оси OZ . В этом случае вращение молекулы вокруг оси OZ не изменяет Φ . Следовательно, Φ не зависит от ψ и интегрирование по ψ при полном повороте такой молекулы вокруг оси OZ дает, как отмечено при выводе уравнения (9.22), 2π . Поэтому для адсорбции линейной молекулы на плоской поверхности уравнение (9.22) упрощается:

$$K_1 = \frac{1}{4\pi A} \iiint \iiint \{ \exp [-\Phi(kT)] - 1 \} \sin \theta d\theta d\varphi dx dy dz. \quad (9.23)$$

Наконец, для одноатомной молекулы Φ не зависит и от θ , и φ . Интегрирование по θ в пределах от 0 до π (учитывая, что $\int \sin \theta d\theta = -\cos \theta$) дает 2; интегрирование же по φ , изменяю-

щелюся от 0 до 2π , дает 2π . Поэтому для адсорбции одноатомных молекул:

$$K_1 = \frac{1}{A} \iiint \{\exp[-\Phi(kT)] - 1\} dx dy dz. \quad (9.24)$$

Благодаря высокой концентрации атомов углерода на базисной грани графита и их небольшим размерам хорошее приближение для адсорбции на таком важном адсорбенте, как ГТС, представляет математически однородная поверхность. В этом случае Φ перестает зависеть от x и y и от φ . Поэтому при адсорбции на математически однородной поверхности выражения (9.22), (9.23) и (9.24) упрощаются. Так как интегрирование по x и y дает A , а интегрирование по φ дает 2π , то уравнение (9.22) для адсорбции трехмерной квазижесткой молекулы на математически однородной поверхности сводится к следующему:

$$K_1 = \frac{1}{4\pi} \iint \{\exp[-\Phi(kT)] - 1\} \sin \theta d\theta d\psi dz. \quad (9.25)$$

При адсорбции линейной молекулы на математически однородной поверхности Φ не зависит и от ψ . Так как

$$\int_0^{2\pi} d\psi = 2\pi, \text{ то} \\ K_1 = \frac{1}{2} \int \{\exp[-\Phi(kT)] - 1\} \sin \theta d\theta dz \quad (9.26)$$

Наконец, для адсорбции одноатомной молекулы на математически однородной поверхности, учитывая, что Φ не зависит от θ , а

$$\int_0^\pi \sin \theta d\theta = 2, \text{ получаем} \\ K_1 = \int \{\exp[-\Phi(kT)] - 1\} dz. \quad (9.27)$$

Для адсорбции на математически однородной поверхности можно сделать и дальнейшее упрощение, а именно, принять, что колебание молекулы вдоль оси z вблизи минимума потенциальной ямы (при $z=z_0$) является гармоническим. Разлагая Φ в ряд Тэйлора по степеням $z-z_0$ и учитывая только первые два члена, получаем:

$$\Phi = \Phi_0 + \frac{1}{2} \Phi_z'' (z - z_0)^2, \quad (9.28)$$

где Φ_0 — значение $\Phi(z)$ в потенциальном минимуме, т. е. при $z=z_0$; Φ_z'' — вторая производная Φ^* по z при $z=z_0$. Значения Φ_0 , Φ_z'' и z_0 зависят от ориентации молекулы над плоской поверхностью, т. е. от углов θ и ψ .

Пренебрегая единицей по сравнению с обычно большим значением $\exp[-\Phi/(kT)]$ и проводя интегрирование по z с помощью

интеграла Пуассона, для адсорбции соответственно трехмерной, линейной и одноатомной молекул имеем:

$$K_1 = \frac{1}{4\pi} \int \int \left(\frac{2\pi kT}{\Phi_z''} \right)^{1/2} \exp\left(-\frac{\Phi_0}{kT}\right) \sin \theta d\theta d\psi; \quad (9.29)$$

$$K_1 = \frac{1}{2} \int \left(\frac{2\pi kT}{\Phi_z''} \right)^{1/2} \exp\left(-\frac{\Phi_0}{kT}\right) \sin \theta d\theta; \quad (9.30)$$

$$K_1 = \left(\frac{2\pi kT}{\Phi_z''} \right)^{1/2} \exp\left(-\frac{\Phi_0}{kT}\right). \quad (9.31)$$

Отметим, что частота гармонических колебаний центра масс молекулы перпендикулярно поверхности

$$\nu_z = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{\Phi_z''}{M}} \quad (9.32)$$

пропорциональна квадратному корню из Φ_z'' (M — масса молекулы). Эта частота лежит в далекой инфракрасной области спектра.

9.2. Потенциальная энергия межмолекулярного взаимодействия адсорбат — адсорбент

Расчет потенциальной энергии Φ межмолекулярного взаимодействия молекул с адсорбентами в общем случае представляет трудную задачу*. Рассмотрим в этой лекции наиболее простые и, вместе с тем, практически важные адсорбционные системы — адсорбцию углеводородов и некоторых других органических соединений на базисной грани атомной решетки графита (на ГТС). В лекции 1 была отмечена неспецифичность адсорбции на ГТС (см. табл. 1.1 и 1.2 и рис. 1.2—1.4). Из рис. 9.2 видно, что зависимости теплот адсорбции на ГТС при малом (нулевом) заполнении поверхности $\bar{q}_1 = -\bar{\Delta U}_1$ от средней поляризуемости α молекул n -алканов, n -алкенов-1, n -алкинов-1 и простых эфиров линейны и совпадают для этих молекул. На эту же линию ложатся значения \bar{q}_1 для других плоских или почти плоских молекул (близких по поперечным ван-дерваальсовым размерам) при соответствующих значениях α . На рис. 9.2 зависимость указывает на аддитивность энергии межмолекулярного взаимодействия с ГТС по отдельным

* Квантово-химические расчеты межмолекулярных взаимодействий сложных молекул с адсорбентами выходят за рамки этого курса. В их основе лежит выделение на поверхности твердого тела кластеров небольших размеров («псевдомолекул») и рассмотрение молекулы адсорбата и кластера как единой системы методами квантовой химии в разных приближениях. Выбор этих приближений и соответствующих базисов в расчетах определяется сложностью системы молекула — кластер. Получены качественные результаты для взаимодействия некоторых молекул с кластерами, моделирующими кремнезем и цеолиты.

звеньям или атомам этих молекул. Это дает нам основание использовать для Φ атом-атомное приближение, т. е. принять, что

$$\Phi = \sum_{A(M)} \sum_{A(A)} \varphi_{A(M) A(A)} \quad (9.33)$$

где индексы $A(M)$ и $A(A)$ — соответственно атом молекулы и атом адсорбента.

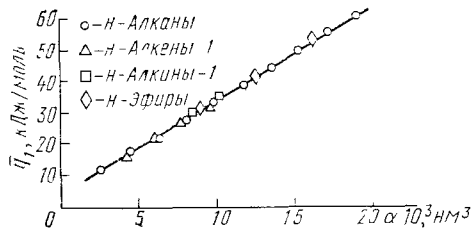


Рис. 9.2. Зависимость дифференциальных теплот адсорбции \bar{q}_d на ГТС, дополнительно обработанной водородом при 1000°C, при малом (нулевом) заполнении ее поверхности от поляризуемости молекул α для некоторых вытянутых, плоских и почти плоских молекул разных классов с близкими поперечными размерами. Линия проведена через точки для *n*-алканов

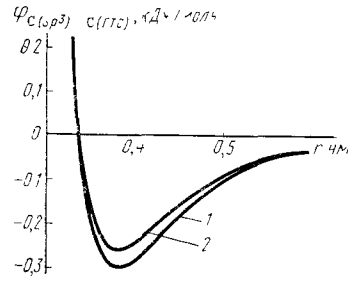


Рис. 9.3. Атом-атомный потенциал межмолекулярного взаимодействия атома углерода молекулы *n*-алкана с атомом углерода графитированной гермической сажи $\varphi_{C(sp^3)...C(GTC)}$: 1 — теоретически рассчитанный потенциал; 2 — потенциал, удовлетворяющий экспериментальным данным по адсорбции на ГТС этана и пропана (см рис 9.4)

При адсорбции на ГТС алканов для определения Φ в этом приближении нужно знать только два атом-атомных потенциала: $\varphi_{C(sp^3)...C(GTC)}$ и $\varphi_{H...C(GTC)}$. При этом мы допускаем, что эти потенциалы одинаковы для всех атомов C , находящихся в электронной конфигурации sp^3 , и для всех атомов H в этих молекулах.

Дальнейшие молекулярно-статистические расчеты константы Генри по уравнениям (9.25)—(9.27) или по уравнениям (9.29)—(9.31) требуют знания формы и параметров атом-атомных потенциалов межмолекулярного взаимодействия. Эти расчеты для адсорбции на ГТС показали, что различие в форме потенциалов мало влияет на результаты. Часто используют следующие три потенциала: Бакингема — Корнера (6, 8, exp)

$$\varphi = -C_1 r^{-6} - C_2 r^{-8} + B \exp(-qr); \quad (9.34)$$

Бакингема (6, exp)

$$\varphi = -Cr^{-6} + B \exp(-qr) \quad (9.35)$$

и Леннарда-Джонса (6, 12)

$$\varphi = -Cr^{-6} + Br^{-12}, \quad (9.36)$$

где r — расстояние между взаимодействующими силовыми центра-

ми (атомами молекулы адсорбата и решетки адсорбента); C_1 , C_2 и C — параметры притяжения; B и q — параметры отталкивания. Все эти потенциалы правильно передают основные черты межмолекулярного взаимодействия: с уменьшением расстояния r увеличивается притяжение, далее потенциальная функция проходит через минимум (при $r=r_0$) и при дальнейшем уменьшении r преобладает быстро нарастающее отталкивание.

Таким образом, эти потенциалы можно рассматривать как подходящий инструмент для расчетов Φ и K_1 , требующий, однако, дальнейшего уточнения параметров. При расчетах K_1 на ГТС была выбрана более обобщенная форма атом-атомного потенциала межмолекулярного взаимодействия (6, 8, exp), а именно уравнение (9.34). На рис. 9.3 показан атом-атомный потенциал $\varphi_{C(sp^3)...C(GTC)}$ в этой форме. Как уже было отмечено, форма атом-атомного потенциала мало влияет на результаты молекулярно-статистического расчета при соответствующем подборе параметров этого потенциала. Поэтому для упрощения записи воспользуемся потенциалом Леннарда-Джонса (6, 12), т. е. уравнением (9.36). В минимуме потенциальной кривой $(\partial\varphi/\partial r)_{r=r_0}=0$, поэтому из уравнения (9.36) следует, что параметр отталкивания B равен

$$B = \frac{1}{2} Cr_0^6, \quad (9.37)$$

Тогда

$$\varphi = -Cr^{-6} + \frac{1}{2} Cr_0^6 r^{-12} = -Cr^{-6} \left[1 + \frac{1}{2} \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \right]. \quad (9.38)$$

Для определения параметра притяжения C потенциала $\varphi_{A(M)...A(A)}$ и параметра отталкивания — равновесного расстояния r_0 — можно воспользоваться соответственно теоретическими выражениями и комбинаторными правилами.

При неспецифическом взаимодействии межмолекулярное притяжение определяется дисперсионными силами, вызываемыми согласованным движением электронов (флуктуаций электронной плотности) во взаимодействующих атомах. В этом случае параметр C может быть выражен различными приближенными квантово-механическими формулами. Среди них наиболее удобна для дальнейших расчетов приближенная формула Кирквуда — Мюллера (хотя она и дает несколько завышенные значения константы C):

$$C^* = -6mc^2 \frac{\alpha_1^* \alpha_2^*}{(\alpha_1^* \chi_1^*) + (\alpha_2^* \chi_2^*)} \quad (9.39)$$

(m — масса электрона; c — скорость света), поскольку она содержит обычно известные значения поляризуемостей (α_1^* , α_2^*) и диамагнитных восприимчивостей (χ_1^* , χ_2^*) силовых центров 1 и 2 межмолекулярного взаимодействия (атомов молекулы и атомов адсорбента в интересующем нас случае). Звездочкой отмечен па-

параметр C , полученный из свойств адсорбата и адсорбента, взятых в отдельности.

Значение равновесного расстояния r_0 близко к сумме ван-дер-ваальсовых радиусов соответствующих атомов, находимых обычно из свойств соответствующих атомных или молекулярных кристаллов:

$$r_0^* = r_1^* + r_2^* \quad (9.40)$$

Уравнения (9.39) и (9.40) являются приближенными. Обозначим полученные таким путем, т. е. только на основании свойств адсорбата и адсорбента, взятых в отдельности, атом-атомные потенциалы через φ^* . Нельзя ожидать, что определенные так атом-атомные потенциалы φ^* после нахождения Φ^* путем их суммирования в соответствии с уравнением (9.33) и ввода Φ^* в молекулярно-статистический расчет по уравнениям (9.25) — (9.27) или по уравнениям (9.29) — (9.31) дадут значения K_1^* , совпадающие с экспериментально определенными значениями K_1 . Однако следует отметить, что даже при использовании таких потенциалов φ^* , никак не связанных с адсорбционными экспериментами, уже получаются теоретические значения Φ , лишь немного (на $\sim 10\%$) отличающиеся от экспериментальных теплот адсорбции \bar{q}_1 .

9.3. Нахождение полуэмпирических атом-атомных потенциалов $\varphi_{\text{H...C(ГТС)}}^*$ и $\varphi_{\text{C(s}^2\text{)}}^*$, удовлетворяющих экспериментальным значениям констант Генри для адсорбции алкансов

Направление дальнейших исследований зависит от задач, которые мы перед собой поставим. Прежде всего следует решить вопрос, можно ли с одинаковой точностью описать адсорбцию на данном адсорбенте, в частности на ГТС, любых молекул данного класса, т. е. возможно ли одни и те же атом-атомные потенциалы переносить с одних молекул на другие внутри этого класса. Если они этим свойством обладают, то можно рассчитать K_1 для адсорбции на ГТС любых молекул этого класса на основании всего двух атом-атомных потенциалов. Для этого прежде всего нужно уточнить теоретически рассчитанные параметры атом-атомных потенциалов φ^* так, чтобы они удовлетворяли экспериментальным значениям K_1 для адсорбции на ГТС хотя бы одного из соединений данного класса.

В соответствии с этим найдем поправочный коэффициент β , на который надо умножить параметр C^* , вычисленный по квантово-механическому уравнению (9.39), чтобы получить по уравнению (9.25) или (9.29) значения K_1 , совпадающие с опытом. Таким образом, удовлетворяющие опытным значениям K_1 величины

$$C = \beta C^*, \quad \varphi = \beta \varphi^*, \quad \Phi = \beta \Phi^* \quad (9.41)$$

содержат поправочный коэффициент β . Для упрощения расчетов допустим, что значение β одинаково для потенциалов $\varphi_{\text{H...C(ГТС)}}^*$ и $\varphi_{\text{C(s}^2\text{)}}^*$. Этот коэффициент находят путем сопоставле-

ния значений K_1^* для адсорбции на ГТС опорной молекулы данного класса соединений, рассчитанных из свойств адсорбата и адсорбента, взятых в отдельности [т. е. из соответствующих величин α^* и χ^* , введенных в приближенную квантово-механическую формулу (9.39), и величин r^*_{0} , введенных в сумму (9.40)], с экспериментальными значениями K_1 . Это делает расчеты значений K_1 для адсорбции на ГТС других молекул данного класса полуэмпирическими, но зато позволяет подойти количественно к выяснению вопроса о возможности переноса исправленных так атом-атомных потенциалов φ на другие соединения того же класса, а также к установке влияния на межмолекулярное взаимодействие изменения электронной конфигурации атомов молекулы адсорбата при переходе от одного класса адсорбатов к другому. Исправленные так полуэмпирические атом-атомные потенциалы межмолекулярного взаимодействия φ уже можно рассматривать как удобный инструмент для количественного изучения влияния структуры молекул адсорбата на их адсорбционные (хроматографические) свойства.

На рис. 9.4 показано нахождение поправки β для адсорбции на ГТС в качестве опорных молекул этана и пропана. На этом рисунке представлены зависимости $\ln K_1^*$ от $1/T$ для этих двух систем, вычисленные теоретически (с учетом заторможенного внутреннего вращения, см. ниже) на основании потенциалов $\varphi_{\text{H...C(ГТС)}}^*$ и $\varphi_{\text{C(s}^2\text{)}}^*$... с (ГТС), рассчитанных из свойств этих молекул и свойств графита, взятых в отдельности, и соответствующие экспериментальные значения $\ln K_1$. Отсюда получается, что значение β , при котором вычисленные константы Генри для этих веществ наилучшим образом совпадают с экспериментальными, равно 0,87. Величина $\beta < 1$ в соответствии с тем, что приближенное квантово-механическое уравнение Кирквуда — Мюллера (9.39) дает завышенные значения параметра C^* . На рис. 9.3 показаны соответствующие атом-атомные потенциалы: $\varphi_{\text{C(s}^2\text{)}}^*$... с (графит), вычисленный через найденный теоретически по уравнению (9.39) параметр C^* , и определенный по уравнению (9.40) параметр r^*_{0} , и $\varphi_{\text{C(s}^2\text{)}}^*$... с (ГТС), удовлетворяющий экспериментальным значениям констант Генри для адсорбции этана и пропана на ГТС при разных температурах (т. е. приводящий к совпадению вычисленных зависимостей $\ln K_1$ от $1/T$ с экспериментальными точками, представленными на рис. 9.4).

В форме Леннард-Джонса найденные этим путем полуэмпирические атом-атомные потенциалы межмолекулярного взаимодей-

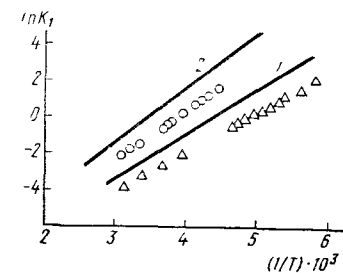


Рис. 9.4. Рассчитанные теоретически (линии) и экспериментальные (точки) значения констант Генри (K_1^* и, соответственно, K_1 , см³/м²) для адсорбции этана (прямая 1 и Δ) и пропана (прямая 2 и \circ) при разных температурах на базисной грани графита (расчет) и графитированной термической саже (эксперимент)

ствия насыщенных углеводородов с графитированной термической сажей таковы (φ , кДж/моль, расстояние r , нм):

$$\varphi_{H...C(GTC)} = -0,595 \cdot 10^{-3} r^{-6} + 4,69 \cdot 10^{-5} r^{-12}; \quad (9.42)$$

$$\varphi_C(sp^3) \dots C(GTC) = -1,650 \cdot 10^{-3} r^{-6} + 25,6 \cdot 10^{-5} r^{-12}. \quad (9.43)$$

В форме Бакингема — Корнера найденные этим эмпирическим методом атом-атомные потенциалы таковы:

$$\varphi_{H...C(GTC)} = -0,498 \cdot 10^{-3} r^{-6} - 0,950 \cdot 10^{-5} r^{-8} - + 3,60 \cdot 10^4 \exp(-35,7r); \quad (9.44)$$

$$\varphi_C(sp^3) \dots C_1(GTC) = -1,386 \cdot 10^{-3} r^{-6} - 2,148 \cdot 10^{-5} r^{-8} - + 1,89 \cdot 10^5 \exp(-35,7r). \quad (9.45)$$

9.4. Проверка возможности переноса атом-атомных потенциалов $\varphi_C(sp^3) \dots C(GTC)$ и $\varphi_{H...C(GTC)}$ на другие алканы и цикланы

Теперь надо проверить возможность переноса найденных описанным полумпирическим методом для этана и пропана атом-атомных потенциалов $\varphi_C(sp^3) \dots C(GTC)$ и $\varphi_{H...C(GTC)}$ на молекулы других насыщенных углеводородов — алканов и ненапряженных цикланов, т. е. углеводородов, в молекулы которых атомы углерода входят в той же электронной конфигурации sp^3 , что и в молекулах этана и пропана.

Молекулы этана и пропана рассматривались и как квазижесткие при незаклоненном положении метильных групп, и как имеющие заторможенное внутреннее вращение, которое будет рассмотрено позже. В случае адсорбции на ГТС обе модели молекул этих двух алканов дали близкие значения K_1 . Молекулы n -алканов с более длинной углеродной цепью, начиная с n -бутана, при внутреннем вращении вокруг связей С—С должны преодолевать достаточные высокие потенциальные барьеры и поэтому образуют поворотные изомеры. Так, например, у n -бутана при внутреннем вращении вокруг центральной связи С—С возможны три поворотных изомера: один *транс*-изомер T и два энергетически одинаковых *гаиш*-изомера G (правый и левый). Общее число поворотных изомеров у n -алканов равно 3^{n-3} , где n — число атомов С в молекуле. При расчетах термодинамических характеристик адсорбции n -бутан, n -пентан и n -гексан рассматривались как смеси их поворотных изомеров, находящихся в равновесии друг с другом. Статистические средние значения константы Генри K_1 вычислялись по формуле

$$K_1 = \sum_i x_i K_{i,1} \quad (9.46)$$

где x_i — мольная доля поворотного изомера i в газе; $K_{i,1}$ — константа Генри для адсорбции этого изомера i . При расчете $K_{i,1}$ молекула поворотного изомера i рассматривается как квазижесткая, а x_i отражает вероятность существования этого изомера в смеси изомеров в газе.

Для отдельных поворотных изомеров K_1 имеет наибольшее значение для вытянутых *транс*-форм молекул, особенно при низких температурах, а наименьшее — для изомеров с наиболее свернутыми молекулами. Статистические средние значения K_1 для адсорбции n -бутана, n -пентана и n -гексана близки к соответствующим опытным значениям, полученным из газохроматографических измерений удерживаемых объемов $V_{d,1}$ на графитированной термической саже. Это говорит о возможности переноса исправленных с помощью опытных данных для этана и пропана атом-атомных потенциалов (9.42) и (9.43) или (9.44) и (9.45) на адсорбцию на ГТС остальных n -алканов.

Рассчитанные значения K_1 для структурных изомеров алканов (в частности, для n -пентана, изопентана, неопентана) также хорошо согласуются с опытом и имеют ту же последовательность, что и соответствующие экспериментальные данные, т. е. при разветвлении молекулы величины K_1 уменьшаются, так как расстояния между центрами части образующих молекулу атомов и плоской поверхностью ГТС увеличиваются (см. также лекцию 1).

Проверим теперь, можно ли использовать те же атом-атомные потенциалы для расчета K_1 в случае адсорбции на ГТС цикланов. На рис. 9.5 приведены результаты расчета для адсорбции на ГТС циклопропана, циклопентана и циклогексана. При расчетах были использованы те же атом-атомные потенциалы (9.44) и (9.45), что и для алканов. Рассчитанные и опытные значения K_1 для слабо напряженных цикланов — циклогексана (в конформации кресла) и циклопентана (в конформации конверта) в пределах их погрешностей совпадают. Однако для сильно напряженной молекулы циклопропана опытные значения K_1 лежат заметно выше рассчитанных. Поэтому можно предположить, что атом-атомный потенциал межмолекулярного взаимодействия атомов С циклопропана с атомами С графита отличается от атом-атомного потенциала $\varphi_C(sp^3) \dots C(GTC)$ для алканов и ненапряженных или слабо напряженных цикланов. Это находится в согласии с тем, что электронная конфигурация атомов С в циклопропане близка к конфигурации sp^2 (в молекуле циклопропана существуют псевдо- π -орбитали трехчленного кольца). Позже будет показано, что примерно на столько же отличается атом-атомный потенциал межмолекулярного взаимодействия с атомом С графита атомов С молекул, образующих двойную или ароматическую связь. Особенно сильно это проявляется при адсорбции циклопропана на ионных адсорбентах (см. лекцию 11).

Из показанной возможности переноса атом-атомных потенциа-

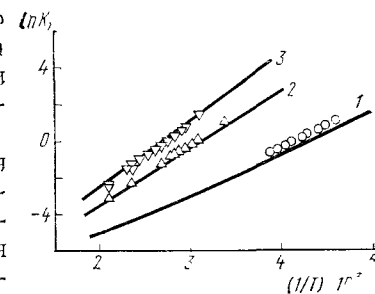


Рис. 9.5. Рассчитанные (линии) и экспериментальные (точки) значения констант Генри K_1 для адсорбции циклопропана (1), циклопентана (2) и циклогексана (3) на ГТС при разных температурах

лов (9.44) и (9.45) на адсорбцию на ГТС ненапряженных цикланов следует, что эти же потенциалы можно использовать для расчета K_1 при адсорбции на ГТС алкилзамещенных циклогексанов, а также цикланов с ненапряженными конденсированными циклами.

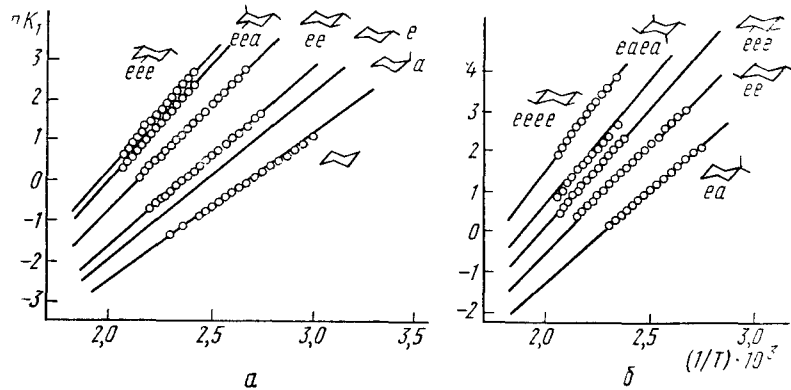


Рис. 9.6. Рассчитанные (линии) и экспериментальные (точки) значения констант Генри для адсорбции ряда полиметилциклогексанов (указаны у кривых) на ГТС при разных температурах

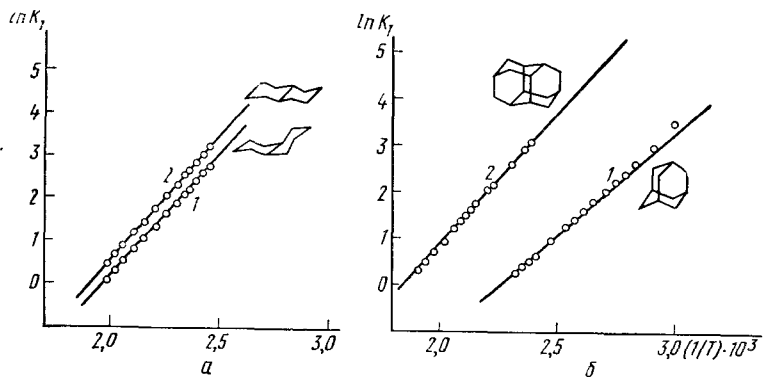


Рис. 9.7. Рассчитанные (линии) и экспериментальные (точки) значения констант Генри для адсорбции на ГТС при разных температурах:

а — *цис*- (1) и *транс*-декалина (2); б — адамантана (1) и диамантана (2)

На рис. 9.6 показана близость констант Генри, рассчитанных на основании потенциалов $\Phi_{H...C(GTC)}$ и $\Phi_{C(sp^3)...C(GTC)}$, и экспериментальных для метилциклогексанов с экваториальными и аксиальными заместителями. Расчет правильно передает ослабление адсорбции при аксиальном расположении заместителей в соответствующих изомерах, которое приводит к увеличению расстояний атомов молекулы от поверхности адсорбента.

Из рис. 9.7, а видно, что при использовании тех же атом-атомных потенциальных функции межмолекулярного взаимодействия рассчитанные и опытные значения констант Генри для адсорбции на ГТС *цис*- и *транс*-изомеров декалина совпадают. Более плоские молекулы *транс*-изомеров адсорбируются сильнее. Те же атом-атомные потенциалы можно перенести и на случай адсорбции на ГТС молекул адамантана и диамантана со многими конденсированными ненапряженными циклогексановыми кольцами (рис. 9.7, б).

9.5. Нахождение атом-атомного потенциала $\Phi_{C(sp^2)...C(GTC)}$ из адсорбции этилена и проверка возможности его переноса на другие алкены

Прежде всего было установлено, что полученный атом-атомный потенциал $\Phi_{C(sp^2)...C(GTC)}$ дает при адсорбции этилена на ГТС заниженные значения $\ln K_1$ [если принять, что $\Phi_{H...C(GTC)}$ (9.44) остается неизменным]. Таким образом, межмолекулярное взаимодействие с ГТС атомов углерода молекул, находящихся в конфигурации sp^2 , сильнее, чем в рассмотренном выше случае адсорбции молекул с атомами углерода в конфигурации sp^3 . Уменьшение K_1 и \bar{q}_1 при адсорбции на ГТС этилена по сравнению с этаном (см. табл. 1.2) происходит за счет уменьшения числа атомов водорода в молекуле этилена по сравнению с молекулой этана. Этот пример показывает, что адсорбция на ГТС позволяет выявить влияние на межмолекулярное взаимодействие электронной конфигурации атомов углерода в молекулах углеводородов.

Следует отметить, что влияние электронной конфигурации атомов в молекуле на межмолекулярное взаимодействие не было выявлено при исследовании методом атом-атомных потенциалов межмолекулярных взаимодействий в молекулярных кристаллах углеводородов или в реальных газах. В этих случаях большое значение имеет потенциал $\Phi_{H...H}$, поскольку на периферии молекул углеводородов расположены атомы водорода. При адсорбции же малых доз углеводородов на ГТС взаимодействием адсорбат — адсорбат можно пренебречь, так что потенциал $\Phi_{H...H}$ в расчет K_1 не входит.

Для определения параметров атом-атомного потенциала $\Phi_{C(sp^2)...C(GTC)}$ был использован такой же путь, как и при определении параметров атом-атомного потенциала $\Phi_{C(sp^3)...C(GTC)}$. При этом потенциал $\Phi_{H...C(GTC)}$ был принят независимым от электронной конфигурации атома углерода, с которым связан атом водорода в молекуле углеводорода. Атом-атомный потенциал $\Phi_{C(sp^2)...C(GTC)}$ был определен с помощью экспериментальных значений K_1 для адсорбции на ГТС в качестве опорной молекулы простейшего алкена — этилена. На основании опытных значений K_1 для этилена было получено следующее выражение для атом-атомного потенциала в форме Бакингема — Корнера (Φ , кДж/моль, r , нм):

$$\Phi_{C(sp^2)...C(GTC)} = \delta_{(sp^2/sp^3)} \Phi_{C(sp^3)...C(GTC)} = 1,07 \Phi_{C(sp^3)...C(GTC)} =$$

$$= 1,48 \cdot 10^{-3} r^{-6} - 2,3 \cdot 10^{-5} r^{-8} + 2,026 \cdot 10^5 \exp(-35,7r). \quad (9.47)$$

Здесь $\delta = 1,07$ — коэффициент, отражающий усиление межмолекулярного взаимодействия с ГТС атомов углерода адсорбирующихся молекул, находящихся в конфигурации sp^2 , по сравнению с атомами углерода в конфигурации sp^3 .

Из рис. 9,8 видно, что этот потенциал вместе с потенциалом (9.44) хорошо передает экспериментальные данные для адсорбции этилена на ГТС.

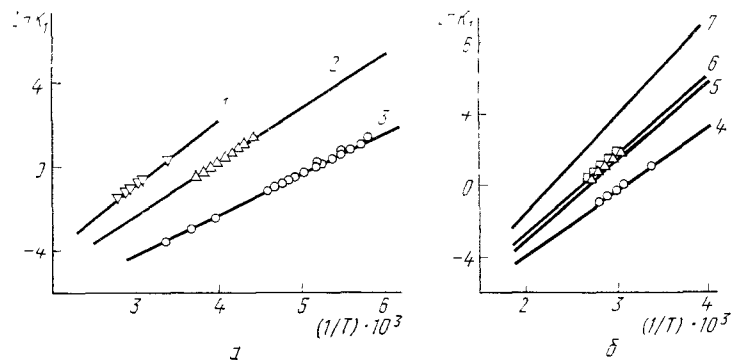


Рис. 9.8. Рассчитанные (линии) и экспериментальные (точки) значения констант Генри для адсорбции на ГТС при разных температурах:

a — бутена-1 (1), пропилена (2) и этилена (3); *б* — бутадиена-1,3 (4); *цис*- (5) и *транс*-пентадиена-1,3 (6) и гексатриена (7); при расчете для этилена использовались потенциалы $\varphi_{C(sp^2)} \dots c(\text{ГТС})$ (9.44) и $\varphi_{C(sp^3)} \dots c(\text{ГТС})$ (9.47), а для остальных алкенов — потенциалы (9.41), (9.45) и (9.47)

При использовании потенциала (9.47) для межмолекулярного взаимодействия с атомами С ГТС атомов С молекулы алкена, образующих двойную связь, и потенциала (9.45) для взаимодействия атомов С молекулы, образующих только одинарные связи, а также при использовании потенциала $\varphi_{H} \dots c(\text{ГТС})$ (9.44) были рассчитаны далее термодинамические характеристики адсорбции пропилена и бутена-1, а также бутадиена, *цис*- и *транс*-пентадиенов-1,3 и гексатриена. Из рис. 9.8 видно, что рассчитанные значения K_1 для всех рассмотренных алкенов и алкадиенов хорошо согласуются с соответствующими опытными значениями (для гексатриена опытных значений еще нет). Из этого рисунка видно также, что эффект сопряжения в молекуле алкадиена мало сказывается на межмолекулярном взаимодействии с атомами углерода ГТС.

Таким образом, найденный с помощью экспериментальных данных по адсорбции этилена на ГТС атом-атомный потенциал $\varphi_{C(sp^2)} \dots c(\text{ГТС})$ может быть перенесен и на адсорбцию на ГТС других алкенов. Отметим, в частности, что применение атом-атомного потенциала (9.47) в расчете K_1 для адсорбции циклопропана на ГТС приводит к согласию с опытом (см. рис. 9.5).

9.6. Нахождение атом-атомного потенциала $\varphi_{C(sp^1)} \dots c(\text{ГТС})$ из адсорбции ацетилена и проверка возможности его переноса на другие алкины

По найденным экспериментально значениям K_1 для ацетилена таким же, как для этилена, путем был получен атом-атомный потенциал (φ , кДж/моль; r , нм):

$$\varphi_{C(sp^1)} \dots c(\text{ГТС}) = \delta_{(sp^1/sp^2)} \varphi_{C(sp^2)} \dots c(\text{ГТС}) = 1,27 \varphi_{C(sp^2)} \dots c(\text{ГТС}) = \\ = -1,76 \cdot 10^{-3} r^{-6} - 2,73 \cdot 10^{-5} r^{-8} + 2,40 \cdot 10^5 \exp(-35,7r). \quad (9.48)$$

На рис. 9.9 сплошные линии — значения K_1 , вычисленные на основе атом-атомных потенциалов $\varphi_{C(sp^1)} \dots c(\text{ГТС})$, $\varphi_{C(sp^2)} \dots c(\text{ГТС})$ и $\varphi_{H} \dots c(\text{ГТС})$. Экспериментальные данные (для пентина-1) практически

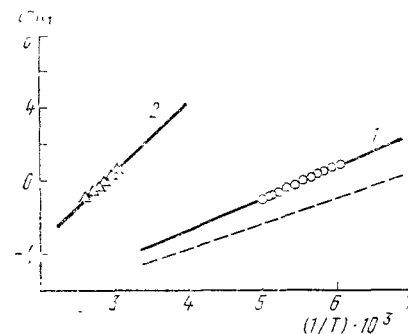


Рис. 9.9. Рассчитанные (линии) и экспериментальные (точки) значения констант Генри K_1 для адсорбции ацетилена (1) и пентина-1 (2) на ГТС при разных температурах. Пунктирная прямая рассчитана для ацетилена с использованием потенциалов (9.44) и (9.45); прямые 1 и 2 — с использованием потенциалов (9.44) и (9.48) для ацетилена и потенциалов (9.44), (9.45) и (9.48) для пентина-1

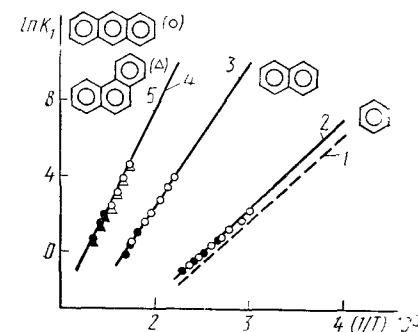


Рис. 9.10. Рассчитанные (линии) и экспериментальные (точки) значения констант Генри K_1 для адсорбции бензола (1) и 2, нафталина (3), фенантрена (4) и антрацена (5) на ГТС при разных температурах. Прямая 1 рассчитана с использованием потенциалов (9.44) и (9.45), прямые 2—5 с использованием потенциалов (9.44) и (9.47)

ски совпадают с расчетными (ацетилен взят в качестве опорной молекулы для уточнения параметров потенциала $\varphi_{C(sp^1)} \dots c(\text{ГТС})$). Пунктиром на рис. 9.9 показаны значения K_1 для ацетилена, рассчитанные с помощью тех же атом-атомных потенциалов, что и для алканов.

Следует, однако, отметить, что, во-первых, экспериментальные данные для молекул ацетилена, обладающих химически активным водородом, могут зависеть от наличия на поверхности ГТС следов кислорода и, во-вторых, потенциал $\varphi_{H} \dots c(\text{ГТС})$ в этом случае может отличаться от соответствующего потенциала для алканов и алке-

нов. Однако для выявления этих эффектов необходимы прежде всего новые более точные экспериментальные данные на ГТС, обработанные водородом вблизи 1000°C.

9.7. Близость атом-атомного потенциала $\varphi_{C(ar)} \dots \varphi_{C(TC)}$ к потенциалу $\varphi_{C(sp^2)} \dots \varphi_{C(TC)}$ и проверка возможности его переноса на другие ароматические углеводороды

В ароматических углеводородах атомы углерода находятся в особом сопряженном состоянии. Для уточнения параметров атом-атомного потенциала $\varphi_{C(ar)} \dots \varphi_{C(TC)}$ были использованы экспериментальные значения K_1 для адсорбции бензола на ГТС. На рис. 9.10 пунктирной линией представлены результаты расчета K_1 для адсорбции на ГТС бензола на основе атом-атомных потенциалов $\varphi_{C(sp^2)} \dots \varphi_{C(TC)}$ (9.45) и $\varphi_{H} \dots \varphi_{C(TC)}$ (9.44). Из рисунка видно, что экспериментальные значения K_1 лежат выше вычисленных таким путем. Наилучшее согласие с экспериментальными данными получилось при использовании того же выражения (9.47) для потенциальной функции межмолекулярного взаимодействия атома С молекулы ароматического углеводорода с атомом С ГТС, что и для потенциала $\varphi_{C(sp^2)} \dots \varphi_{C(TC)}$, полученного для адсорбции на ГТС этилена. Как уже отмечалось, сопряжение π -связей мало сказывается на межмолекулярном взаимодействии с ГТС (см. рис. 9.8).

При использовании атом-атомных потенциалов (9.47) и (9.44) были рассчитаны термодинамические характеристики адсорбции на ГТС нафталина, антрацена и фенантрена. Из рис. 9.10 видно, что рассчитанные и экспериментальные значения K_1 для нафталина удовлетворительно согласуются. Различия в случае антрацена и фенантрена также невелики, причем рассчитанные константы K_1 для фенантрена меньше, чем для антрацена (на рисунке линии 4 и 5 практически сливаются). Однако отношение рассчитанных значений K_1 для антрацена и фенантрена несколько меньше, чем соответствующее отношение экспериментальных значений K_1 .

Для учета влияния на межмолекулярное взаимодействие с ГТС особенностей структуры этих молекул нужны, во-первых, более точные измерения K_1 и, во-вторых, измерения и соответствующие расчеты K_1 для других ароматических углеводородов с линейным и угловым (под углом) расположением конденсированных ядер. При угловом их расположении атомы водорода соседних ядер сближаются. Это вызывает их отталкивание и возможное искажение структуры.

К адсорбции более сложных полиядерных ароматических углеводородов мы вернемся в лекциях 16 и 17.

Наряду с определениями K_1 необходимы также независимые экспериментальные определения и сопоставления с расчетом других термодинамических характеристик адсорбции при нулевых заполнениях поверхности ГТС, таких как \bar{q}_1 и $S_{m,1}$ (см. раздел 8.6).

9.8. Расчеты и сопоставление с опытом K_1 для адсорбции на графитированной термической саже полиметил- и моно-*n*-алкилбензолов

Располагая тремя атом-атомными потенциалами — $\varphi_{C(ar)} \dots \varphi_{C(TC)}$ (9.47), $\varphi_{C(sp^2)} \dots \varphi_{C(TC)}$ (9.45) и $\varphi_{H} \dots \varphi_{C(TC)}$ (9.44), — можно произвести расчет констант Генри для адсорбции на ГТС алкилароматических углеводородов и результаты сравнить с газохроматографическими измерениями констант Генри. Это позволяет проверить

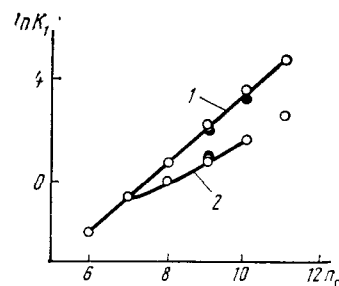


Рис. 9.11. Рассчитанные (линии) и экспериментальные (точки) значения констант Генри K_1 для адсорбции полиметилбензолов с соседним расположением метильных групп (1) и моно-*n*-алкилбензолов (2) при 473 К на ГТС в зависимости от числа атомов углерода в молекуле адсорбата

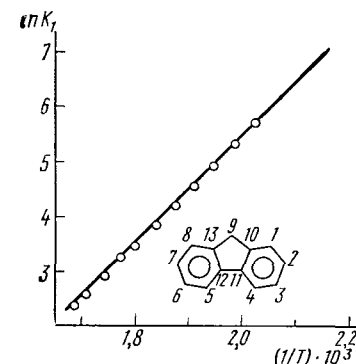


Рис. 9.12. Рассчитанные (линии) и экспериментальные (точки) значения константы Генри K_1 для адсорбции флуорена на ГТС при разных температурах

возможность использования атом-атомных потенциалов, уточненных по адсорбции на ГТС немногих опорных молекул разных классов, для расчета адсорбции на ГТС алкилароматических углеводородов. Для всех полиметилбензолов от толуола до пентаметилбензола (гексаметилбензол, молекула которого обладает более сложным строением, рассмотрен в лекции 10), а также для моно-*n*-алкилбензолов, для которых было учтено заторможенное вращение *n*-алкильных цепей, расчеты согласуются с измерениями.

На рис. 9.11 показаны (для одной и той же температуры) зависимости K_1 от числа атомов углерода в молекуле полиметилбензолов и моно-*n*-алкилбензолов. Основной причиной различия термодинамических характеристик адсорбции изомерных полиметил- и моно-*n*-алкилбензолов на ГТС является различие геометрии их молекул. Плоские молекулы полиметилбензолов могут выгоднее располагаться на плоской поверхности ГТС по сравнению с молекулами моно-*n*-алкилбензолов. В последнем случае внутреннее вращение в алкильной цепи приводит к тому, что расстояния между атомами молекулы и базисной гранью графита увеличиваются и энер-

гия межмолекулярного взаимодействия адсорбат — адсорбент Φ становится меньше, чем у изомерных плоских молекул полиметилбензолов.

На рис. 9.12 представлено сопоставление расчета с экспериментом для флуорена. Молекула флуорена была принята плоской, как это следует из рентгеноструктурных данных для кристаллического состояния. В расчете K_1 использовались атом-атомные потенциальные функции (9.44), (9.45) для атома C_9 и (9.47) для остальных атомов C . Совпадение рассчитанных величин K_1 с измеренными показывает возможность переноса этих трех атом-атомных потенциалов для описания межмолекулярного взаимодействия сложной молекулы флуорена с ГТС, несмотря на то, что в молекуле флуорена пятичленный цикл несколько напряжен ввиду его плоской конформации.

9.9. Оценка изменений констант Генри для адсорбции на графитированной термической саже углеводородов при замещении атомов Н на атомы D

В дейтероуглеводородах длина связи $C-D$ меньше длины связи $C-H$. Поляризуемость дейтероуглеводородов меньше поляризуемости обычных углеводородов. Ван-дер-Ваальсовы радиусы атомов Н и D в молекулах, по-видимому, практически одинаковы. Поэтому различие потенциальных функций Φ межмолекулярного взаимодействия дейтероуглеводородов и обычных углеводородов с ГТС может быть вызвано главным образом различием длин связей $C-D$ и $C-H$ и электромагнитных свойств силовых центров изотопных молекул. Согласно формуле Кирквуда — Мюллера (9.39) отношение констант C диполь-дипольного дисперсионного взаимодействия атомов D и H молекулы адсорбата с атомами C графита выражается так:

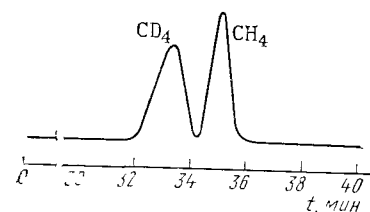


Рис. 9.13. Хроматограмма разделения CD_4 и CH_4 на колонне, заполненной графитированной термической сажой, при $-140^\circ C$

где α_D , α_H и α_C — поляризуемость, а χ_H , χ_D и χ_C — диамагнитная восприимчивость соответственно атомов H и D в молекулах и атомов C в графите.

Так как $\alpha_D < \alpha_H$, то $\gamma < 1$. В соответствии с этим

$$\Phi_{D...C(ГТС)} / \Phi_{H...C(ГТС)} \approx \gamma \approx 0,985 < 1 \quad (9.50)$$

и дейтерированные углеводороды должны адсорбироваться на ГТС слабее обычных. На рис. 9.13 показана хроматограмма смеси CH_4 и CD_4 на ГТС. Экспериментальные данные качественно подтверждают сделанный вывод.

9.10. Аддитивность термодинамических характеристик адсорбции на графитированной термической саже некоторых производных углеводородов

Зависимости $\ln K_1$ для адсорбции на ГТС n -алканов и их первичных моно- F -, Cl -, Br - и I -производных от числа атомов углерода в молекуле n приблизительно линейны. Аналогичные зависимости получены для \bar{q}_1 . Таким образом, имеется постоянная разница в значениях $\ln K_1$ и теплоты адсорбции \bar{q}_1 между n -алканами и их первичными моногалогенпроизводными. Отсюда можно оценить вклады атомов галогенов в общую энергию межмолекулярного взаимодействия молекулы алкилгалогена и описанным для углеводородов методом найти соответствующие атом-атомные потенциалы межмолекулярного взаимодействия $\Phi_{H_1...C(ГТС)}$. Таких атом-атомных потенциалов четыре: для F , Cl , Br и I в галогензамещенных алканах. В галогензамещенных алкенах (при замещении у атомов углерода, образующих двойную связь) и ароматических углеводородах потенциалы $\Phi_{H_1...C(ГТС)}$ могут быть несколько иными.

Бóльшие по размерам атомы Cl , Br и особенно I приподнимают соседние углеводородные звенья молекулы. В случае же фторпроизводных углеводородов особое значение имеет расположение атомов фтора в группах CF_3 и CF_2 в производных алканов и в группах CF в производных бензола. В первом случае увеличение размера замещающего атома F по сравнению с атомом H превалирует над увеличением поляризуемости, поэтому углеродный остов молекулы отодвигается от поверхности и перфторалканы удерживаются на ГТС слабее соответствующих алканов. Во втором случае атомы фтора располагаются в плоскости бензольного кольца и, поскольку их ван-дер-Ваальсовы размеры не превышают соответствующих размеров атомов углерода в кольце, проявляется лишь бóльшая поляризуемость атомов F по сравнению с атомами H . В результате перфторбензол удерживается на ГТС сильнее бензола.

При адсорбции на обработанной водородом при $1000-1400^\circ C$ ГТС (см. лекцию 1) замещенных n -алканов, содержащих полярные группы — эфирную, карбонильную, гидроксильную, аминную, нитрильную или нитрогруппу, из хроматографических измерений получаются линейные зависимости $\ln K_1$ и \bar{q}_1 от числа атомов углерода в молекуле. Эти зависимости указывают на аддитивность энергии межмолекулярного взаимодействия с ГТС и на возможность определения вкладов, вносимых в эту энергию соответствующими полярными группами. Однако для нахождения соответствующих атом-атомных потенциалов удобнее воспользоваться адсорбцией квазижестких молекул, не способных к внутреннему вращению.

Рассмотрим определение атом-атомных потенциалов $\Phi_{(эфир)...C(ГТС)}$ и $\Phi_{(кетон)...C(ГТС)}$. В качестве опорной молекулы в первом случае была взята молекула диоксана. Для межмолекулярного взаимодействия атома кислорода этой молекулы с атомом

углерода ГТС теоретически по формуле (9.34) вычислялся потенциал $\varphi^*_{O(\text{эфир})} \dots c(\text{ГТС})$. Далее вычислялась зависимость $\ln K^*_1$ от $1/T$ с использованием этого потенциала и потенциалов $\varphi_H \dots c(\text{ГТС})$ (9.44) и $\varphi_{C(sp^3)} \dots c(\text{ГТС})$ (9.45). Полученная зависимость сравнивалась с зависимостью $\ln K_1$ от $1/T$, определенной из эксперимента, и в параметры потенциала $\varphi^*_{O(\text{эфир})} \dots c(\text{ГТС})$ была внесена нужная поправка. В результате был получен следующий атом-атомный потенциал (φ , кДж/моль, r , нм):

$$\varphi_{O(\text{эфир})} \dots c(\text{ГТС}) = -0,800 \cdot 10^{-3} r^{-6} - 1,098 \cdot 10^{-5} r^{-8} + 3,473 \cdot 10^4 \exp(-35,7r). \quad (9.51)$$

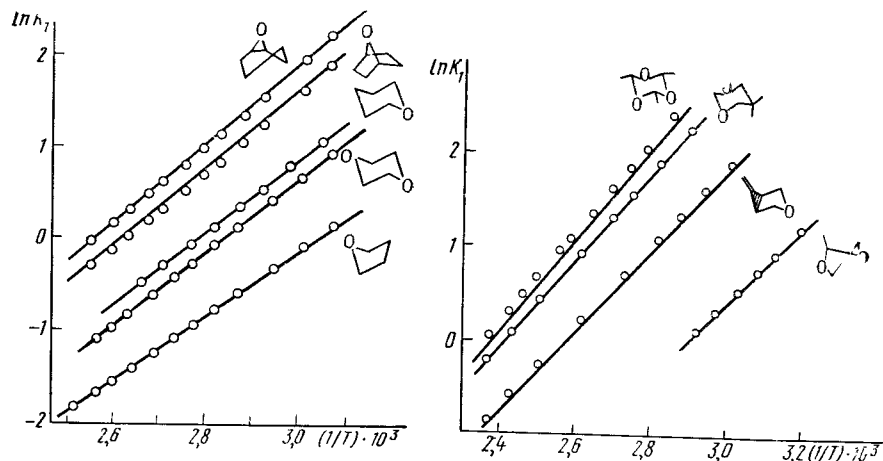


Рис. 9.14. Рассчитанные (линии) и экспериментальные (точки) значения констант Генри K_1 для адсорбции на ГТС при разных температурах ряда циклических эфиров. Опорное вещество — диоксан, для которого по экспериментальным значениям K_1 уточнены параметры атом-атомного потенциала φ^* и найден потенциал $\varphi_{O(\text{эфир})} \dots c(\text{ГТС})$ (9.51)

Рис. 9.15. Зависимости $\ln K_1$ от $1/T$, вычисленные для адсорбции на ГТС замещенных циклических эфиров

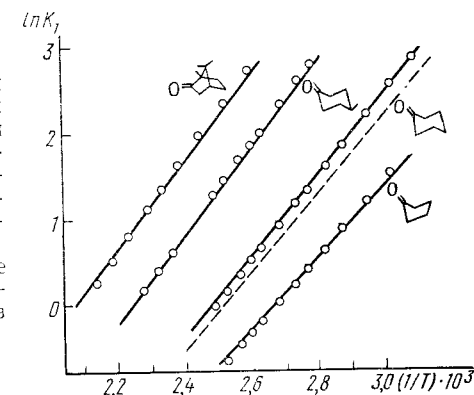
На рис. 9.14 сопоставлены вычисленные и измеренные значения K_1 для адсорбции ряда циклических эфиров на ГТС. Они согласуются друг с другом.

На рис. 9.15 приведены соответствующие результаты для ряда замещенных циклических эфиров. Расчеты проведены с использованием атом-атомных потенциалов (9.44), (9.45) и (9.51). Для молекулы 4-метилентетрагидропирана значение двугранного угла в цикле метиленовой группы было определено хроматоскопическим методом (см. лекцию 10).

Атом-атомный потенциал межмолекулярного взаимодействия с ГТС кислорода органических молекул зависит от электронной конфигурации атома кислорода в молекуле. Из рис. 9.16 видно, что потенциал (9.51) даст заниженные значения K_1 для адсорбции на ГТС кетона — циклогексанона. Согласно с экспериментом дает следующий атом-атомный потенциал (φ , кДж/моль; r , нм):

$$\varphi_{O(\text{кетон})} \dots c(\text{ГТС}) = -1,066 \cdot 10^{-3} r^{-6} - 1,464 \cdot 10^{-5} r^{-8} + 4,63 \cdot 10^4 \exp(-35,7r). \quad (9.52)$$

Рис. 9.16. Рассчитанные (линии) и экспериментальные (точки) значения констант Генри K_1 для адсорбции на ГТС при разных температурах ряда циклических кетонов. Опорное вещество — циклогексанон, для которого пунктирная линия рассчитана с использованием потенциала $\varphi_{O(\text{эфир})} \dots c(\text{ГТС})$ (9.51); сплошные линии для этого и других кетонов — с использованием потенциала $\varphi_{O(\text{кетон})} \dots c(\text{ГТС})$ (9.52)



На рисунке показано, что этот потенциал можно переносить и на другие исследованные кетоны.

Аналогичным образом определяют атом-атомные потенциалы для кислорода и водорода в гидроксильной группе и для азота в разных замещающих функциональных группах и в гетероциклических молекулах. Некоторые примеры будут рассмотрены в лекции 10.

ЛЕКЦИЯ 10. МОЛЕКУЛЯРНО-СТАТИСТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ АДсорбЦИИ ПРИ НУЛЕВОМ ЗАПОЛНЕНИИ ПОВЕРХНОСТИ И ПОЛУЭМПИРИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ. РЕШЕНИЕ ОБРАТНОЙ ЗАДАЧИ: ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ СТРУКТУРЫ МОЛЕКУЛ ИЗ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ЗНАЧЕНИЙ КОНСТАНТ ГЕНРИ

Определение параметров структуры молекул из экспериментальных констант Генри (хроматоструктурный анализ, хроматоскопия). Хроматоскопия квазижестких молекул углеводородов. Хроматоскопическое определение параметров потенциальной функции внутреннего вращения жестких молекул углеводородов. Молекулы, содержащие другие атомы.

Рекомендуемая литература. [3, 6, 12, 59—63].

10.1. Хроматоскопия (хроматоструктурный анализ) — метод определения параметров структуры молекул из экспериментальных значений констант Генри с помощью молекулярно-статистической теории адсорбции и полуэмпирической теории межмолекулярных взаимодействий

На приведенных в лекции 9 примерах адсорбции углеводородов разных классов, простых эфиров и кетонов на одном и том же инертном адсорбенте, содержащем только один вид атомов и обладающем однородной плоской поверхностью известной структуры, — на графитированной термической саже — была показана возможность переноса найденных по опорным молекулам данного класса углеводородов и кислородных соединений полуэмпирических атом-атомных потенциалов на другие молекулы того же класса (алканы, алкены, алкины, ароматические углеводороды, эфиры и кетоны). Была проверена также возможность переноса найденных так атом-атомных потенциалов на углеводороды и гетероциклические соединения, содержащие атомы углерода и кислорода в различных электронных конфигурациях.

Таким образом, зная структуру адсорбента (ГТС) и структуру адсорбирующейся молекулы, можно вычислить молекулярно-статистическим путем константы Генри, уточнить параметры атом-атомных потенциалов и проанализировать влияние сделанных при определении этих потенциалов приближений и допущений. Используя этот метод, можно произвести идентификацию на хроматограмме веществ известного строения. На приведенной ниже схеме решению прямой задачи молекулярно-статистической теории адсорбции и удерживания соответствует движение слева направо:

Структура молекулы, структура адсорбента	Молекулярно-статистическая теория адсорбции при нулевом заполнении адсорбента и полуэмпирическая теория межмолекулярных взаимодействий	Константа Генри адсорбционного равновесия (удерживаемый объем нулевой пробы)
--	--	--

Поставим теперь обратную задачу — используя тот же адсорбент (ГТС) и найдя экспериментально константы Генри для адсорбции молекул неизвестной или не вполне известной структуры, определим параметры этой структуры, от которых константы Генри достаточно сильно зависят. На приведенной схеме этому соответствует движение справа налево.

Экспериментальные определения констант Генри для адсорбции весьма сложных, в частности труднолетучих, веществ стали возможными и достаточно простыми лишь благодаря хроматографии. Высокая чувствительность хроматографических детекторов позволяет находить константы Генри из их удерживаемых объемов для очень малых доз, если применять практически не адсорбирующийся при температуре колонны газ-носитель. Помимо этого, хроматография позволила определять константы Генри компонентов смеси,

поскольку нужный для исследования компонент в колонне отделяется от других.

Таким образом, с помощью хроматографии стало возможно измерять константы Генри для веществ труднодоступных или недоступных для исследований статическими методами. Чтобы подчеркнуть исключительную ценность хроматографических измерений констант Генри, метод определения структурных параметров молекул на основе экспериментальных значений констант Генри был назван хроматоструктурным методом или, сокращенно, хроматоскопией. В этой лекции рассмотрены хроматоскопические определения некоторых структурных молекулярных параметров, от которых константы Генри для адсорбции на ГТС зависят достаточно сильно.

Обратная задача молекулярно-статистической теории труднее в том отношении, что ее решение может оказаться неоднозначным, т. е. экспериментальному значению K_1 может удовлетворять не один, а несколько наборов неизвестных структурных параметров молекулы. Однако на практике можно упростить выбор набора этих параметров, опираясь на известные сведения и (или)

на наиболее естественные допущения о положении некоторых атомов, о длине связей и величине углов в данной молекуле, а в расчетах параметров более сложных молекул — на известные данные и хроматоскопические расчеты для их фрагментов [см. формулы (1.1—1.5)]. Отметим также, что и при решении прямой задачи, т. е. при расчете константы Генри для молекул со структурой, считающейся известной на основании других экспериментальных или расчетных методов, могут возникать расхождения с экспериментальными значениями. Это может указывать либо на несовершенство используемого в хроматоскопии расчетного инструмента, т. е. на недостаточность сделанных приближений (аддитивность по атом-атомным потенциалам и выбор параметров этих потенциалов), либо на неправильность имеющихся сведений о структуре молекулы. В последнем случае результаты хроматоскопического исследования указывают на необходимость проверки этих сведений.

Рассмотрим обе эти задачи на примере адсорбции на ГТС четырех углеводородов: нафталина и продуктов его неполного и полного гидрирования — тетралина и *цис*- и *транс*-декалинов. Структура молекулы нафталина и изомеров декалина известна. На рис. 10.1

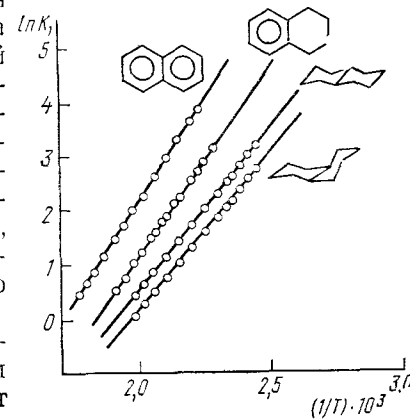


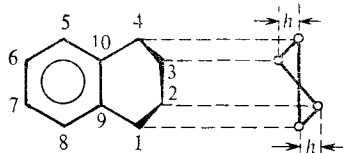
Рис. 10.1. Рассчитанные (линии) и экспериментальные (точки) значения константы Генри K_1 для адсорбции нафталина, тетралина, *цис*- и *транс*-декалинов на ГТС при разных температурах

показаны результаты решения прямой задачи для этих молекул: во всех этих трех случаях расчет дает правильные значения констант Генри и хорошо описывает зависимость от температуры. Обратим внимание на то, что при каждой данной температуре в соответствии с опытом получаются тем более низкие значения константы Генри, чем больше конфигурация молекулы отдалается от плоской, несмотря на увеличение числа атомов водорода в молекулах декалинов по сравнению с плоской молекулой нафталина.

В случае тетралина структура молекулы не была достаточно известна. Для этой молекулы надо было решать обратную задачу, т. е. находить параметры ее структуры хроматоскопическим методом.

10.2. Хроматоскопия квазижестких молекул углеводородов

Из рис. 10.1 видно, что при всех температурах значения констант Генри для тетралина лежат ниже значений констант Генри для плоской молекулы нафталина, несмотря на большее число атомов водорода в молекуле тетралина. Поэтому молекула тетралина не может быть плоской. Сделаем довольно естественное предположение о том, что эта структура может быть представлена объединением молекул бензола и циклогексена при удлинении двойной связи молекулы циклогексена до длины связи $C \cdots C$ молекулы бензола и расположении ближайших к этой связи атомов углерода C_1 и C_4 гидрированной части молекулы в плоскости бензольного кольца. Соответствующая этим допущениям модель молекулы тетралина имеет вид:



Хроматоскопическим методом предстояло определить двугранные углы в гидрированной части молекулы, т. е. найти положения двух остальных атомов углерода C_2 и C_3 , выходящих в разные стороны на одинаковое расстояние h из плоскости, в которой расположены бензольное кольцо и ядра атомов C_1 и C_4 . В табл. 10.1 указаны принятые в рассматриваемой модели значения параметров молекулы тетралина и набор значений, определенных хроматоскопическим методом. Эти значения наилучшим образом удовлетворяют экспериментально определенным константам Генри для адсорбции тетралина на ГТС при разных температурах (рис. 10.1).

В молекуле индана, структура которой также оставалась не определенной, в хроматоскопическом расчете была принята модель, объединяющая бензольное кольцо с циклопентеновым также

по связи $C \cdots C$ (рис. 10.2). Были приняты наиболее вероятные длины связей и сделано допущение, что ближайшие к бензольному кольцу атомы углерода C_1 и C_3 гидрированной части молекулы индана расположены в плоскости бензольного кольца. Хроматоскопическим методом надо было определить положение атома углерода C_2 , т. е. найти двугранный угол α .

На рисунке показана часть (для одной температуры) результатов хроматоскопического поиска этого угла α , т. е. сравнения рассчитанной зависимости K_1 от α с экспериментальными значениями K_1 . Для принятой модели молекулы индана расчет наилучшим образом согласуется с экспериментом при $\alpha = 19 \pm 3^\circ$. На рис. 10.3 представлены рассчитанные зависимости $\ln K_1$ от $1/T$ для адсорбции индана на ГТС для ряда значений угла α , как больших, так и меньших $\alpha = 19^\circ$. Из рисунка видно, что значение $\alpha = 19^\circ$ удовлетворяет экспериментально определенным значениям K_1 при всех температурах, охваченных измерениями.

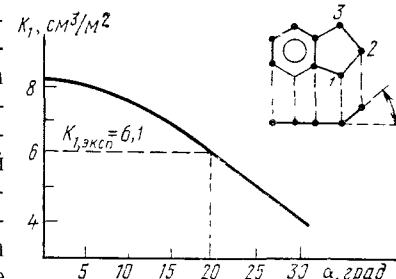


Рис. 10.2. Зависимость K_1 при 450 К для адсорбции индана на ГТС от двугранного угла α

Таблица 10.1. Параметры структуры молекулы тетралина, принятые в рассматриваемой модели и определенные хроматоскопическим методом

Принятые		Полученные	
параметр	значение	параметр	значение
$C \cdots C$ в бензольном кольце	0,1399 нм	h	0,0409 нм
C_1-C_3, C_4-C_{10}	0,1504 нм	$\angle C_{10}C_3C_1, \angle C_9C_{10}C_4$	122,5°
C_1-C_2, C_3-C_4	0,1515 нм	$\angle C_9C_1C_2, \angle C_{10}C_4C_3$	111,0°
C_2-C_3	0,1550 нм		
$C-N$ в бензольном кольце	0,1101 нм		
$C-N$ в циклогексеновом кольце	0,1093 нм	$\angle C_1C_2C_3, \angle C_2C_3C_4$	109,5°
$\angle CCC$ в бензольном кольце	120°		
$\angle HCN$ у C_1 и C_4	108°		
$\angle HCN$ у C_2 и C_3	109,5°		

Рассмотрим теперь 5- и 2-метилинданы. Поскольку в молекуле 5-метилиндана метильная группа расположена на противоположной стороне бензольного кольца, она не может существенно повлиять на структуру гидрированной части молекулы. Поэтому двугранному углу атома C_2 можно приписать то же значение, что и для индана, т. е. $\alpha = 19^\circ$. Это делает структуру молекулы 5-метилинда-

на определенной. Ее правильность можно проверить, решая прямую задачу (см. схему на с. 184 и лекцию 9). Рассчитанные значения K_1 для адсорбции 5-метилиндана на ГТС согласуются с экспериментальными, что подтверждает правильность найденного для индана значения $\alpha = 19^\circ$.

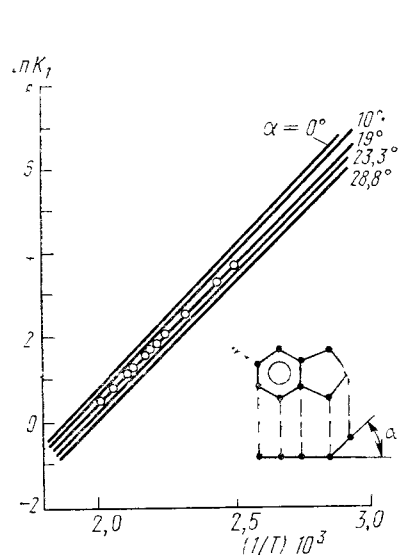


Рис. 10.3. Зависимость $\ln K_1$ от $1/T$ для адсорбции индана на ГТС при разных значениях α

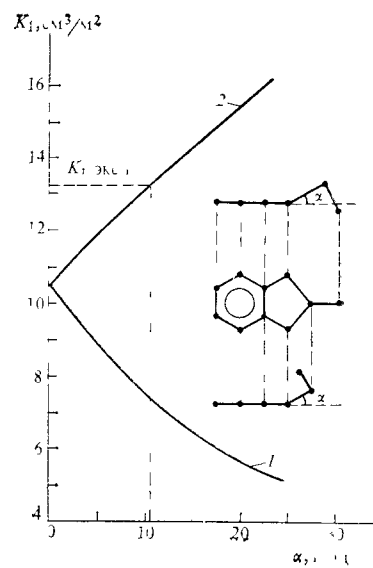


Рис. 10.4. Вычисленные зависимости K_1 при 450 К для адсорбции 2-метилиндана на ГТС от двугранного угла α для аксиального (1) и экваториального (2) расположения метильной группы

На рис. 10.4 показан хроматоскопический поиск двугранного угла α для 2-метилиндана. В этом случае метильная группа входит в гидрированную часть молекулы и поэтому может влиять на величину α . Хроматоструктурный анализ показал прежде всего, что из двух возможных структур для 2-метилиндана с аксиальным и экваториальным положением метильной группы структура с сильно приподнятой в аксиальном положении по отношению к основной плоскости молекулы метильной группой отпадает, так как дает сильно заниженные значения константы Генри при всех значениях α . Структура же с метильной группой, расположенной в экваториальном положении, т. е. несколько опущенной по отношению к основной плоскости молекулы, согласуется с измеренной константой Генри при значении $\alpha = 11 \pm 2^\circ$.

Хроматоскопическим методом была исследована также молекула гексаметилбензола. В этом случае все 6 метильных групп находятся в орто-положении друг к другу, причем даже при согласован-

ном «шестереночном» их движении вокруг связей с бензольным кольцом остается сильное отталкивание ближайших атомов водорода в соседних метильных группах. Поэтому связи углеродных атомов метильных групп с бензольным кольцом поочередно отклоняются от плоскости бензольного кольца. На рис. 10.5 показан пример хроматоскопического поиска угла α этого отклонения для одной из температур, при которых было произведено экспериментальное определение K_1 для адсорбции гексаметилбензола на ГТС. Этот метод, как видно из рисунка, дал $\alpha = 10^\circ$ в согласии с имеющимся для этой молекулы независимым электронографическим определением ($9,9 \pm 2^\circ$).

Молекулы тетралина, изомеров декалина и гидриндана, с одной стороны, и изомеров пергидрофенантрена и циклопентадекалина, с другой стороны, можно рассматривать как фрагменты углеродных остовов соответствующих рядов стероидных углеводородов — эстрана и андростана [см. формулы на с. 21—22]. Здесь мы подходим к важной задаче хроматоскопического поиска параметров структуры молекул важных биологически активных веществ, которая будет частично рассмотрена в конце этой лекции.

10.3. Хроматоскопическое определение параметров потенциальной функции внутреннего вращения нежестких молекул

Связь константы Генри с потенциальной функцией внутреннего вращения. При внутреннем вращении молекулы, в зависимости от угла поворота α ее фрагментов относительно друг друга, расстояния силовых центров молекулы от плоской поверхности адсорбента изменяются, что вызывает изменение потенциальной энергии межмолекулярного взаимодействия Φ молекулы с адсорбентом, а следовательно и константы Генри. Если внутреннее вращение фрагментов молекулы является свободным, т. е. оно не связано с преодолением потенциальных барьеров, то молекула стремится расположиться на поверхности неспецифического адсорбента по возможности (в зависимости от температуры) так, чтобы ее силовые центры находились на наименьших расстояниях от поверхности. Если же внутреннее вращение в молекуле не свободно, но заторможено внутримолекулярными потенциальными барьерами, то расположение на поверхности адсорбента соответствующих фрагментов молекулы связано не только с потенциальной функцией межмолекуляр-

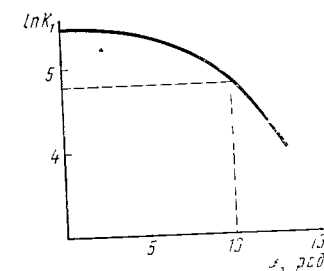


Рис. 10.5. Вычисленная зависимость $\ln K_1$ для адсорбции гексаметилбензола на ГТС при 500 К от угла α поочередного отклонения атомов С метильных групп от плоскости бензольного кольца (кривая); горизонтальный пунктир — экспериментальное значение K_1

ного взаимодействия молекулы с адсорбентом Φ , но и с потенциальной функцией внутреннего вращения W , зависящей от угла поворота α квазижестких фрагментов молекулы относительно друг друга. В результате константа Генри для адсорбции будет зависеть не только от Φ , но и от $W(\alpha)$ (и, конечно, от температуры). Параметрами потенциальной функции $W(\alpha)$ являются барьеры внутреннего вращения и соответствующие минимумам W углы $\alpha_{\text{мин}}$ для молекулы в свободном от действия внешних сил состоянии (в разреженном газе).

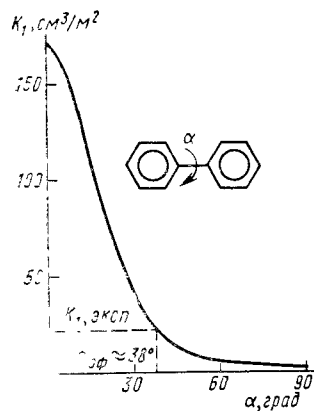


Рис. 10.6. Зависимость вычисленной константы Генри $K_1(\alpha)$ при 500 К для адсорбции на ГТС дифенила от величины угла поворота α бензольных колец относительно друг друга

угла поворота α одного бензольного кольца, входящего в его молекулу, относительно другого бензольного кольца. В этом расчете для каждого угла α молекула рассматривается в целом квазижесткой. Из рисунка видно, что при $\alpha=0$, когда вся молекула принимается плоской и расстояния всех ее атомов от поверхности адсорбента наименьшие, константа Генри наибольшая. По мере роста α расстояния части атомов этой молекулы от плоской поверхности ГТС увеличиваются и K_1 сначала медленно, а затем очень быстро уменьшается, особенно в интервале значений α от 5 до 50°. Весьма высокая чувствительность константы Генри для адсорбции на ГТС к значению угла внутреннего вращения позволяет распространить хроматоскопический метод на определение параметров потенциальной функции внутреннего вращения W — барьеров внутреннего вращения и равновесных значений углов, соответствующих минимальным значениям W между этими барьерами для свободной молекулы (молекулы в вакууме). Определив параметры W , можно далее описать поведение молекулы как в вакууме, так и в других средах, в частности, и при адсорбции.

Рассмотрим влияние внутреннего вращения молекул на константу Генри при их адсорбции на графитированной термической саже и возможности решения соответствующей хроматоскопической задачи — определения параметров потенциальной функции внутреннего вращения на основе хроматографических измерений константы Генри при разных температурах. Сделаем это на примере семейств молекул, сходных по строению их фрагментов, способных к внутреннему вращению, или по природе связи между этими фрагментами, но различающихся влияющими на внутреннее вращение стерическими факторами. Рассмотрим также влияние природы связи, вокруг которой происходит внутреннее вращение.

На рис. 10.6 показан пример зависимости вычисленных значений K_1 для адсорбции на ГТС дифенила при 500 К от

Таким образом, константы Генри для адсорбции таких молекул зависят от потенциальной функции их внутреннего вращения W и являются функцией угла внутреннего вращения α . В этом случае в уравнении (9.6) в суммах по состояниям (функциях распределения) адсорбированной и свободной молекулы Q и Q^g надо учесть множители, соответствующие степеням свободы внутреннего вращения. Для этого под соответствующие конфигурационные интегралы надо ввести экспоненциальные выражения, содержащие потенциальную функцию внутреннего вращения $W(\alpha)$. Считая влияния Φ и W разделимыми (параметры W не зависят от Φ), можно написать следующее молекулярно-статистическое выражение константы Генри для адсорбции молекул с внутренним вращением:

$$K_1 = \int K_1(\alpha) P_{\text{газ}}(\alpha) d\alpha. \quad (10.1)$$

где $K_1(\alpha)$ для соответствующего фиксированного значения α вычисляется по уравнениям (9.25) или (9.29) для адсорбции квазижестких молекул; $P_{\text{газ}}(\alpha)$ представляет собой функцию распределения вероятности угла α для свободной (в разреженном газе) молекулы. Эта функция распределения $P(\alpha)$ имеет следующий вид (она не зависит от Φ):

$$P_{\text{газ}}(\alpha) = \exp[-W(\alpha)/(kT)] / \int \exp[-W(\alpha)/(kT)] d\alpha. \quad (10.2)$$

В соответствии с этим выражение (10.1) для константы Генри при адсорбции молекулы с внутренним вращением можно написать так:

$$K_1 = \frac{\int \exp[-W(\alpha)/(kT)] K_1(\alpha) d\alpha}{\int \exp[-W(\alpha)/(kT)] d\alpha}. \quad (10.3)$$

Здесь под конфигурационный интеграл входит произведение константы Генри для адсорбции квазижесткой молекулы с данным значением угла α на вероятность этого угла для молекулы в свободном состоянии. В частном случае дискретных поворотных изомеров это уравнение переходит в уравнение (9.46).

Функция распределения вероятности угла α для адсорбированной молекулы $P_{\text{адс}}(\alpha)$ отличается от $P_{\text{газ}}(\alpha)$ для свободной молекулы тем, что эта функция отражает не только потенциальную функцию внутреннего вращения молекулы, но и ее взаимодействие с адсорбентом для каждого значения α :

$$P_{\text{адс}}(\alpha) = K_1(\alpha) \exp[-W(\alpha)/(kT)] / \int K_1(\alpha) \exp[-W(\alpha)/(kT)] d\alpha. \quad (10.4)$$

В числитель и знаменатель (под знаком интеграла) этого выражения входит $K_1(\alpha)$ — константа Генри для квазижесткой модели молекулы при данном значении α , которая выражается через конфигурационный интеграл, содержащий $\exp[-\Phi/(kT)]$, т. е. потенциальную энергию межмолекулярного взаимодействия молекулы с адсорбентом [см. уравнение (9.25)]. Используя это выражение для функции вероятности $P_{\text{адс}}(\alpha)$, можно получить среднестатистиче-

ское значение угла α для молекулы в адсорбированном состоянии:

$$\bar{\alpha}_{a,ic} = \int \alpha P_{a,ic}(\alpha) d\alpha = \frac{\int \alpha K_1(\alpha) \exp[-W_1(kT)] d\alpha}{\int K_1(\alpha) \exp[-W(kT)] d\alpha}. \quad (10.5)$$

Уравнения (10.1) и (10.3), выражающие константу Генри K_1 для адсорбции молекул с внутренним вращением, показывают, что, измерив на таком адсорбенте, как ГТС [для адсорбции на котором можно рассчитать Φ и $K_1(\alpha)$, см. лекцию 9], значения K_1 , можно произвести хроматоскопическое определение параметров функции $W(\alpha)$. Для этого надо сопоставить рассчитываемые по уравнению (10.1) значения K_1 для разных наборов этих параметров с экспериментальными значениями K_1 и произвести поиск таких значений параметров функции $W(\alpha)$, при которых вычисленные значения K_1 окажутся наиболее близкими к экспериментальным во всем интервале температур, в котором произведены определения K_1 . Для сопоставления вычисленных значений K_1 с экспериментальными используется среднеквадратичное расхождение δ определенных экспериментально значений K_1 при разных температурах с рассчитанными по уравнению (10.1) для тех же температур. Величина δ определяется по уравнению:

$$\delta = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n [\ln K_1^{\text{эксп}}(T_i) - \ln K_1^{\text{расч}}(T_i)]^2}, \quad (10.6)$$

где $K_1^{\text{эксп}}(T_i)$ и $K_1^{\text{расч}}(T_i)$ — соответственно, экспериментальное и рассчитанное значения константы Генри при температуре T_i ; n — общее число температур T_i , при которых произведено экспериментальное определение K_1 .

Дифенил, метилдифенилы и терфенилы. Для молекулы дифенила в основном состоянии потенциальная функция внутреннего вращения $W(\alpha)$ должна иметь по крайней мере три параметра: барьер W_{01} , препятствующий копланарному расположению бензольных колец, т. е. расположению их в одной плоскости, барьер W_{02} , препятствующий их перпендикулярному расположению, а также угол поворота $\alpha_{\text{мин}}$, соответствующий минимуму функции $W(\alpha)$ между этими барьерами.

Форма потенциальной функции $W(\alpha)$ не имеет существенного значения. Обычно выбирается косинусоидальная форма. В интервале α от 0° до $\alpha_{\text{мин}}$ функция $W(\alpha)$ в этом случае имеет вид:

$$W(\alpha) = (W_{01} - 2) [1 + \cos(180\alpha, \alpha_{\text{мин}})] \quad (10.7)$$

(при $\alpha=0$ $W=W_{01}$, при $\alpha=\alpha_{\text{мин}}$ $W=0$), а в интервале α от $\alpha_{\text{мин}}$ до 90° эта функция имеет вид:

$$W(\alpha) = (W_{02} - 2) \{1 - \cos[180(\alpha - \alpha_{\text{мин}})'(90 - \alpha_{\text{мин}})]\} \quad (10.8)$$

(при $\alpha=\alpha_{\text{мин}}$ $W=0$, при $\alpha=90^\circ$ $W=W_{02}$).

Потенциальный барьер W_{01} для копланарного расположения бензольных колец в молекулах дифенила, его метилзамещенных (см. таблицу на форзаце) и в терфенилах определяется стерическими факторами. Эти факторы вызываются вандерваальсовым отталкиванием атомов H бензольных колец или метильных и фенильных (в терфенилах) групп, находящихся в *орто*-положениях к связи между бензольными кольцами. Это отталкивание наименьшее у самого дифенила, а также у его метил- или фенилзамещенных в *мета*- и *пара*-положениях к связи между бензольными кольцами, когда заместители находятся достаточно далеко от связи между этими кольцами и не могут существенно повлиять на отталкивание атомов водорода, находящихся в *орто*-положениях к связи между кольцами. В соответствии с этим выделим в первую группу рассматриваемых ниже молекул сам дифенил и его метильные производные с *мета*- и *пара*-положениями одной или нескольких метильных групп по отношению к связи между кольцами, а также *мета*- и *пара*-терфенилы. В этой группе молекул барьер W_{01} , связанный со стерическим эффектом, определяется во всех случаях преимущественно отталкиванием атомов водорода, остающихся в *орто*-положениях к связи между кольцами. Поэтому барьеры W_{01} для молекул этой группы должны быть близкими. Если же замещение идет в *орто*-положениях к связи между бензольными кольцами, то оно из-за больших, чем атомы водорода, размеров заместителей (групп CH_3 , C_6H_5) вызывает усиление отталкивания, в результате чего должен увеличиться барьер W_{01} , т. е. должно усилиться влияние стерического фактора. *Орто*-замещенные дифенилы выделим во вторую группу рассматриваемых молекул.

Потенциальный барьер W_{02} , препятствующий взаимно перпендикулярному расположению бензольных колец в дифениле и его метилпроизводных при любом положении метильных групп, а также во всех терфенилах, определяется главным образом уменьшением энергии сопряжения бензольных колец, происходящим при увеличении угла поворота α . Можно ожидать поэтому, что барьеры W_{02} близки как для дифенила и его метил- и фенилзамещенных, выделенных в первую группу, так и для его метил- и фенилзамещенных, выделенных во вторую группу. Таким образом, из этих общих соображений можно ожидать, что для молекул первой группы оба барьера, как W_{01} , так и W_{02} , не должны сильно изменяться при переходе от одной молекулы к другой. В ряду же молекул второй группы барьер W_{02} также не должен сильно изменяться, но барьер W_{01} должен расти по мере замещения атомов водорода, находящихся в *орто*-положении к связи между бензольными кольцами, на метильные или фенильные (у *орто*-терфенила) группы. Поэтому третий параметр потенциальной функции внутреннего вращения $W(\alpha)$ этих молекул, а именно равновесный угол $\alpha_{\text{мин}}$, соответствующий минимуму функции $W(\alpha)$ свободных молекул, для первой группы не должен существенно изменяться, а для второй группы значение $\alpha_{\text{мин}}$ должно возрастать в соответствии с ростом барьера W_{01} , вызываемым усилением влияния стерического факто-

ра по мере увеличения числа и размера замещающих групп в *орто*-положениях к связи между бензольными кольцами.

Рассмотрим теперь возможности хроматоскопического определения параметров W_{01} , W_{02} и $\alpha_{\text{мин}}$ потенциальной функции внутреннего вращения молекул первой и второй групп на основе экспериментального определения констант Генри для их адсорбции на инертном неспецифическом адсорбенте с однородной плоской поверхностью (ГТС). Интегрирование по α для этих молекул в уравнении (10.1) велось от 0 до $\pi/2$. При независимом изменении угла $\alpha_{\text{мин}}$ от 0 до 90° и потенциальных барьеров W_{01} и W_{02} в достаточно широких пределах (от 0 до 200 кДж/моль) производился поиск такого сочетания этих трех параметров, для которого среднеквадратичное расхождение δ [см. выражение (10.6)] минимально.

Остановимся сначала на результатах, полученных для молекул второй группы, т. е. для производных дифенила, замещенных в *орто*-положении к связи между бензольными кольцами, для которых должны быть более высокие барьеры W_{01} , чем для первой группы молекул (самого дифенила и его замещенных в *мета*- и *пара*-положениях к этой связи). На рис. 10.7 приведены результаты расчетов для 2-метилдифенила. Каждая точка кривой на рис. 10.7, а (зависимость $\delta_{\text{мин}}$ от $\alpha_{\text{мин}}$) — это наименьшее из всех значений δ , полученных при данном значении $\alpha_{\text{мин}}$ (абсцисса точки) и при всех возможных сочетаниях W_{01} и W_{02} . Значения W_{10} и W_{02} , соответствующие этому значению $\delta_{\text{мин}}$, являются ординатами точек с абсциссой $\alpha_{\text{мин}}$ на кривых рис. 10.7, б (зависимость W_{01} от $\alpha_{\text{мин}}$) и рис. 10.7, в (зависимость W_{02} от $\alpha_{\text{мин}}$). Из рис. 10.7, а видно, что зависимость $\delta_{\text{мин}}$ от $\alpha_{\text{мин}}$ имеет явно выраженный минимум. Положение минимума позволяет найти значение параметра $\alpha_{\text{мин}}$, по которому из рис. 10.7, б и в можно найти значения остальных двух параметров потенциальной функции внутреннего вращения молекулы — барьеров W_{01} и W_{02} . Для остальных молекул этой группы зависимости $\delta_{\text{мин}}$ от задаваемых значений $\alpha_{\text{мин}}$ также имеют резкий минимум. Это даст возможность найти значения всех трех параметров ($\alpha_{\text{мин}}$, W_{01} и W_{02}) потенциальной функции внутреннего вращения этих молекул. По мере замещения ближайших к связи между бензольными кольцами атомов водорода на группы CH_3 стерический эффект усиливается — значения барьера W_{01} и равновесного угла $\alpha_{\text{мин}}$ возрастают. В то же время значения барьера W_{02} , связанного, как уже отмечалось, с уменьшением энергии сопряжения бензольных колец по мере роста угла α , остаются очень небольшими и довольно близкими для этих молекул.

Отметим, что найденные таким путем параметры $W(\alpha)$ не зависят от хроматоскопического способа их определения, так что они могут быть использованы для описания внутреннего вращения этих молекул как в свободном состоянии (в разреженном газе), так и при воздействии различных сред, в частности, и при адсорбции. Позже мы рассмотрим значения $\alpha_{\text{адс}}$, вычисленные по уравнению (10.5).

Обратимся теперь к молекулам первой группы — дифенилу и его замещенным в *мета*- и *пара*-положениях к связи между бензольными кольцами, когда заместитель не может оказывать заметного стерического эффекта, т. е. не может заметно увеличить угол $\alpha_{\text{мин}}$ по сравнению с дифенилом. Из рис. 10.8, а на примере

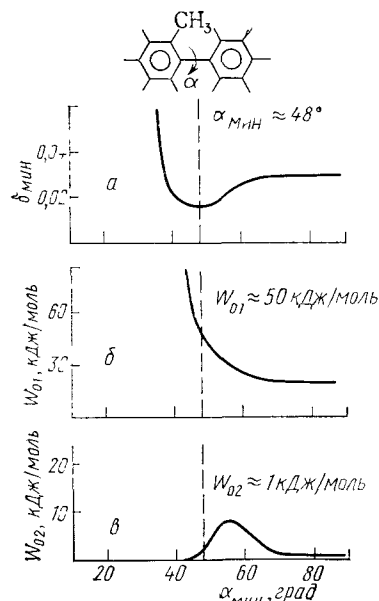


Рис. 10.7. Значения $\delta_{\text{мин}}$ для 2-метилдифенила, полученные при различных фиксированных значениях $\alpha_{\text{мин}}$ (а) и соответствующих значениях W_{01} (б) и W_{02} (в)

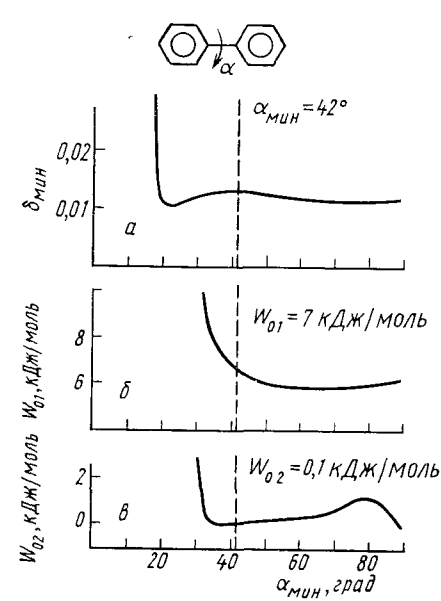


Рис. 10.8. Значения $\delta_{\text{мин}}$ для дифенила, полученные при различных фиксированных значениях $\alpha_{\text{мин}}$ (а) и соответствующих значениях W_{01} (б) и W_{02} (в). Значение $\alpha_{\text{мин}}$, определенное методом электронографии, 42°

дифенила видно, что для молекул первой группы зависимость $\delta_{\text{мин}}$ от $\alpha_{\text{мин}}$ не имеет четко выраженного минимума. Это не позволяет одним хроматоструктурным методом выбрать оптимальное значение параметра $\alpha_{\text{мин}}$, а также определить остальные два параметра — барьеры W_{01} и W_{02} . В этом случае нужны независимые определения $\alpha_{\text{мин}}$. Для дифенила значение $\alpha_{\text{мин}} = 42^\circ$ было установлено электронографическим методом. Зная эту величину для дифенила, можно найти из графиков 10.8, б и 10.8, в значения $W_{01} = 7$ и $W_{02} \approx 0,1$ кДж/моль. По указанным выше соображениям для метилзамещенных дифенила в *мета*- и *пара*-положениях к связи между кольцами, а также для *мета*- и *пара*-терфенилов можно принять то же значение $\alpha_{\text{мин}}$, что и для дифенила.

В табл. 10.2 приведены параметры $W(\alpha)$ для всех исследованных молекул первой и второй группы. Для этих молекул, за исклю-

чением дифенила, потенциальные барьеры внутреннего вращения, по-видимому, пока не были определены другими методами. Что касается угла $\alpha_{\text{мин}}$, то, помимо приведенного значения $\alpha_{\text{мин}}=42^\circ$ для дифенила, электронографическим методом углы $\alpha_{\text{мин}}$ были найдены для 2-фтордифенила ($\alpha_{\text{мин}}=49^\circ$, что не намного превосходит $\alpha_{\text{мин}}=42^\circ$ для дифенила, поскольку размеры атома фтора невелики), а также для 2,2'-дифтор-, 2,2'-дибром- и 2,2'-диiodдифенила, для которых, в соответствии с усилением стерического эффекта, $\alpha_{\text{мин}}$ достигает 70—80°. Для метилпроизводных дифенила методом электронографии угол $\alpha_{\text{мин}}=78^\circ$ был определен лишь для 4-фтор-2', 4', 6'-триметилдифенила. В этой молекуле встречается то же орто-положение двух метильных групп к связи между кольцами, что и в молекуле 2,6-диметилдифенила, для которой хроматоструктурным методом (см. табл. 10.2) найдено значение $\alpha_{\text{мин}}=68^\circ$. Учитывая различие во влиянии на распределение электронной плотности таких разных заместителей, как фтор и CH_3 , а также погрешности расчетов и измерений, эти величины $\alpha_{\text{мин}}$ можно считать близкими.

Таблица 10.2. Барьеры W_{01} и W_{02} (кДж/моль) и равновесные углы $\alpha_{\text{мин}}$ потенциальной функции внутреннего вращения дифенила и его производных, эффективные углы $\alpha_{\text{эф}}$ и углы в адсорбированном состоянии на ГТС $\alpha_{\text{адс}}$ (500 К)

Углеводород	W_{01}	W_{02}	$\alpha_{\text{мин}}$	$\alpha_{\text{эф}}$	$\alpha_{\text{адс}}$
<i>Дифенил, пара- и мета-замещенные дифенилы:</i>					
Дифенил	7	0	(42)*	38	25
4-Метилдифенил	7	0	(42)*	38	23
4,4'-Диметилдифенил	7	1	(42)*	38	24
пара-Терфенил	10	2	(42)*	30—45	29
мета-Терфенил	8	0	(42)*	35—40	24
<i>Орто-Замещенные дифенилы:</i>					
орто-Терфенил	>100	5	48	53	50
2-Метилдифенил	50	1	48	54	51
2,6-Диметилдифенил	>100	5	68	70	70
2, 6, 2', 6'-Тетраметилдифенил	>100	2	80	77	80

* Значения $\alpha_{\text{мин}}$ определены методом электронографии (для дифенила) и приняты такими же для остальных молекул первой группы.

Из табл. 10.2 видно, что для молекул первой группы значения W_{01} действительно близки друг к другу и составляют в среднем около 8 ± 2 кДж/моль. Для второй же группы — орто-замещенных дифенилов — значения $\alpha_{\text{мин}}$ и W_{01} при увеличении числа метильных групп в орто-положениях растут от 48 до 80° и, соответственно, от 50 до >100 кДж/моль. Из таблицы также видно, что для дифени-

ла и всех рассмотренных его производных значения W_{02} невелики и равны около 2 ± 2 кДж/моль.

Таким образом, полученные хроматоскопическим методом последовательности значений параметров потенциальной функции внутреннего вращения в этой серии молекул соответствуют ожидаемым из общих соображений о природе барьеров внутреннего вращения в дифениле и его производных с разным положением заместителей.

Рассмотрим теперь влияние межмолекулярного взаимодействия этих молекул с адсорбентом на среднестатистическое значение угла

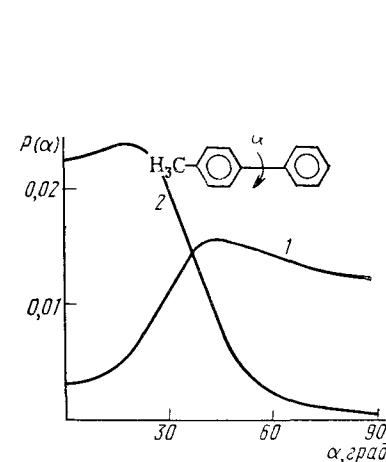


Рис. 10.9. Функции распределения вероятности $P(\alpha)$ для 4-метилдифенила в свободном (1) и в адсорбированном на ГТС (2) состояниях ($T=500$ К)

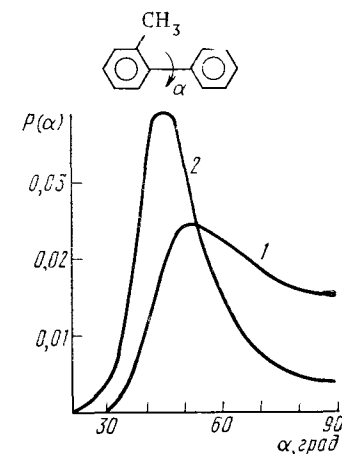


Рис. 10.10. Функции распределения вероятности $P(\alpha)$ для 2-метилдифенила в свободном (1) и в адсорбированном на ГТС (2) состояниях ($T=500$ К)

внутреннего вращения в адсорбированном на ГТС состоянии $\alpha_{\text{адс}}$. При расчетах константы Генри для адсорбции была использована функция распределения вероятности углов α для свободного газа $P_{\text{газ}}(\alpha)$ [см. уравнения (10.1) и (10.2)]. Функция же распределения вероятности углов α для адсорбированного состояния молекулы выражается уравнением (10.4), где константа Генри для адсорбции $K_1(\alpha)$ учитывает межмолекулярное взаимодействие адсорбат — адсорбент при данном значении угла α .

На рис. 10.9 и 10.10 представлены функции $P_{\text{газ}}(\alpha)$ и $P_{\text{адс}}(\alpha)$ для рассматриваемых молекул первой и второй группы. Из рис. 10.9 видно, что для 4-метилдифенила (заместитель в пара-положении к связи между кольцами, низкий барьер W_{01}) функция $P_{\text{газ}}(\alpha)$ имеет довольно размытый вид с максимумом при $\alpha_{\text{мин}}=42^\circ$. Функция $P_{\text{адс}}(\alpha)$ для 4-метилдифенила размыта еще более и ее максимум смещен в область α от -25 до $+25^\circ$, т. е. при адсорбции эта

молекула с низким барьером внутреннего вращения $W_{01} \approx \approx 7$ кДж/моль сильно уплощается.

В отличие от этого для изомерного 2-метилдифенила (заместитель в орто-положении к связи между кольцами, высокий барьер W_{01}) максимум функции $P_{\text{газ}}(\alpha)$ выражен более резко (рис. 10.10) и функция $P_{\text{адс}}(\alpha)$ также имеет четкий максимум, который лишь незначительно смещен от $\alpha_{\text{мин}}$ в сторону меньших углов. Таким образом, при адсорбции на ГТС эта молекула с довольно высоким барьером внутреннего вращения $W_{01} = 50$ кДж/моль при адсорбции почти не уплощается. Для молекул второй группы с большим числом заместителей в орто-положении к связи между кольцами (2,6-диметилдифенил, 2, 6, 2', 6'-тетраметилдифенил и орто-терфенил) с еще более высокими барьерами W_{01} (см. табл. 10.2) положение максимума функции $P(\alpha)$ при адсорбции почти не изменяется.

Наличие максимумов на кривых $P_{\text{газ}}(\alpha)$ позволяет приближенно считать, что

$$P_{\text{газ}}(\alpha) = \begin{cases} 1 & \text{при } \alpha = \alpha_{\text{эф}} \\ 0 & \text{при остальных } \alpha \end{cases} \quad (10.9)$$

В этом приближении $\alpha_{\text{эф}}$ — эффективное значение угла α для свободной молекулы. При справедливости этого приближения уравнение (10.1) переходит в равенство:

$$K_1 = K_1(\alpha_{\text{эф}}), \quad (10.10)$$

т. е. экспериментальное значение K_1 равно рассчитанному для квазиевлекторной модели молекулы при этом значении $\alpha = \alpha_{\text{эф}}$. Для молекул второй группы $\alpha_{\text{эф}} \approx \alpha_{\text{мин}}$. Поскольку для молекул первой группы функция $P_{\text{газ}}(\alpha)$ также имеет максимум, хотя и более размытый, приближение (10.9) можно принять для дифенила и всех его замещенных, относящихся к первой и второй группам. Однако для молекул с невысокими барьерами W_{01} значение $\alpha_{\text{эф}}$ будет сильнее отклоняться от $\alpha_{\text{мин}}$.

Приближение (10.9) позволяет, таким образом, производить оценку $\alpha_{\text{мин}}$ через $\alpha_{\text{эф}}$, определяемую из зависимости K_1 от α , рассчитанной для квазиевлекторной модели молекулы, при значении K_1 , равном экспериментальному значению. На рис. 10.6 была уже представлена вычисленная так зависимость K_1 от α для адсорбции на ГТС дифенила. Зная экспериментальное значение K_1 (см. рис. 10.6), можно найти $\alpha_{\text{эф}}$ из этой зависимости. В табл. 10.2 значения $\alpha_{\text{мин}}$ сопоставлены со значениями $\alpha_{\text{эф}}$, полученными в приближении (10.9) описанным способом. Для терфенилов в расчетах значений $K_1(\alpha)$ для квазиевлекторных моделей их молекул принималось, что оба угла поворотов боковых колец относительно среднего кольца равны друг другу.

Из табл. 10.2 видно, что для молекул второй группы (высокие W_{01}) действительно $\alpha_{\text{эф}} \approx \alpha_{\text{мин}}$. Для молекул первой группы (низкие W_{01}) значения $\alpha_{\text{эф}}$ хотя и меньше соответствующих значений $\alpha_{\text{мин}}$, но отличаются от них лишь немного. Эти результаты показывают,

что такой важный параметр потенциальной функции внутреннего вращения, как $\alpha_{\text{мин}}$ для свободной молекулы, может быть с удовлетворительной точностью определен из графиков, подобных приведенному на рис. 10.6. Зная $\alpha_{\text{мин}}$, можно описанным методом минимизации значения δ найти барьеры W_{01} и W_{02} (см. рис. 10.7 и 10.8). Сделанные оценки относятся к равновесному углу поворота в свободных молекулах. Результаты практически не зависят от температуры в охваченном измерениями интервале.

Определим теперь по уравнению (10.5) среднестатистический угол поворота для молекулы в адсорбированном состоянии (при интегрировании также от 0 до $\pi/2$). Вычисленные по этому уравнению $\alpha_{\text{адс}}$ (тоже практически не зависящие от T) приведены в последнем столбце табл. 10.2, из которой видно, что в адсорбированном состоянии молекулы первой группы (низкий барьер W_{01}) заметно уплощаются ($\alpha_{\text{адс}} < \alpha_{\text{мин}}$), в то время как у молекул второй группы из-за высокого барьера W_{01} такого уплощения не происходит, $\alpha_{\text{адс}} \approx \alpha_{\text{мин}}$. Отметим, что при еще более сильном и многостороннем воздействии межмолекулярных сил в кристаллах для молекул с невысокими барьерами W_{01} , например для дифенила и *n*-терфенила, $\alpha_{\text{крист}} = 0$, а для молекул с более высокими W_{01} — 4-фтор-2',4',6'-триметилдифенила и *o*-терфенила — $\alpha_{\text{крист}} \approx \alpha_{\text{мин}}$.

В заключение этого раздела сопоставим потенциальные функции $W(\alpha)$ для некоторых из рассмотренных выше молекул. На рис. 10.11 приведены зависимости W от α , построенные с использованием параметров, приведенных в табл. 10.2. Значение параметра $W_{02} \approx 2 \pm 2$ кДж/моль было принято средним из приведенных в этой таблице. Из рисунка видно, что рост W_{01} вызывает увеличение $\alpha_{\text{мин}}$.

Стирол и этилбензол. Молекула стирола состоит из двух плоских частей — фенильной и винильной групп, между которыми возможно внутреннее вращение, как и в случае дифенила. Однако более сильное сопряжение двойной связи винильной группы с ароматическими связями бензольного кольца в большей степени способствует плоской конформации молекулы стирола (повышает барьер W_{02}), чем сопряжение ароматических связей в молекуле дифенила (низкий барьер W_{02} , см. табл. 10.2). Взаимодействие же между атомами водорода кольца, находящимися в орто-положении к связи между ним и винильной группой, с атомами водорода винильной группы, в особенности с концевым ее атомом водорода в *цис*-положении, создает барьер W_{01} и вызывает поворот винильной группы относительно кольца вокруг связи между ними. Квантово-

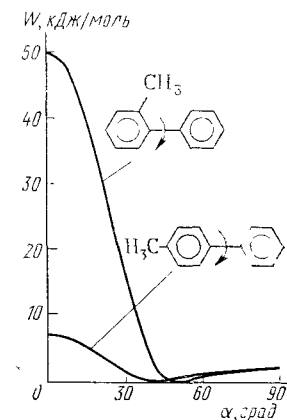


Рис. 10.11. Потенциальные функции внутреннего вращения для *o*- и *n*-метилзамещенных дифенилов

химический расчет дает $\alpha_{\text{мин}} \approx 37^\circ$, $W_{01} \approx 2$ и $W_{02} \approx 6$ кДж/моль, т. е. обратную, по сравнению с дифенилом, последовательность значений W_{01} и W_{02} .

Хроматографический расчет при трехпараметрической форме функции W [уравнения (10.7) и (10.8)] для стирола, как и для дифенила, дает кривую $\delta_{\text{мин}}$ с размытым минимумом [см. с. 194—195 и рис. 10.7 и 10.8] и указывает на то, что значение $\alpha_{\text{мин}}$ лежит в интервале между 20 и 35° . Если воспользоваться приближением (10.9), то $\alpha_{\text{мин}}$ можно принять равным $\alpha_{\text{эф}}$. На рис. 10.12 сопоставлена зависимость K_1 от α , рассчитанная для стирола как жесткой молекулы при разных α , с экспериментальным значением K_1 (см. аналогич-

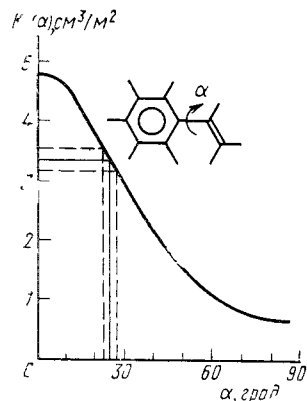


Рис. 10.12. Зависимость вычисленной константы Генри K_1 для адсорбции стирола на ГТС при 450 К от угла поворота (ср. рис. 10.6)

ный рис. 10.6 для адсорбции дифенила). Из рис. 10.12 находим $\alpha_{\text{эф}} = 25^\circ$. Этому значению $\alpha_{\text{эф}} \approx \alpha_{\text{мин}}$ [см. приближение (10.9)] на графике, аналогичном представленным на рис. 10.7 и 10.8, соответствуют значения $W_{01} \approx 2,5$ и $W_{02} \approx 19$ кДж/моль. Таким образом, в случае стирола барьер W_{02} , связанный с сопряжением связей, действительно больше барьера W_{01} , связанного с внутримолекулярным отталкиванием. На рис. 10.13 приведена соответствующая потенциальная функция внутреннего вращения $W(\alpha)$ для стирола.

Для молекулы толуола в лекции 9 была принята модель со свободным вращением группы CH_3 относительно бензольного кольца. Для молекулы этилбензола благодаря сильно заторможенному внутреннему вращению вокруг связи C—C между группами CH_2 и CH_3 можно принять, что этильная группа в целом жесткая, и рассмотреть ее вращение только вокруг связи $\text{C}_{\text{аром}}\text{—C}$. Это вращение нельзя принять свободным, как для метильной группы в толуоле, так как атомы водорода концевой группы CH_3 при вращении этильной группы могут оказаться на довольно близком расстоянии от атомов водорода бензольного кольца. Поэтому надо принять во

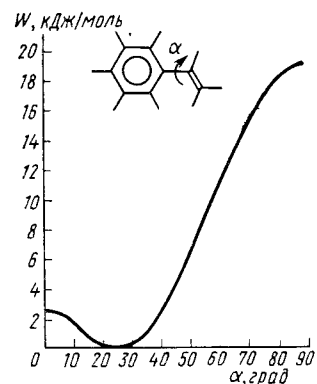


Рис. 10.13. Потенциальная функция внутреннего вращения для стирола

внимание наличие стерического барьера для внутреннего вращения группы C_2H_5 вокруг связи $\text{C}_{\text{аром}}\text{—C}$. Если, как для этилбензола, стерический фактор является главной причиной торможения внутреннего вращения, то для потенциальной функции внутреннего вращения обычно принимают однопараметрическую косинусоидальную форму:

$$W = (W_0/2)(1 - \cos 2\alpha), \quad (10.11)$$

где W_0 — потенциальный барьер внутреннего вращения этильной группы относительно бензольного кольца; α — угол внутреннего вращения. Пусть $\alpha=0$ для расположения связи C—C в этильной группе в плоскости, перпендикулярной плоскости бензольного кольца. В этом положении атомы водорода этильной группы и кольца наиболее удалены друг от друга, $\cos 2\alpha = 1$ и $W=0$, т. е. это отвечает минимуму W . При $\alpha=\pi/2$, когда связь C—C лежит в плоскости бензольного кольца, $\cos 2\alpha = -1$ и $W=W_0$, т. е. имеет максимальное значение. Таким образом, при $\alpha=0$ и $\alpha=\pi/2$ функция W имеет минимум и максимум, а при $0 < \alpha < \pi/2$ она принимает промежуточные значения, соответствующие величине α и параметру W_0 .

Найдем барьер W_0 . На рис. 10.14 представлена зависимость среднеквадратичного расхождения δ между экспериментальными и вычисленными для разных значений W_0 по уравнению (10.11) значениями констант Генри. Величины δ рассчитывались по уравнению (10.6) с использованием экспериментальных значений K_1 , определенных при нескольких температурах. Зависимость δ от W_0 имеет четкий минимум при $W_0=1,7$ кДж/моль. Таким образом, барьер внутреннего вращения этильной группы относительно кольца в молекуле этилбензола невелик. Аналогичный расчет для стирола дает $W_0=9$ кДж/моль.

Определение барьеров внутреннего вращения сложных молекул другими экспериментальными и теоретическими методами часто приводит к противоречивым результатам, поэтому весьма важно сочетание этих методов с хроматоскопическим методом.

10.4. Хроматоскопия молекул, содержащих кислород, азот, галогены и другие атомы

Поскольку атом-атомный потенциал $\varphi_{\text{O(Фир)}} \dots \text{C(ГТС)}$ был найден [уравнение (9.51)], можно было его использовать для определения неизвестных параметров молекул эфиров хроматоскопическим ме-

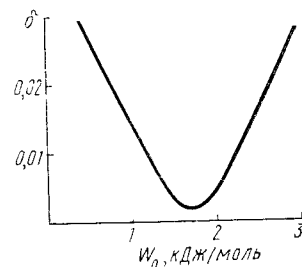
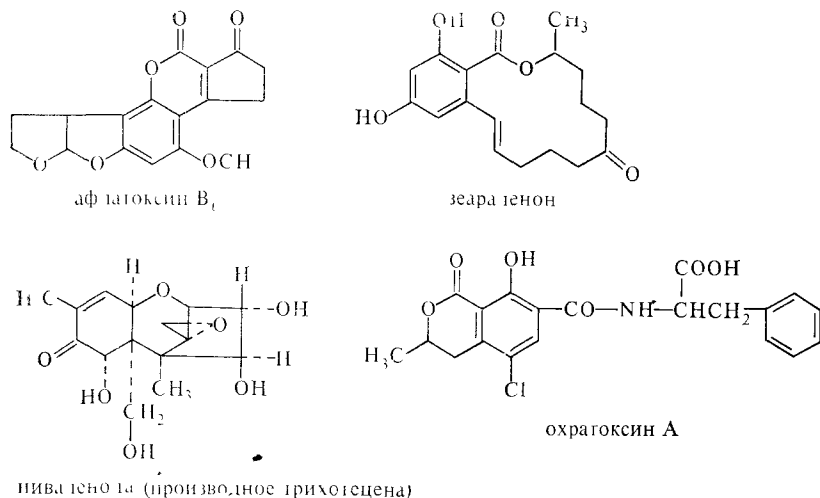


Рис. 10.14. Зависимость величины δ вычисленной по уравнению (10.6), от барьера внутреннего вращения W_0 для этилбензола

тодом. Так, для молекулы 4-метилентетрагидропирана не был известен двугранный угол в цикле у метиленовой группы. Указанное на рис. 9.15 согласие рассчитанных значений K_1 с экспериментальными было получено при значении этого угла, равном 137° .

Выше указывалась возможность исследования хроматоскопическим методом молекул стероидных углеводов (стеранов, рис. 1.21). Молекулы самих стероидов [см. (1.3) и (1.4)] и множества других физиологически активных веществ содержат атомы кислорода, входящие в простые эфиры, кетоны и гидроксильные группы. Эти атомы кислорода входят в некоторые микотоксины, вырабатываемые при грибковых поражениях зерен сельскохозяйственных растений. Сюда относятся семейства афлатоксинов, зеараленона, трихотецена и ократоксинов:



Жесткие остовы молекул афлатоксинов, зеараленонов и трихотеценов являются неплоскими, что уменьшает их удерживание. Поэтому они представляют собой удобные объекты для применения хроматоструктурного метода. Для этого надо экспериментально определить K_1 для адсорбции таких веществ на ГТС и сопоставить их с результатами молекулярно-статистического расчета K_1 для предполагаемых конфигураций и конформаций молекул этих веществ. В расчете надо использовать полученные в лекции 9 атом-атомные потенциалы для межмолекулярного взаимодействия с атомами углерода ГТС атомов водорода, углерода и кислорода молекул.

В молекулах этих трех семейств внутреннее вращение может происходить только в боковых ответвлениях. Молекулы ократоксинов, более сложные по химическому составу, способны к внутреннему вращению вокруг связей в цепи, соединяющей бензольные кольца.

Хроматоскопия молекул, содержащих азот в различных электронных конфигурациях и галогены, а также серу и другие элементы, с помощью соответствующих полуэмпирических атом-атомных потенциалов ($\varphi_{N...C(ГТС)}$ и других) должна помочь решению многих структурных вопросов и выяснению связанных с ними свойств,

таких, например, как определение барьеров внутреннего вращения в молекулах галогензамещенных дифенилов или как поразительно слабое удерживание на ГТС молекул шестичленного циклического 1,3,5-триамина (*s*-триамина).

Атом-атомные потенциалы $\varphi_{C1...C(ГТС)}$ и $\varphi_{N...C(ГТС)}$ для межмолекулярного взаимодействия с ГТС атомов хлора и, соответственно, азота, входящих в различные молекулы в разном окружении, еще не определены. Поэтому нельзя сделать количественных выводов о структуре этих молекул. Однако, применяя качественный хроматоскопический метод, т. е. основываясь лишь на эксперименталь-

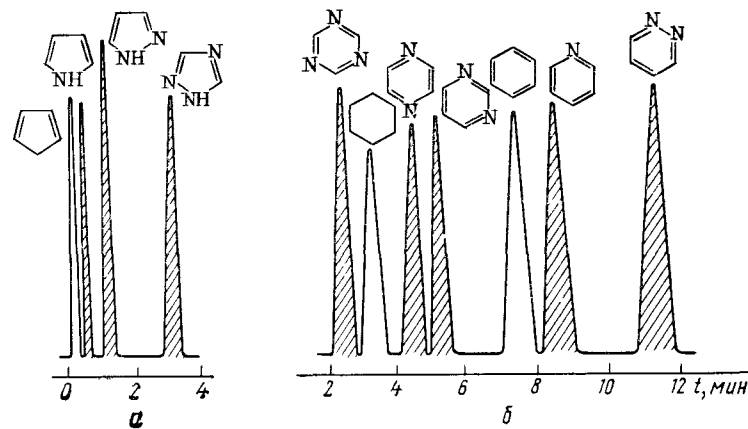


Рис. 10.15. Хроматограммы на обработанной водородом ГТС ряда циклических углеводов и азотсодержащих гетероциклических соединений — азолов и азинов:

а — пятичленные циклы, 100°C ; б — шестичленные циклы, 50°C

ных значениях констант Генри для адсорбции на ГТС, можно сделать некоторые качественные заключения о структуре многих молекул. В случае хлорзамещенных дифенилов положение атомов хлора оказывает такое же влияние на внутреннее вращение в молекуле, как и в случае рассмотренных метилзамещенных дифенилов. Адсорбция пестицидов на соответствующих ренеторах и последующее их накопление в организмах рыб и человека, по-видимому, зависят от барьеров внутреннего вращения. При *meta*- и *para*-положениях атомов хлора по отношению к связи между бензольными кольцами K_1 для адсорбции на ГТС хлорированных дифенилов увеличивается. При *ortho*-положении атомов хлора по отношению к этой связи барьер W_{01} увеличивается, угол α_{170} остается большим, а следовательно Φ и K_1 уменьшаются.

Рассмотрим теперь некоторые примеры для азотсодержащих гетероциклических соединений. Из рис. 10.15 видно, что удерживание на обработанной водородом ГТС плоских молекул азолов — пятичленных азотсодержащих гетероциклов — увеличивается с

ростом числа атомов азота в молекуле, находящихся в конфигурации $=N-$. Однако для азинов — шестичленных азотсодержащих гетероциклов (пиридина, трех изомерных диазинов и *s*-триазина) наблюдается как увеличение, так и уменьшение удерживания с ростом числа таких атомов азота в молекуле, причем время удерживания изомерных диазинов сильно различается. Из приведенной на рис. 10.15, б хроматограммы видно, что по мере увеличения числа атомов азота в молекуле при переходе от пиридина к пиридазину (1,2-диазину) время удерживания увеличивается, а при переходе к пиримидину (1,3-диазину) и пиразину (1,4-диазину) и далее к *s*-триазину (1,3,5-триазину) время удерживания сильно уменьшается. Молекулы азинов считаются плоскими. Однако приведенные на рис. 10.15, б данные показывают, что несмотря на незначительное изменение (причем скорее увеличение) поляризуемости, которое ведет к усилению межмолекулярного дисперсионного притяжения молекулы к адсорбенту, время удерживания на ГТС (при 373 К) *s*-триазина приблизительно в 3 раза меньше, чем пиридина, а для двух диазинов — пиримидина и пиразина — оно имеет промежуточное значение. Удерживание на ГТС *s*-триазина даже меньше удерживания циклогексана. Это, возможно, указывает на качественную аналогию в изменении геометрии молекул при переходе от бензола к циклогексану, с одной стороны, и от пиридина к *s*-триазину, с другой, если только в случае молекул азинов не изменится сам характер межмолекулярного взаимодействия с графитом и не нарушается резко его аддитивность по атомам этих молекул (молекула 1,2-диазина обладает высоким электрическим моментом диполя). Наличие более одного атома азота в молекулах 1,3- и 1,4-диазинов (в отличие от 1,2-диазина) и *s*-триазина, возможно, придает им соответственно конфигурацию полукресла и кресла. Рентгеноструктурный анализ указывает на плоскую конфигурацию этих молекул в кристаллах. В свободном и адсорбированном на неспецифическом адсорбенте состояниях эти молекулы, возможно, несколько искривлены. Однако до проведения количественного хроматоструктурного анализа это нельзя считать установленным.

При уточнении экспериментальных значений констант Генри и атом-атомных потенциалов межмолекулярного взаимодействия при адсорбции хроматоскопический метод из-за его высокой чувствительности к некоторым структурным параметрам молекул может стать важным дополнением к ряду других методов изучения структуры молекул, в частности молекул множества биологически активных веществ и их метаболитов, достаточно сильно различающихся по геометрии.

ЛЕКЦИЯ 11. МОЛЕКУЛЯРНО-СТАТИСТИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ КОНСТАНТЫ ГЕНРИ ДЛЯ АДсорбЦИИ ЦЕОЛИТАМИ И СИЛИКАЛИТОМ

Выбор повторяющихся объемов в полостях цеолитов и силовых центров в их решетке. Потенциалы межмолекулярного взаимодействия с цеолитом в атом-ионном приближении с учетом индукционного электростатического притяжения и зависимость потенциала от положения молекулы в полости. Полуэмпирический расчет константы Генри для адсорбции цеолитами благородных газов, алканов и ненатяженных цикланов. Расчет константы Генри для адсорбции цеолитом полярных молекул в атом-ионном приближении и в приближении точечных диполей и квадрупольных. Расчеты для неорганических полярных молекул, этилена и бензола. Хроматоскопическая оценка квадрупольного момента циклопропана. Расчеты для адсорбции силикалитом и возможности расчета для аморфных кремнеземов.

Рекомендуемая литература. [15, 64—69].

11.1. Особенности применения молекулярно-статистической теории к адсорбции молекул на ионных адсорбентах при малом [нулевом] заполнении

Рассмотрим возможность молекулярно-статистического расчета термодинамических характеристик адсорбции в атом-ионном приближении для потенциальной функции межмолекулярного взаимодействия молекула — ионный адсорбент. Заряды на образующих молекулы атомах, как и истинные заряды ионов адсорбента, часто неизвестны с нужной для расчета константы Генри точностью. Поэтому следует найти атом-ионные потенциалы межмолекулярного взаимодействия и уточнить их параметры, используя экспериментальные значения константы Генри для адсорбции опорных молекул данного класса адсорбатов. Далее, как и в рассмотренном в лекции 9 случае адсорбции на ГТС, надо проверить возможность переноса полученных атом-ионных потенциалов на другие молекулы данного класса. Использование атом-ионного приближения при адсорбции на ионных адсорбентах неполярных молекул требует учета дополнительного вклада в атом-ионный потенциал, вносимого поляризацией неполярной молекулы электростатическим полем ионного адсорбента (индукционное притяжение, см. табл. 1.1). Кроме того, при адсорбции ионными адсорбентами полярных молекул в рамках классического электростатического притяжения надо учесть взаимодействие жестких электрических дипольных и квадрупольных моментов молекулы с электростатическим полем ионного адсорбента (ориентационное притяжение, см. табл. 1.1). Затруднения, связанные с локализацией этих моментов в молекуле, значительно усложняют расчеты константы Генри для адсорбции полярных молекул на ионном адсорбенте.

11.2. Выбор цеолитов как физически однородных кристаллических ионных адсорбентов

Наиболее простыми среди ионных адсорбентов были бы соли типа NaCl. Однако, несмотря на простоту структуры таких кри-

таллов [все грани (100) одинаковы и равномерно заселены катионами и анионами равных зарядов и близких размеров], при экспериментальном исследовании адсорбции на них встречаются некоторые затруднения. Во-первых, поверхность непористых ионных кристаллов трудно получить достаточно большой и притом физически однородной. Во-вторых, адсорбция следов воды на небольших площадях поверхности таких кристаллов сильно изменяет их адсорбционные свойства. В-третьих, модифицировать поверхность таких ионных кристаллов заменой одного иона другим с сохранением структуры затруднительно. Экспериментальное исследование адсорбции на пористых ионных кристаллах — цеолитах — свободно от этих затруднений. Структура цеолитов сложна (см. лекцию 2), но все же они являются кристаллами. Следовательно, при соблюдении соответствующих предосторожностей при синтезе поверхность их каналов должна быть физически однородной по всему объему кристалла. Следы воды и других трудно удаляемых примесей относительно объема пористого кристалла при аккуратной работе незначительны и не влияют на термодинамические характеристики адсорбции при малом (нулевом) заполнении. Состав пористых кристаллов можно легко модифицировать как путем изменения отношения Si/Al при синтезе, так и путем последующего ионного обмена (см. лекцию 2). Поэтому для молекулярно-статистического исследования адсорбции на ионных адсорбентах мы выберем цеолиты. Это целесообразно также и в связи с изучением адсорбции пористым кристаллическим кремнеземом силикалитом (см. лекцию 3 и раздел 11.19), что создает необходимую базу для перехода к теоретическому изучению адсорбции аморфными кремнеземами на основе физически обоснованных моделей их структуры.

11.3. Модели цеолитов типа А и типа X и Y, выбор повторяющихся объемов в их полостях

Как было показано в лекции 2, каркас цеолитов построен из чередующихся алюминий- и кремнийкислородных тетраэдров. Структурный элемент решеток цеолитов типа А и цеолитов типа X или Y представляет собой кубооктаэдр, построенный из 24 алюминий- и кремнийкислородных тетраэдров, причем ионы кислорода у смежных тетраэдров общие. Различие в структуре алюмосиликатных скелетов цеолитов типа А и цеолитов типа X и Y заключается в разном пространственном расположении кубооктаэдров (см. рис. 2.3 и 2.4).

Из рис. 11.1 видно, что в большой полости цеолита NaA можно выделить повторяющийся сектор. Поэтому периодическое изменение потенциала адсорбционных сил при перемещении молекулы в каналах этого микропористого кристалла будет происходить не только от полости к полости, но и на более коротких расстояниях — от указанного на рис. 11.1 сектора к соседнему такому же сектору. Однако при перемещении молекулы по разным участкам внутри

такого сектора энергия ее взаимодействия с цеолитом может сильно изменяться. В целом же микропористый кристалл цеолита имеет физически однородную поверхность пор.

Как уже известно, цеолиты представляют собой молекулярные сита. В окна полостей цеолитов типа А могут проникнуть лишь

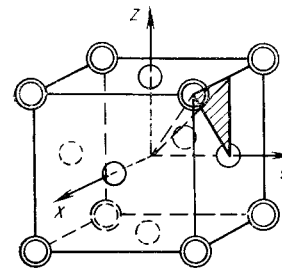


Рис. 11.1. Элементарная ячейка цеолита типа А (показан сектор с заштрихованным основанием, повторяющийся в большой полости цеолита NaA):

двойные кружки — 8 мест, занятых однозарядными катионами (около шестичленных кислородных колец кубооктаэдров, заштрихованных на рис. 2.3); простые кружки — 6 мест, на которых статистически распределены 4 однозарядных катиона (около восьмичленных кислородных колец — окон между полостями; эти окна на рис. 2.3 не заштрихованы)

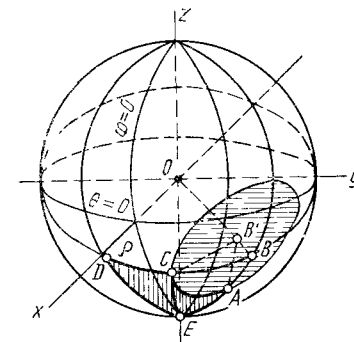


Рис. 11.2. Сфера, описанная вокруг центра O большой полости цеолита NaX:

заштрихованный круг с центром в точке B' соответствует одному из больших окон; область OB'AEDC — одна из 24 одинаковых фигур внутри большой полости, в которой проводилось интегрирование или суммирование

молекулы малых размеров. Поэтому для теоретического исследования более широкого круга молекул следует выбрать цеолиты с наибольшими размерами окон, а именно цеолиты типа X и Y — фожазиты. В объеме полости фожазитов также можно выбрать повторяющийся сектор. Рассмотрим схему большой полости, представленной в виде сферы (рис. 11.2). Поверхность этой сферы может быть разбита на 24 равные области, подобные указанной на рисунке фигуре ABCDE. Поскольку в полости цеолитов типа X и Y в четырех местах участки сферы срезаны плоскостями больших окон, точка B перемещается в точку B', расположенную на такой плоскости. Таким образом, вся поверхность большой полости может быть составлена из 24 фигур AB'CDE.

11.4. Выбор силовых центров в решетке цеолита

Рассмотрим сначала простейший случай адсорбции цеолитом одноатомных молекул благородных газов. Чтобы рассчитать потенциальную энергию межмолекулярного взаимодействия адсорбат — цеолит, надо выбрать силовые центры в решетке цеолита. Таких центров несколько: ионы алюминия и кремния, окружающие их по углам тетраэдров ионы кислорода (см. рис. 2.2, a) и, наконец,

катионы. Число однозарядных катионов в катионированных цеолитах, как было отмечено в лекции 2, равно числу ионов алюминия. Только в цеолите типа А отношение Si/Al равно 1, в цеолитах же типа X оно составляет от 1,1 до 1,5, а в цеолите Y достигает 2,5. Поэтому заряд ионов кислорода зависит от состава цеолита. Так как в формулу Кирквуда — Мюллера (9.39) для константы дисперсионного притяжения входят поляризуемости и диамагнитные восприимчивости взаимодействующих силовых центров, то надо принять во внимание зависимости поляризуемости $\alpha_{O-\delta}$ и диамагнитной восприимчивости $\chi_{O-\delta}$ от заряда иона кислорода $-\delta$. Величины $\alpha_{O-\delta}$ и $-\chi_{O-\delta}$ возрастают с увеличением заряда на атоме кислорода, поэтому надо знать химический состав цеолита, определяющий среднее значение δ . В дальнейшем будут рассмотрены результаты расчета для цеолита X с отношением Si/Al, равным 1,48, для которого имеются экспериментальные значения константы Генри для адсорбции различных молекул. В этом случае заряд на ионе кислорода составляет в среднем $-0,20$. Этот заряд определяет значения $\alpha_{O-\delta}$ и $\chi_{O-\delta}$.

В табл. 11.1 сопоставлены приведенные в литературе значения α^* и χ^* для всех ионов, образующих Na- и K-фожазиты. (Звездочки здесь и далее означают, что соответствующие величины относятся к силовым центрам адсорбента и адсорбата, взятых в отдельности).

Таблица 11.1. Значения радиусов r^* , поляризуемости α^* и диамагнитной восприимчивости χ^* ионов цеолита типа фожазит

Элемент решетки	r^* , нм	$\alpha^* \cdot 10^{24}$, см ³	$-\chi^* \cdot 10^6$, см ³ /моль
Na ⁺¹	0,098	0,30	5,60
K ⁺¹	0,133	1,11	14,00
Si	0,038	0,04	—
Al	0,057	0,067	—
O ^{-0,20} (X)	0,152	1,40	10,00
O ^{-0,15} (Y)	0,152	1,25	9,90

Поляризуемости ионов кремния и алюминия, окруженных ионами кислорода, много меньше поляризуемости этих ионов кислорода, а также катионов натрия и калия. Это позволяет принять упрощенную модель распределения силовых центров в решетке цеолита NaX. Ионы Si и Al можно непосредственно не учитывать. Далее можно принять, что заряды всех ионов кислорода одинаковы. Это допущение, более справедливое для цеолита NaA, в котором отношение Si/Al=1, распространяем также и на цеолиты X и Y. Средний заряд ионов кислорода и катионов определяется из условия электронейтральности решетки в целом в соответствии с составом

изучаемого цеолита. Поэтому всем ионам кислорода как в кремний-, так и в алюминийкислородных тетраэдрах в цеолите NaX с отношением Si/Al=1,48 можно приписать одинаковый заряд, равный $-0,20$.

Для цеолита NaY с еще большим отношением Si/Al такое допущение, вероятно, становится наиболее грубым, так как при большом отношении Si/Al между заряженными тетраэдрами AlO₄⁻¹ располагается не один, а несколько тетраэдров SiO₄. У средних тетраэдров SiO₄ заряд ионов кислорода может заметно отличаться от заряда ионов кислорода тетраэдров, ближайших к тетраэдрам AlO₄. Сведения о чередовании тетраэдров SiO₄ и AlO₄ можно получить методом ядерно-магнитного резонанса от ядер алюминия и кремния.

11.5. Модель распределения зарядов в цеолитах NaX, KX и NaY

Рассмотрим теперь расположение катионов Na⁺ в цеолите NaX по местам их возможной локализации, причем из таких мест выберем ради упрощения только места S_I, S_{II} и S_{III} (см. лекцию 2). Катионам Na⁺, расположенным у мест S_I и S_{II}, припишем заряд +1, а нелокализованным катионам Na⁺, расположенным у мест S_{III}, припишем средний заряд +0,5667, поскольку для выбранного состава цеолита NaX на 6 мест S_{III} в полости приходится в среднем лишь 3,4 катиона. На основе этой модели цеолита NaX получим далее модель цеолита KX (заменой всех катионов Na⁺ на K⁺) и модель цеолита NaY (соответствующим уменьшением среднего числа катионов Na⁺ на местах S_{III}). В связи с уменьшением числа катионов в решетке NaY для сохранения электронейтральности ионам кислорода в этом цеолите припишем заряд $-0,15$. Это лишь грубая оценка, так как при переходе от NaX к NaY, т. е. при уменьшении концентрации алюминий-кислородных тетраэдров в цеолите, возможно заметное локальное увеличение напряженности электростатического поля вблизи катионов из-за более неравномерного распределения зарядов ионов кислорода в кремний- и алюминийкислородных тетраэдрах. Кроме того, как уже было отмечено, отрицательный заряд на ионах кислорода, ближайших к катиону, возможно, увеличен, а на удаленных от катиона ионах кислорода соответственно уменьшен. Эти эффекты в рассматриваемой модели не учитываются из-за отсутствия надежных сведений о действительном распределении заряда в решетке цеолитов.

11.6. Потенциалы межмолекулярного взаимодействия в атом-ионном приближении с учетом индукционного электростатического протяжения

В лекции 9 отмечено, что результаты молекулярно-статистического расчета мало чувствительны к форме потенциальной функции. Поэтому в рамках атом-ионного приближения для расчета

потенциальной энергии межмолекулярного взаимодействия одноатомной молекулы А благородного газа с ионом вида I цеолита, $\Phi_{A...I}$, в разных точках большой полости цеолита ради экономии времени счета на ЭВМ можно использовать формулу Леннарда-Джонса (9.36). Однако в нее надо ввести дополнительный член, учитывающий энергию индукционного межмолекулярного притяжения молекулы А с электростатическим полем, создаваемым этим ионом цеолита:

$$\Phi_{A...I}^* = -C_{A,I}^* r^{-6} + B_{A,I}^* r^{-12} - (\alpha_A^*/2) \rho_I^{*2} r^{-4}, \quad (11.1)$$

где $C_{A,I}^*$ — константа дисперсионного притяжения; $B_{A,I}^*$ — константа отталкивания; α_A^* — поляризуемость атома А адсорбирующейся молекулы; ρ_I^* — заряд иона вида I цеолита; r — расстояние между центрами атома А и иона I. Как и при адсорбции на ГТС (см. лекцию 9), звездочки указывают на то, что соответствующие параметры атом-ионной потенциальной функции определены из свойств адсорбата и адсорбента (атома А молекулы и иона I цеолита), взятых в отдельности.

Параметр $B_{A,I}^*$ можно выразить через параметры $C_{A,I}^*$, α_A^* , ρ_I^* и равновесное расстояние r_0^* , используя, как и при адсорбции на ГТС, условие минимума потенциальной функции $(\partial\Phi^*/\partial r)_{r=r_0^*} = 0$. Величина r_0^* принималась равной сумме вандерваальсова радиуса r_A^* атома А и ионного радиуса r_I^* иона I (табл. 11.1). Таким образом, константы $B_{A,I}^*$ определяются из минимума потенциала $\Phi_{A...I}^*$ парного атом-ионного межмолекулярного взаимодействия иона решеткивида I, имеющего заряд ρ_I^* , и атома адсорбата А:

$$B_{A,I}^* = \frac{1}{2} r_0^{*6} \left(C_{A,I}^* + \frac{1}{3} \alpha_A^* \rho_I^{*2} r_0^{*2} \right). \quad (11.2)$$

Потенциальная энергия межмолекулярного взаимодействия одноатомной молекулы со всем цеолитом $\Phi_{A...Z}^*$ в соответствии с принятой схемой расчета может быть представлена уравнением:

$$\Phi_{A...Z}^* = - \sum_I C_{A,I}^* r^{-6} + \sum_I B_{A,I}^* r^{-12} - \frac{\alpha_A^*}{2} [\vec{E}(\vec{r})]^2, \quad (11.3)$$

где r — расстояние от центра атома А молекулы до центра иона вида I решетки цеолита; $\vec{E}(\vec{r})$ — создаваемая всеми ионами цеолита напряженность электростатического поля в точке большой полости цеолита на расстоянии r от ее центра.

Входящая в выражение для вклада индукционного межмолекулярного взаимодействия величина $[\vec{E}(\vec{r})]^2$ находится суммированием по вкладам всех ионов цеолита. Отметим, что вклад индукционного электростатического взаимодействия атома А молекулы со всеми ионами цеолита, равный $(\alpha_A^*/2) [\vec{E}(\vec{r})]^2$ в выражении (11.3), не является аддитивным по величинам соответствующего вклада $(\alpha_A^*/2) \rho_I^{*2} r^{-4}$ в выражении (11.1) для парного атом-ионного потенциала.

Константу $C_{A,I}^*$ можно рассчитать по какой-либо приближенной квантово-механической формуле, например, как в случае адсорбции на ГТС, по удобной для расчета формуле Кирквуда — Мюллера [см. уравнение (9.39)]:

$$C_{A,I}^* = -6mc^2 \alpha_A^* \alpha_I^* (\alpha_A^*/\chi_A^* + \alpha_I^*/\chi_I^*)^{-1}, \quad (11.4)$$

где α_A^* и α_I^* — поляризуемости атома А молекулы адсорбата и соответствующего иона I решетки цеолита; χ_A^* и χ_I^* — их диамагнитные восприимчивости; m — масса электрона; c — скорость света. При расчете констант $C_{A,I}^*$ и $B_{A,I}^*$ [см. уравнение (11.2)] были использованы параметры α^* , χ^* и r^* силовых центров решетки цеолита, приведенные в табл. 11.1.

В случае цеолитов из-за сложности их структуры [см. (2.2)] нельзя использовать приближение математически однородной поверхности, как это делалось для базисной грани графита. Поэтому потенциальная энергия межмолекулярного взаимодействия атома адсорбата (например, благородного газа) с цеолитом сильно зависит от направления радиуса-вектора от центра полости к ее стенкам (ребрам каркаса цеолита) или к окну. На рис. 11.3 представлены некоторые потенциальные кривые для межмолекулярного взаимодействия атома аргона с цеолитом NaX. Из рисунка видно, что глубины потенциальных ям для разных направлений изменяются более чем в два раза, причем наибольшие глубины потенциальной ямы получаются при направлении на места наибольшей плотности расположения ионов кислорода. Это необходимо учитывать при молекулярно-статистическом расчете константы Генри.

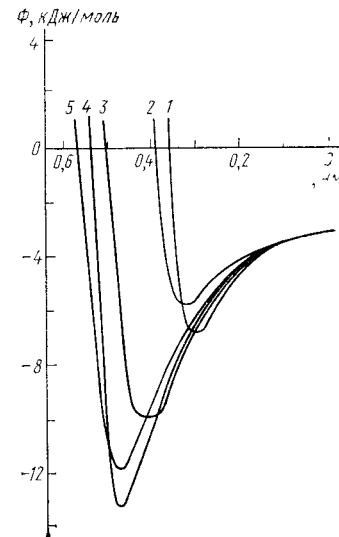


Рис. 11.3. Потенциальные кривые для системы Ar — цеолит NaX для разных направлений от центра большой полости: к катиону у S_{II} (1), к ионам кислорода, расположенным на стенках полости (3—5)

11.7. Молекулярно-статистическое выражение константы Генри для адсорбции цеолитами разных молекул

При отнесении адсорбции к 1 г цеолита молекулярно-статистическое выражение для константы Генри имеет вид:

$$K_{n,c,1} = D \int (e^{-\psi/(kT)} - 1) \sin \theta \, d\theta \, d\psi \, d\vec{r} \approx D \int e^{-\Phi/(kT)} \sin \theta \, d\theta \, d\psi \, d\vec{r}, \quad (11.5)$$

где Φ — потенциальная энергия межмолекулярного взаимодействия молекулы со всем цеолитом; θ, ψ, φ — эйлеровы углы главных осей эллипсоида инерции молекулы в неподвижной системе координат, связанной с кристаллом цеолита; \vec{r} — радиус-вектор центра масс молекулы, исходящий из центра полости. Коэффициент D зависит от симметрии молекулы и кристалла цеолита. Как было уже указано выше, повторяющаяся часть большой полости цеолитов типа X и Y, в которой проводится интегрирование, равна $1/24$ ее объема. Если B — число больших полостей в 1 г цеолита, то D составляет $24B/8\pi^2$, $24B/4\pi$ и $24B$ соответственно для объемных, линейных и одноатомных молекул [сравните с уравнениями (9.22) — (9.24) для адсорбции на плоской поверхности ГТС].

Для сокращения времени счета на ЭВМ можно использовать упрощение, при котором интегрирование по объему повторяющегося сектора полости цеолита заменяется суммированием по достаточно большому числу элементарных объемов. Рассматриваемая область интегрирования с центром, помещенным в центр большой полости, разделяется на малые ячейки, образованные в полярных координатах пересечениями плоскостей $\varphi = \text{const}$, $\theta = \text{const}$ с шаровыми поверхностями $\rho = \text{const}$ (см. рис. 11.2); здесь даны обычные обозначения ρ, θ и φ для полярных координат [в уравнении (11.5) θ и φ обозначают эйлеровы углы]. На поверхности $AB'CDE$ с определенным шагом по углам θ и φ в сферических координатах задавались точки, определяющие направление движения молекул от центра полости по соответствующим радиусам ρ . Число таких ячеек в области интегрирования составляло более 3000. В центрах каждой ячейки значения потенциальной энергии равны $\Phi_{A...z}$. Полученные значения $\Phi_{A...z}$ сохраняются в памяти ЭВМ. Если центр атома при разных ориентациях молекулы (см. ниже) попадает в какую-либо из выделенных ячеек, то ему присваивается соответствующее этой ячейке значение потенциала. При приближении к стенке полости на расстояния, при которых энергия отталкивания превышает энергию притяжения, вычисления на заданном направлении прекращаются. На примере адсорбции аргона было показано, что это приближение не ведет к заметным погрешностям по сравнению с интегрированием.

11.8. Введение в параметры атом-ионного потенциала эмпирической поправки на основе сопоставления теоретически рассчитанных и полученных из эксперимента значений константы Генри

Значения параметра $C_{A,I}^*$ для парных межмолекулярных взаимодействий $A...I$ одноатомной молекулы A благородного газа с ионами I цеолита, оцененные на основании свойств адсорбата и адсорбента, взятых в отдельности, являются приближенными. Полученные отсюда описанным молекулярно-статистическим расчетом значения константы Генри $K_{n^s,c,1}^*$ тоже приближенны. Поэтому

му, как и в случае адсорбции на ГТС (см. лекцию 9), для получения значения параметра $C_{A,I}$ атом-ионного потенциала, удовлетворяющего опытным значениям $K_{n^s,c,1}^*$, в теоретически рассчитанные по формуле (11.4) значения $C_{A,I}^*$ и α_A^* , входящие в уравнение (11.2), вносится соответствующая поправка:

$$C_{A,I} = \beta C_{A,I}^* \quad (11.6)$$

Другой способ уточнения параметров атом-ионного потенциала состоит во внесении поправки в значение r_0^* , также входящее в уравнение (11.2). В рамках полуэмпирической теории межмолекулярных взаимодействий при адсорбции цеолитом благородного газа поправку β можно условно приписать соответствующим эффективным значениям поляризуемости атома A благородного газа, т. е. можно принять, что

$$\alpha_A = \beta \alpha_A^* \quad (11.7)$$

где α_A^* — значение поляризуемости, использованное для теоретической оценки константы $C_{A,I}^*$; α_A — значение поляризуемости, при котором расчет термодинамических характеристик адсорбции удовлетворяет экспериментальным данным. Так как из уравнения (11.2) следует, что константа отталкивания $B_{A,I}^*$ выражается через $C_{A,I}^*$ и α_A^* , то при справедливости выражения (11.7) можно записать:

$$B_{A,I} = \beta B_{A,I}^* \quad (11.8)$$

Таким образом, в соответствии с уравнениями (11.1) — (11.3)

$$\beta = \alpha_A / \alpha_A^* = C_{A,I} / C_{A,I}^* = B_{A,I} / B_{A,I}^* = \varphi_{A...1} / \varphi_{A...1}^* = \Phi_{A...z} / \Phi_{A...z}^* \quad (11.9)$$

где $\Phi_{A...z}$ — потенциальная функция межмолекулярного взаимодействия молекулы благородного газа с цеолитом, удовлетворяющая опытным адсорбционным данным; $\Phi_{A...z}^*$ — потенциальная функция, рассчитанная теоретически по параметрам $C_{A,I}^*$, $B_{A,I}$ и α_A^* уравнения (11.2).

11.9. Расчет константы Генри для адсорбции цеолитами благородных газов

Коэффициент β определялся прежде всего для адсорбции Ar , Kr и Xe цеолитом NaX . Сопоставление констант Генри $K_{n^s,c,1}^*$ рассчитанных по уравнению (11.5) с использованием известных для этих молекул значений параметров r^* , α^* и χ^* , взятых из табл. 11.1, со значениями $K_{n^s,c,1}$, определенными экспериментально, позволило найти величины β для этих систем. Это показано на рис. 11.4, где сопоставлены зависимости от $1/T$ теоретически вычисленных значений $K_{n^s,c,1}^*$ с удовлетворяющими опытным адсорбционным данным значениями $K_{n^s,c,1}$ полученными после введения поправки β в параметры α_A^* , $C_{A,I}^*$ и $B_{A,I}^*$ атом-ионного потенциала (11.1).

Значения β для адсорбции Ag, Kг и Хе цеолитом NaX близки между собой и составляют в среднем 0,93.

Значения β должны зависеть от природы и электронной конфигурации атомов, образующих молекулы адсорбата, и от структуры и состава цеолита. Однако в случае цеолита с одной и той же структурой и составом (т. е. при одинаковом отношении Si/Al) замена одного щелочного катиона другим при переходе, например, от цеолита NaX к цеолиту KX не приводит, по-видимому, к сильному изменению электростатического поля в доступных для адсорбции частях большой полости цеолита. Поэтому при отсутствии надеж-

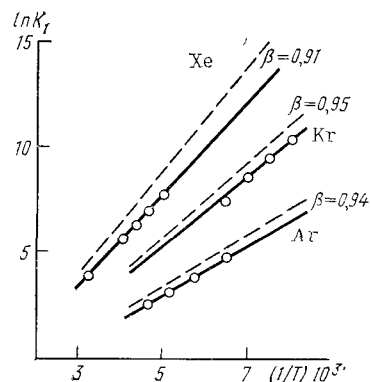


Рис. 11.4. Рассчитанные (линии) и экспериментальные (точки) значения константы Генри $K_{n^s, c, 1}$ ($\text{см}^3/\text{г}$) при разных температурах для адсорбции благородных газов цеолитом NaX:

пунктирные линии — теоретический расчет из свойств адсорбата и адсорбента, взятых в отдельности (табл. 11.1) сплошные линии — полуэмпирический расчет при значениях β , указанных у кривых

ных экспериментальных данных для более точного определения β в случае адсорбции Ag, Kг и Хе цеолитом KX можно использовать значение $\beta=0,93$ и значения r_{k^+} , α_{k^+} и χ_{k^+} , взятые из табл. 11.1

Расчет $K_{n^s, c, 1}$ с использованием найденных так параметров атом-ионного (катионного) потенциала дает близкие к имеющимся экспериментальным значениям результаты для цеолита KX с тем же отношением Si/Al. При изменении этого отношения, например при переходе от адсорбции благородных газов цеолитом NaX к адсорбции цеолитом NaY, коэффициент β изменяется.

Таким образом, использованный полуэмпирический метод расчета чувствителен не только к изменению природы катиона (к переходу от Na^+ и K^+), но и к изменению концентрации катионов в решетке цеолита. В лекции 2 было показано, что изменение концентрации катионов замство влияет на адсорбцию даже неполярных молекул.

11.10. Расчет константы Генри для адсорбции цеолитом алканов и цикланов

В случае адсорбции многоатомных молекул потенциальную функцию $\Phi_A z$ для межмолекулярного взаимодействия атома со

всем цеолитом надо просуммировать по всем атомам A молекулы:

$$\Phi = \sum_A \Phi_A z \quad (11.10)$$

Можно ожидать, что для атомов C конфигурации sp^3 в алканах и слабо напряженных цикланах, как и для атомов H в этих углеводородах, сохраняется постоянное значение β . В качестве опорной молекулы выберем, как и при адсорбции на ГТС, молекулу этана. На рис. 11.5, a сопоставлены результаты теоретического расчета значений $K_{n^s, c, 1}$ для адсорбции этана цеолитом NaX указанного в

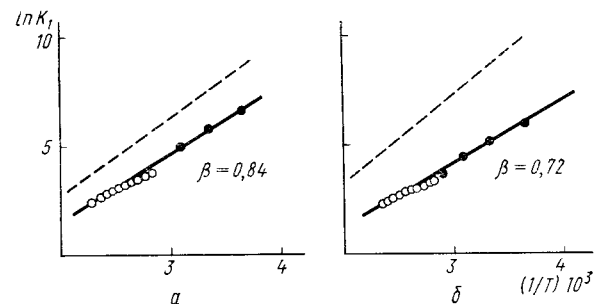


Рис. 11.5. Рассчитанные (линии) и экспериментальные (точки) значения константы Генри $K_{n^s, c, 1}$ ($\text{см}^3/\text{г}$) при разных температурах для адсорбции этана цеолитами NaX (a) и NaY (б):

пунктирные линии — теоретический расчет с использованием параметров атом-ионных потенциальных функций для адсорбата и адсорбента, взятых в отдельности, сплошные линии — полуэмпирический расчет при указанных на рисунке значениях β

табл. 11.1 состава с экспериментальными значениями $K_{n^s, c, 1}$. В теоретическом расчете использовались параметры атом-ионного потенциала, полученные из характеристик атомов молекулы этана и ионов цеолита, взятых в отдельности. Совпадение рассчитанных значений с экспериментальными получается при введении в эти параметры поправочного коэффициента $\beta=0,84$.

В случае адсорбции этана цеолитом NaY (рис. 11.5, б) значение β заметно меньше, чем при адсорбции этана цеолитом NaX, и составляет около 0,72. Поправочный множитель β отражает изменение концентрации алюминий-кислородных тетраэдров и вызываемое этим изменение распределения отрицательного заряда по ионам кислорода в алюминий-кислородных и разделяющих их кремний-кислородных тетраэдрах (см. рис. 2.2, a).

Проверим теперь возможность переноса найденного значения $\beta=0,84$ на расчеты $K_{n^s, c, 1}$ для адсорбции других алканов и цикланов цеолитом NaX того же состава. Рис. 11.6 показывает, что для метана и пропана расхождение результатов расчета (линии) с экспериментальными результатами (точки) не превышает погрешно-

стей измерения и расчета $K_{n^s, c, 1}$ (здесь очень нужны более точные измерения). То же наблюдается и для *n*-бутана и *n*-пентана.

Из рис. 11.7 видно, что для ненапряженных цикланов — циклопентана и циклогексана — расчет с $\beta=0,84$ дает удовлетворительное согласие с опытом. Однако для циклопропана при этом экспериментальные значения $K_{n^s, c, 1}$ резко превышают вычисленные с использованием потенциалов $\Phi_{C(sp^3)}$. Это связано с особенностями

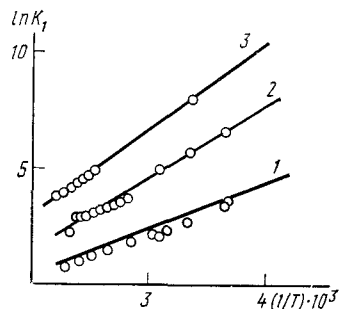


Рис. 11.6. Рассчитанные полуэмпирическим методом с использованием поправочного множителя $\beta=0,84$ (линии) и экспериментальные (точки) значения константы Генри $K_{n^s, c, 1}$ ($\text{см}^3/\text{г}$) при разных температурах для адсорбции метана (1), этана (2) и пропана (3) цеолитом NaX

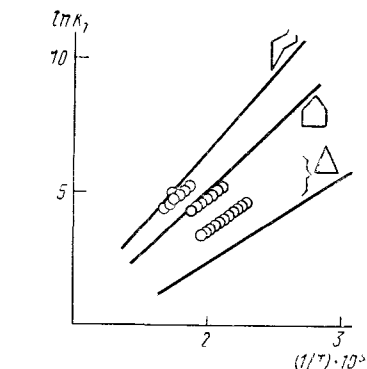


Рис. 11.7. Рассчитанные с использованием $\beta=0,84$ (линии) и экспериментальные (точки) значения константы Генри $K_{n^s, c, 1}$ ($\text{см}^3/\text{г}$) для адсорбции цеолитом NaX циклопропана, циклопентана и циклогексана

распределения электронной плотности в сильно напряженной молекуле циклопропана. Поэтому адсорбция циклопропана будет рассмотрена после расчета для адсорбции полярных молекул.

11.11. Расчет потенциальной энергии межмолекулярного взаимодействия с цеолитом неорганических полярных молекул

В случае адсорбции цеолитом полярных неорганических молекул O_2 , N_2 , CO , CO_2 и NH_3 , состоящих из нескольких атомов и имеющих электрический дипольный и (или) квадрупольный моменты, расчет вкладов энергии дисперсионного и индукционного притяжения и энергии отталкивания в общую потенциальную энергию Φ также можно провести в атом-ионном приближении. Однако кроме этого здесь надо учесть вклады в энергию межмолекулярного взаимодействия электростатического ориентационного взаимодействия электрических моментов молекулы с ионами решетки цеолита. Таким образом, в этом приближении потенциальная энергия Φ равна:

$$\Phi = \sum_A \Phi_{A \dots Z} + \Phi_p + \Phi_Q, \quad (11.11)$$

где $\Phi_{A \dots Z}$ — соответствующая сумма атом-ионных потенциалов, т. е. вклад дисперсионного, электростатического индукционного и отталкивательного межмолекулярного взаимодействия с цеолитом каждого атома А молекулы; Φ_p и Φ_Q — соответствующие вклады электростатического ориентационного взаимодействия электрических дипольного и квадрупольного моментов всей полярной молекулы с ионами решетки цеолита.

Для полярных молекул вычисление дополнительного вклада электрической энергии в виде суммы парных взаимодействий зарядов на атомных ионах является наиболее простым и естественным приближением в рамках метода атом-атомных потенциалов. Однако заряды на атомах молекулы зависят от атомного окружения и типа связей в молекуле, в состав которой входит данный атом. Поэтому выбрать значения зарядов для каждого атома данной молекулы затруднительно. Здесь необходимо привлечение квантово-химических расчетов. Эти расчеты должны дать такие значения зарядов на атомах, которые бы воспроизводили определенные экспериментально электрические дипольные и квадрупольные моменты молекул.

В случае относительно низких энергий электростатического ориентационного межмолекулярного взаимодействия и известной величины и локализации электрического момента в молекуле можно рассчитать вклад электростатической ориентационной энергии в общую энергию межмолекулярного взаимодействия как дополнительное взаимодействие эффективного точечного диполя и (или) квадруполья молекулы с электростатическим полем $\vec{E}(\vec{r})$, создаваемым всеми ионами решетки цеолита. Для рассмотренной модели цеолита как системы точечных зарядов ионов ρ_i (ионов Na^+ и O^{2-}) потенциальная энергия электростатического взаимодействия с точечным диполем p полярной молекулы

$$\Phi_p = - \sum_i \rho_i p (\cos \theta) r^{-2}, \quad (11.12)$$

а с точечным квадруполем Q полярной молекулы

$$\Phi_Q = - \frac{1}{4} \sum_i \rho_i Q (3 \cos^2 \theta - 1) r^{-3}, \quad (11.13)$$

где ρ_i — заряд иона i решетки; θ — угол между радиусом-вектором, соединяющим центр масс молекулы с ионом i решетки цеолита, и вектором, определяющим ориентацию соответствующего момента молекулы в большой полости цеолита; r — расстояние между соответствующим моментом молекулы и ионом решетки цеолита i . В рассматриваемом случае p и Q характеризуются каждый одним числом как «точечные» электрические дипольный и квадрупольный моменты.

Таким образом, в общую потенциальную энергию Φ межмолекулярного взаимодействия полярных молекул с цеолитом такое электростатическое взаимодействие точечного диполя или квадру-

поля молекулы с катионами Na^+ дает вклад притяжения, а соответствующее взаимодействие с анионами решетки цеолита O^- дает вклад отталкивания, причем суммарный вклад притяжения преобладает. Это притяжение должно вызвать соответствующее увеличение общей энергии отталкивания. Однако его трудно учесть в рамках атом-ионного приближения, описывающего основной (для адсорбции большинства молекул) вклад в энергию отталкивания. В рассматриваемых ниже случаях, за исключением адсорбции цеолитом NaX сильно полярных молекул NH_3 , вклад ориентационного эффекта притяжения по своему значению не является определяющим. Поэтому соответствующим еще меньшим по значению изменением общей энергии отталкивания можно или пренебречь, или учесть его косвенно: принять, что оно компенсирует поправку β для вкладов дисперсионного и электростатического индукционного притяжения в общую энергию межмолекулярного взаимодействия молекулы адсорбата с цеолитом. Поправка β , как было показано для случая адсорбции полярных молекул [см. уравнение (11.9)], уменьшает преобладающие в атом-ионном потенциале $\Phi_{A...1}$ вклады притяжения, что формально эквивалентно соответствующему увеличению отталкивания. Поэтому в дальнейшем при расчете Φ для адсорбции полярных молекул цеолитом в $\Phi_{A...}$ поправка β не вводится.

11.12. Расчет константы Генри для адсорбции цеолитом NaX неорганических полярных газов

Для расчета потенциальной энергии адсорбции полярных молекул O_2 , N_2 , CO , CO_2 и NH_3 цеолитом NaX использовалась рассмотренная модель цеолита. Для каждой из полярных молекул принималась модель, состоящая из отдельных атомов и общего точечного электрического квадрупольного момента (в случае адсорбции O_2 , N_2 , CO , CO_2) или точечных электрических квадрупольного и дипольного моментов (в случае адсорбции NH_3), помещенных в центре масс молекулы. При этом отдельным атомам этих молекул приписывались эффективные значения среднестатистического вандерваальсова радиуса r^* , поляризуемости α^* и диамагнитной восприимчивости χ^* .

На рис. 11.8 вычисленные при этих приближениях зависимости $\ln K_{n^s, c, 1}$ от $1/T$ для адсорбции O_2 , N_2 , CO , CO_2 и NH_3 цеолитом NaX сопоставлены с экспериментальными данными. Для сравнения на этом рисунке показаны соответствующие результаты для адсорбции Ar , взятые из рис. 11.4. Из рисунка видно, что результаты расчета близки к экспериментальным данным. Следует, однако, отметить, что вычисленные значения сильно зависят от выбора молекулярных параметров, которые приходится подбирать (в физически разумных пределах) из литературных данных.

Для молекул O_2 с незначительным квадрупольным моментом вклад электростатического ориентационного взаимодействия квад-

руполь молекулы с ионами цеолита (Φ_Q) в точке самого глубокого минимума потенциальной энергии составляет менее 10% от общей потенциальной энергии межмолекулярного взаимодействия с цеолитом. Для молекул N_2 и CO этот вклад составляет около 20—25%, а для CO_2 уже около 50%. Для молекулы NH_3 значение Φ_p составляет около 50% от общей потенциальной энергии адсорбции, а значение Φ_Q около 7%. Таким образом, в последнем случае главный вклад в общую потенциальную энергию межмолекулярного взаимодействия с цеолитом вносит электростатическое ориентационное взаимодействие, причем среди составляющих этого взаимодействия особенно важно взаимодействие электрического жесткого диполя молекулы с катионами цеолита. Однако, как уже отмечалось, вычисление Φ_p и Φ_Q по формулам (11.12) и (11.13) в электростатическом приближении не точно учитывает вклад отталкивания в общую потенциальную энергию адсорбции полярных молекул. Поэтому при наличии сильных ориентационных взаимодействий такой расчет дает лишь приблизительную оценку.

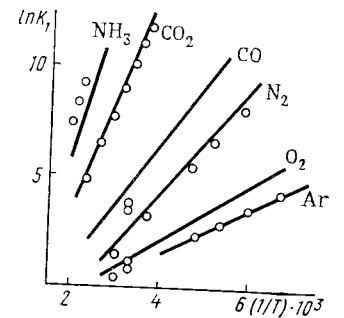


Рис. 11.8. Рассчитанные (линии) и экспериментальные (точки) значения константы Генри $K_{n^s, c, 1}$ ($\text{см}^3/\text{г}$) при разных температурах для адсорбции ряда неорганических молекул цеолитом NaX

В действительности квадрупольный момент является тензором, а электрический момент диполя — вектором. Их взаимодействие с цеолитом надо рассчитывать с учетом соответствующих компонент и локального градиента напряженности электростатического поля в полости цеолита или представить общий квадрупольный (дипольный) момент как систему зарядов, распределенных на атомах или связях молекулы, и включить их взаимодействие с ионами решетки цеолита в атом-ионную потенциальную функцию. Последний путь является, вероятно, более правильным, однако он связан с трудностью решения задачи о распределении зарядов по атомам молекулы, которое, в свою очередь, может зависеть от напряженности поля в полости цеолита. Сделанные для CO_2 расчеты на основе квантово-химических определений зарядов на атомах дали удовлетворительные результаты.

11.13. Расчет константы Генри для адсорбции цеолитом NaX этилена и бензола

Применение атом-ионного приближения в случае адсорбции полярных молекул этилена и бензола цеолитом NaX потребовало бы знания зарядов на всех атомах молекулы. Так как надежных данных здесь нет, в расчетах были учтены вклады ориентационных электростатических межмолекулярных взаимодействий этих молекул с ионами цеолита в описанном квадруполь-ионном приближе-

нии. В расчете $\Phi_A^* \dots z$ для адсорбции этилена и бензола были учтены поляризуемости и диамагнитные восприимчивости входящих в эти молекулы атомов углерода. Квадрупольные моменты Q в таких моделях помещались в центр двойной связи этилена и в центр бензольного кольца. Значения Φ вычислялись по уравнению (11.11) при $\Phi_p=0$.

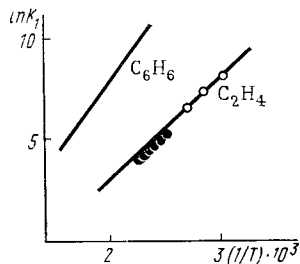


Рис. 11.9. Рассчитанные (линии) и экспериментальные (точки) значения константы Генри $K_{n^s, c, 1}$ при разных температурах для адсорбции этилена и бензола цеолитом NaX

На рис. 11.9 показаны рассчитанные значения $K_{n^s, c, 1}$. Для этилена они согласуются с измеренными (точки). Для бензола на цеолите NaX близкого состава можно найти только начальную теплоту адсорбции $\bar{q}_1 \approx 70$ кДж/моль. Расчет для цеолита NaX состава, отвечающего отношению $Si/Al=1,48$, дал 67 кДж/моль. Таким образом, использованное приближение точечных квадрупольных моментов для этих молекул является, по-видимому, удовлетворительным.

11.14. Хроматоскопическая оценка квадрупольного момента молекулы циклопропана

При обсуждении рис. 11.7 было отмечено, что расчет $K_{n^s, c, 1}$ для адсорбции циклопропана на основе исправленного с использованием экспериментальных данных по адсорбции этана потенциала $\Phi_{C(sp^3)} \dots z$ дал резко заниженные результаты. По-видимому, это объясняется тем, что из-за очень сильного напряжения цикла электронная конфигурация атомов углерода в молекуле циклопропана близка к sp^2 . Действительно, даже для адсорбции циклопропана на ГТС расчет K_1 с помощью атом-атомного потенциала $\varphi_{C(sp^3)} \dots c$ (ГТС) дал немного заниженные результаты (см. рис. 9.5), в то время как расчет с помощью потенциала $\varphi_{C(sp^2)} \dots c$ (ГТС) дал значения K_1 , практически совпадающие с газохроматографическими измерениями. При такой конфигурации атомов углерода и связей в цикле молекула циклопропана должна обладать постоянными электрическими моментами. Если эти моменты аппроксимировать суммарным точечным квадрупольным моментом, локализованным в центре циклопропанового кольца, то для Φ можно воспользоваться уравнением (11.11) при $\Phi_p=0$. Далее можно поставить рассмотренную в лекции 10 обратную задачу, а именно — найти параметр молекулы, в данном случае ее квадрупольный момент Q , при котором расчет даст совпадающие с экспериментальными значения константы Генри. Для этого в выражении (11.13) для вклада Φ_Q , входящего в уравнение (11.11), надо произвести подбор такого значения квадрупольного момента Q молекулы циклопропана, при котором молекулярно-статистический расчет по уравнению (11.5) с использова-

нием выражения (11.11) для Φ даст совпадающие с экспериментом значения $K_{n^s, c, 1}$. При этом получается $Q \approx 13 \cdot 10^{-40}$ Кл·м², что несколько превышает квадрупольный момент молекулы этилена.

11.15. Молекулярно-статистический расчет термодинамических характеристик адсорбции силикалитом

Структура и адсорбционные свойства кристаллического микропористого диоксида кремния — силикалита — описаны в лекции 3. Молекулярно-статистический расчет константы Генри для силикалита производился, как и для цеолитов, по уравнению (11.5) с заменой интегрирования суммированием. В расчете Φ учитывались со стороны силикалита только атомы кислорода кремний-кислородных тетраэдров, входящих в пятичленные циклы, образующие скелет этого адсорбента. Таким образом, принималась одноатомная, хотя геометрически и весьма сложная, модель силикалита. Атомам кислорода решетки приписывались значения поляризуемости и ван-дерваальсова радиуса, при которых достигалась близость вычисленных значений K_1 для адсорбции Ar, O₂ и N₂, молекулы которых обладают близкой поляризуемостью. Из-за низкой симметрии решетки силикалита рассматривалась 1/4 его кристаллографической ячейки, которая разбивалась сеткой с расстоянием между узлами в 0,05 нм. Узость каналов приводит к тому, что потенциальная энергия адсорбции мало изменяется по их сечению. Все молекулы, находящиеся в каналах силикалита, считались жесткими и имеющими наиболее вытянутую конформацию.

Из рис. 11.10 видно, что $q_{st, 1}$ почти линейно возрастает с увеличением средней поляризуемости молекулы адсорбата. Рассчитанные $q_{st, 1}$ для углеводородов согласуются с полученными из калориметрических измерений и выше соответствующих значений для цеолита NaX, что также согласуется с измерениями и объясняется узостью каналов силикалита, усиливающей дисперсионное взаимодействие молекул с его скелетом.

Теоретическое исследование адсорбции силикалитом необходимо для создания молекулярной теории адсорбции на аморфных формах кремнезема. Эта теория должна основываться, во-первых, на найденных с помощью адсорбции силикалитом атом-атомных потенциалах $\Phi_{A(молекулы)} \dots O(SiO_2)$, во-вторых, на модельных кривых распределения кремний-кислородных тетраэдров по скелету кремне-

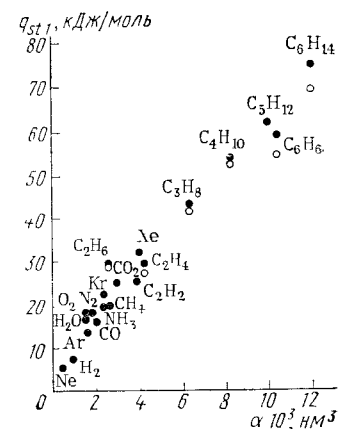


Рис. 11.10. Рассчитанные (черные точки) и определенные экспериментально (белые точки) значения изостерических теплот адсорбции $q_{st, 1}$ ряда адсорбатов силикалитом (по оси абсцисс отложена средняя поляризуемость молекул)

зема, определяемых независимыми физическими методами (т. е. на учете неоднородности аморфного кремнезема), и, в-третьих, на учете вклада водородных связей в потенциальную энергию адсорбции, найденного с помощью исследования ИК-спектров и калориметрических измерений теплот адсорбции (см. лекцию 3).

ЛЕКЦИЯ 12. МАЛЫЕ И СРЕДНИЕ ЗАПОЛНЕНИЯ ПОВЕРХНОСТИ И МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АДсорБАТ — АДсорБАТ

Межмолекулярные взаимодействия адсорбат — адсорбат на однородной поверхности адсорбента. Уравнения двухмерного состояния в форме вириального разложения. Молекулярно-статистическое выражение для второго вириального коэффициента. Уравнения изотермы адсорбции в форме вириального разложения и их применение для описания экспериментальных изотерм и теплот адсорбции на графитированной саже и цеолитах. Модель двухмерного вандерваальсова газа и описание на ее основе изотермы адсорбции и зависимости теплоты адсорбции от заполнения поверхности.

Рекомендуемая литература: [1, 3, 49, 50, 70—72].

12.1. Проявление межмолекулярных взаимодействий адсорбат — адсорбат на однородной поверхности неспецифического адсорбента при адсорбции молекул разной природы

В лекциях 9—11 была дана количественная интерпретация на основе молекулярно-статистической теории адсорбции и полуэмпирической теории межмолекулярных взаимодействий адсорбат — адсорбент термодинамических характеристик адсорбции при нулевом заполнении поверхности. Перейдем теперь к большим заполнениям поверхности, при которых проявляются также и межмолекулярные взаимодействия адсорбат — адсорбат, т. е. к интерпретации изотермы адсорбции и состояния адсорбированного вещества при малых и средних заполнениях, ограничиваясь адсорбцией на однородной поверхности инертного адсорбента. Адсорбция различных адсорбатов даже на однородной плоской поверхности графитированной термической сажи (см. лекции 1, 7—10) зависит от природы адсорбата и адсорбента, характера межмолекулярных взаимодействий адсорбат — адсорбент и адсорбат — адсорбат. На рис. 12.1 сопоставлены зависимости дифференциальной теплоты адсорбции \bar{q} от адсорбции Γ , а на рис. 12.2 — соответствующие изотермы адсорбции паров воды, этанола, бензола и *n*-пентана на поверхности ГТС при комнатной температуре (см. также рис. 1.4, 1.5, 7.4, 7.6, 8.8, 8.9). Межмолекулярное взаимодействие с ГТС неспецифическое, поэтому способность молекул воды, этанола и бензола к специфическим межмолекулярным взаимодействиям, в частности к образованию водородных связей, при взаимодействии с ГТС не реализуется.

Для воды начальная теплота адсорбции на ГТС \bar{q}_1 много меньше теплоты конденсации L . Поэтому сами значения Γ очень малы и медленно растут с увеличением концентрации воды в объемной

газовой фазе (давления ее пара), а теплота адсорбции пара воды увеличивается во всем интервале измеренных Γ , оставаясь меньше L . Слабые неспецифические межмолекулярные взаимодействия воды с ГТС не могут удерживать эти молекулы на такой поверхности, поэтому водородные связи между способными к ассоциации молекулами воды при малых p/p_0 образуются лишь в незначительной степени. Даже при сравнительно высоких p/p_0 значения Γ невелики. Изотерма адсорбции воды во всем изученном интервале p/p_0 обращена выпуклостью к оси p/p_0 .

В случае этанола значительно более сильное взаимодействие с ГТС обеспечивается наличием в молекуле гидрофобной части — ее этильной группы. Это стабилизирует молекулы C_2H_5OH на поверхности ГТС и обеспечивает их ассоциацию за счет водородных связей, возникающих между адсорбированными молекулами. В результате этого низкая теплота адсорбции изолированных молекул спирта при малых заполнениях поверхности ГТС быстро растет и уже при сравнительно небольших Γ достигает значений, равных и даже больших L , после чего медленно приближается к L . Соответственно изотерма адсорбции пара этанола на ГТС быстро поднимается, проходит точку перегиба, после чего рост Γ с ростом p/p_0 замедляется. Таким образом, в этом случае проявляются два важных фактора: стабилизирующее действие неспецифических меж-

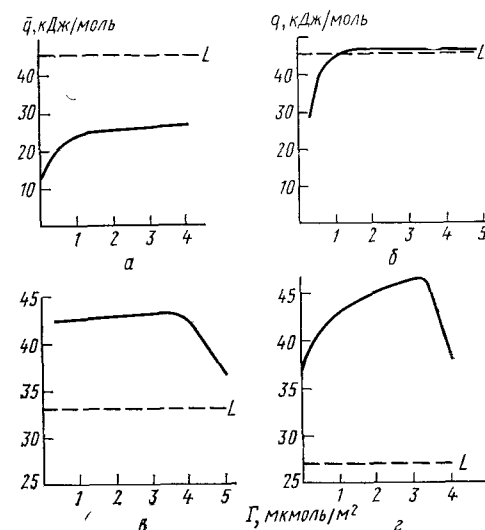


Рис. 12.1. Зависимость дифференциальной теплоты адсорбции \bar{q} паров воды (а), этанола (б), бензола (в) и *n*-пентана (г) от адсорбции Γ на ГТС при 300 К (L — теплоты конденсации соответствующего адсорбата)

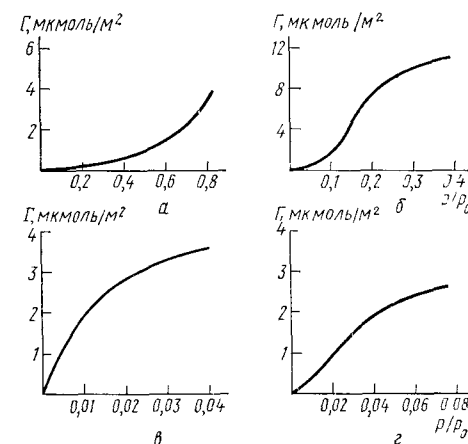


Рис. 12.2. Изотермы адсорбции паров воды (а), этанола (б), бензола (в) и *n*-пентана (г) на ГТС при 300 К

молекулярных взаимодействий с ГТС углеводородной части молекулы и сильное межмолекулярное взаимодействие адсорбат — адсорбат с образованием водородных связей.

При адсорбции на ГТС насыщенного углеводорода *n*-пентана проявляются сильные неспецифические межмолекулярные взаимодействия адсорбат — адсорбент (см. лекцию 9). В соответствии с этим начальная теплота адсорбции \bar{q}_1 значительно превышает *L* (см. рис. 8.9). Далее, как и при адсорбции на ГТС этана, \bar{q} заметно увеличивается с ростом Γ из-за довольно сильных, хотя и неспецифических, межмолекулярных взаимодействий адсорбат — адсорбат. Вблизи завершения образования плотного монослоя из молекул *n*-пентана, ориентированных в основном вдоль поверхности ГТС, \bar{q} резко уменьшается и с дальнейшим ростом адсорбции приближается к *L*. Соответственно и изотерма адсорбции *n*-пентана на ГТС вначале, вследствие достаточно сильного притяжения адсорбат — адсорбат, обращена выпуклостью к оси p/p_0 , а затем проходит точку перегиба и обращается к оси p/p_0 вогнутостью, так же, как и в случае адсорбции на ГТС другого насыщенного углеводорода — этана (при 173 К, см. рис. 8.1).

По-другому ведут себя молекулы бензола на поверхности ГТС (см. рис. 7.4, 7.7, 8.5). Здесь проявляются сильные неспецифические взаимодействия адсорбат — адсорбент, в результате чего уже при самых малых заполнениях теплота адсорбции бензола на ГТС $\bar{q} > L$. Межмолекулярные же взаимодействия адсорбат — адсорбат между плоско ориентированными молекулами бензола незначительны (дисперсионное притяжение частично компенсировано электростатическим отталкиванием). Поэтому теплота адсорбции бензола с ростом Γ увеличивается лишь незначительно почти вплоть до заполнения всей поверхности ГТС плоскими молекулами бензола, а с дальнейшим ростом Γ при переходе к полимолекулярной адсорбции \bar{q} резко падает, приближаясь к *L*. Соответственно изотерма адсорбции бензола на ГТС в области заполнения первого слоя точки перегиба не имеет и обращена к оси p/p_0 вогнутостью, подобно изотерме Лэнгмюра, полученной на основе модели, не учитывающей взаимодействия адсорбат — адсорбат. В отличие от модели Лэнгмюра адсорбция бензола на ГТС при комнатной температуре остается нелокализованной.

Как уже было показано в лекции 7, фундаментальное уравнение Гиббса (7.44) или (7.47) позволяет найти уравнение состояния адсорбированного вещества $\pi = f(\Gamma)$ из изотермы адсорбции и, наоборот, найти уравнение изотермы адсорбции из уравнения состояния. Рассмотрим нахождение изотермы адсорбции и других термодинамических характеристик адсорбционной системы газ — инертный адсорбент на основании молекулярных моделей уравнения состояния адсорбированного вещества.

Модели идеального состояния адсорбированного вещества соответствует уравнение состояния (7.62), выражающее отсутствие межмолекулярных взаимодействий адсорбат — адсорбат. В этом случае $d\mu = kT d \ln \Gamma$. Подстановка этого выражения в адсорбционную

формулу Гиббса (7.57) при $d\mu = kT d \ln c$ дает $d \ln \Gamma = d \ln c$. После интегрирования получаем уравнение изотермы адсорбции Генри $\Gamma = K_1 \cdot c$ [см. уравнение (7.15)].

12.2. Уравнение двухмерного состояния в форме вириального разложения и молекулярно-статистическое выражение второго вириального коэффициента

Ограничиваясь случаем нелокализованной адсорбции на математически однородной поверхности (при этом молекулы не встречаются барьеров при перемещении вдоль поверхности), рассмотрим некоторые модели двухмерного состояния адсорбированного вещества. В этих моделях принимается, что все адсорбированное количество (Γ) расположено в одном первом мономолекулярном слое (монослое). Поверхностное давление π' этого слоя при таком допущении равно общему поверхностному давлению π (см. лекцию 7).

При небольших Γ уравнение состояния монослоя на математически однородной поверхности инертного адсорбента можно представить в виде вириального разложения π' по степеням Γ :

$$\pi' = kT (\Gamma + B_2 \Gamma^2 + B_3 \Gamma^3 + \dots). \quad (12.1)$$

Константы B_2, B_3, \dots называются вторым, третьим и т. д. вириальными коэффициентами уравнения двухмерного состояния. Член $B_2 \Gamma^2$ характеризует межмолекулярное взаимодействие пары адсорбированных молекул друг с другом; член $B_3 \Gamma^3$ — межмолекулярное взаимодействие трех адсорбированных молекул друг с другом и т. д.

Каждая адсорбированная молекула взаимодействует с адсорбентом с энергией Φ [см. уравнение (9.21)]. В рассматриваемой модели двухмерного состояния принимается для упрощения, что взаимодействия адсорбат — адсорбент и адсорбат — адсорбат разделимы, т. е. энергия межмолекулярного взаимодействия пары молекул 1 и 2 u_{12} не зависит от Φ . Молекулярно-статистическое выражение для второго вириального коэффициента в уравнении двухмерного состояния (12.1) для одноатомных и квазиодноатомных молекул имеет при этом вид:

$$B_2 = - \frac{1}{2} \int \left\{ \exp \left[- \frac{u_{12}}{kT} \right] - 1 \right\} dA. \quad (12.2)$$

Знак минус перед интегралом указывает на то, что молекулы этой пары притягиваются друг к другу ($u_{12} < 0$), что понижает π' по сравнению с идеальным двухмерным состоянием, а множитель 1/2 вводится потому, что каждая молекула монослоя учитывается дважды, как молекула 1 и как молекула 2. Конфигурационный интеграл здесь берется по площади поверхности $A=1$, поскольку Γ отнесена к единице этой площади. При $u_{12}=0$ двухмерный газ становится идеальным и B_2 обращается в нуль, поскольку в экспонен-

ту введен член -1 (как и в молекулярно-статистических выражениях для константы Генри, см. лекцию 9).

12.3. Уравнения изотермы адсорбции в форме вириального разложения

Существует два подхода к выводу уравнения изотермы адсорбции на однородной поверхности: молекулярно-статистический, учитывающий различные виды межмолекулярных взаимодействий в системе адсорбат — адсорбент в соответствующих суммах по состояниям, и классический термодинамический, основанный на использовании тех или иных моделей состояния адсорбированного вещества. Здесь мы ограничимся вторым подходом к решению этой задачи.

Рассмотрим прежде всего получение изотермы адсорбции на основе уравнения двухмерного состояния, записанного в форме вириального разложения (12.1). Это уравнение состояния позволяет с помощью уравнения Гиббса (7.59) перейти к уравнению изотермы адсорбции. Из уравнения (12.1) следует, что

$$d\pi' = kT(d\Gamma + 2B_2\Gamma d\Gamma + 3B_3\Gamma^2 d\Gamma + \dots). \quad (12.3)$$

Подставляя это выражение для $d\pi'$ при сделанном допущении $\pi = \pi'$ в уравнение Гиббса $d\pi = kT\Gamma d \ln c$, получаем уравнение изотермы адсорбции в дифференциальной форме

$$d \ln c = d \ln \Gamma + 2B_2 d\Gamma + 3B_3 \Gamma d\Gamma + \dots \quad (12.4)$$

Интегрируем это уравнение:

$$\ln c = A + \ln \Gamma + 2B_2\Gamma + \frac{3}{2} B_3\Gamma^2 + \dots \quad (12.5)$$

(где A — константа интегрирования) и потенцируем:

$$c = \Gamma \exp(A + 2B_2\Gamma + \frac{3}{2} B_3\Gamma^2 + \dots), \quad (12.6)$$

или, обозначая A через C_1 , $2B_2$ через C_2 , $3/2 B_3$ через C_3 и т. д.,

$$c = \Gamma \exp(C_1 + C_2\Gamma + C_3\Gamma^2 + \dots). \quad (12.7)$$

Здесь $\exp(C_2\Gamma + C_3\Gamma^2 + \dots)$ представляет собой коэффициент активности адсорбированного вещества [см. уравнение (7.43)]. Очевидно, что первый член в экспоненте выражает константу Генри:

$$\exp A = \exp C_1 = 1/K_1, \quad (12.8)$$

так как в отсутствие взаимодействий адсорбат — адсорбат уравнение (12.6) сводится к уравнению Генри [см. уравнение (7.15)].

Для небольших Γ разложим экспоненту в уравнении (12.7) в ряд Маклорена. Это дает степенной ряд:

$$c = K_1' \Gamma + K_2' \Gamma^2 + \dots \quad (12.9)$$

Решая уравнение (12.9) относительно Γ , получаем изотерму ад-

сорбции в виде обратного ряда (разложения по степеням c):

$$\Gamma = K_1 c + K_2 c^2 + \dots \quad (12.10)$$

В уравнении (12.9) K_1' представляет собой величину, обратную константе Генри K_1 , а

$$K_2' = C_2 \exp C_1, \quad (12.11)$$

или, как это следует из уравнения (12.7),

$$K_2' = 2B_2 K_1' = 2B_2 / K_1. \quad (12.12)$$

Так как связь между коэффициентами K_2' и K_2 степенных рядов (12.9) и (12.10) дается выражением $K_2 = -K_2' K_1^3$, то из уравнения (12.12) следует, что

$$K_2 = -2B_2 K_1^2. \quad (12.13)$$

Таким образом, константа K_2' зависит как от B_2 , т. е. от потенциальной энергии парного межмолекулярного взаимодействия адсорбат — адсорбат u_{12} [см. уравнение (12.2)], так и от K_1 , т. е. от потенциальной энергии межмолекулярного взаимодействия адсорбат — адсорбент Φ [см. уравнение (9.25)]. Действительно, сумма по состояниям пары молекул, взаимодействующих как друг с другом, так и с адсорбентом, должна содержать произведение сумм по состояниям, отражающих межмолекулярные взаимодействия этих двух молекул друг с другом и межмолекулярные взаимодействия каждой молекулы из этой пары с адсорбентом. Поэтому в рассматриваемом случае константа K_2 должна включать произведение B_2 на квадрат K_1 . Учитывая коэффициент $-1/2$ перед конфигурационным интегралом в уравнении (12.2), получаем уравнение (12.13).

Расчет величины B_2 по уравнению (12.2) встречает трудности и сделан только для одноатомных молекул. Применение метода атом-атомных потенциалов для расчета u_{12} с учетом взаимной ориентации сложных молекул на поверхности адсорбента еще не осуществлено. В отличие от расчета первого вириального коэффициента для адсорбции углеводородов на ГТС (константы Генри, см. лекцию 9) для расчета второго вириального коэффициента, помимо атом-атомных потенциалов $\varphi_{s...s}$ и $\varphi_{s...n}$, необходимо атом-атомный потенциал $\varphi_{n...n}$. Это создает дополнительные трудности на пути количественного теоретического расчета изотерм адсорбции на молекулярном уровне даже при небольших Γ .

12.4. Применение уравнений с вириальными коэффициентами для описания экспериментальных изотерм и теплот адсорбции

Воспользуемся для описания экспериментальных изотерм адсорбции аргона на однородной поверхности уравнением (12.7). Так как при экспериментальном исследовании измерялось давление пара аргона в объеме газа, а не его концентрация, и газ можно

было считать идеальным, то для интерполяции изотермы адсорбции уравнение (12.7) с вириальным разложением применим в виде

$$p = RT\Gamma \exp(C_1 + C_2\Gamma + C_3\Gamma^2 + \dots), \quad (12.14)$$

где p — равновесное давление в газовой фазе. Константы C_i зависят от температуры. Поскольку эти константы уравнения изотермы адсорбции выражают константы уравнения двухмерного состояния

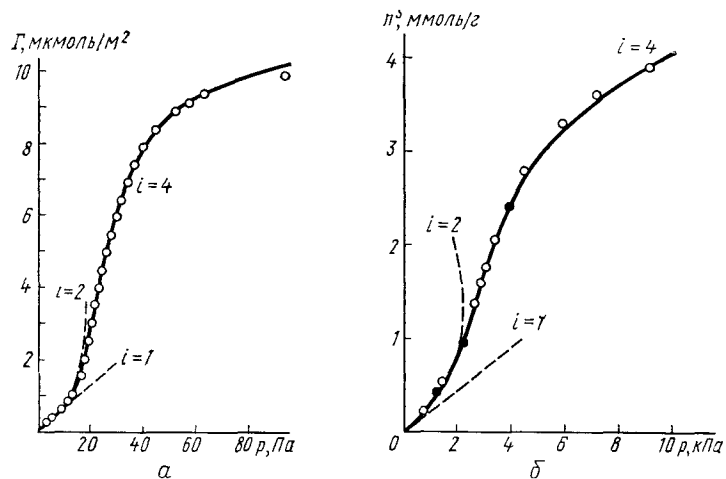


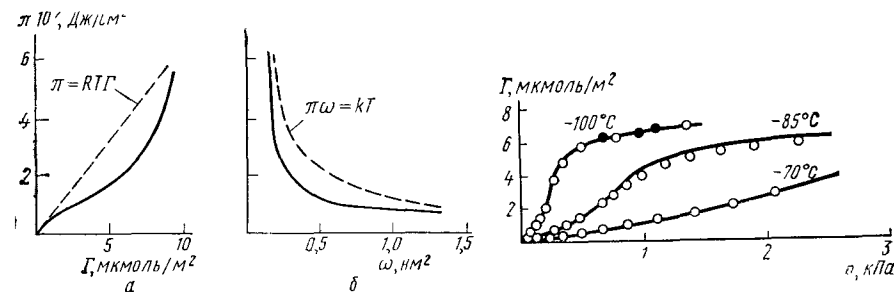
Рис. 12.3. Изотермы адсорбции аргона на ГТС при 78 К (а) и ксенона на цеолите HLiNaX при 213 К (б). Сплошные кривые построены интерполяцией по уравнению (12.7) для числа членов в экспоненте $i=4$, а пунктирные кривые — по тому же уравнению с теми же константами при $i=1$ и $i=2$; точки — экспериментальные данные (черные точки — десорбция)

в форме вириального разложения (12.1) $B_2 = 1/2 C_2$, $B_3 = 2/3 C_3$, ... [см. уравнения (12.6) и (12.7)], то, определив из экспериментальной изотермы адсорбции значения этих констант, можно получить уравнение двухмерного состояния в форме (12.1).

На рис. 12.3, а на примере адсорбции Ag на ГТС показано, как число введенных в расчет констант C_i влияет на интервал заполнения, описываемых уравнением (12.7). При учете лишь одной первой константы C_1 получаются прямые, наклон которых соответствует константе Генри K_1 . Отклонение экспериментальной изотермы адсорбции от этой прямой показывает, что в этом случае расчет описывает лишь самые низкие заполнения поверхности ГТС (см. рис. 8.6). При учете первых двух констант C_1 и C_2 рассчитанная интерполяцией по этому уравнению кривая вначале близка к экспериментальной (до заполнения поверхности на $\sim 10\%$), а затем поднимается вверх круче последней. Константа C_2 отражает сильное при этой температуре парное межмолекулярное притяжение адсорбат — адсорбат. Кривые, рассчитанные интерполяцией по тому же уравнению (12.7) с учетом трех или четырех констант C_i ,

удовлетворительно согласуются с экспериментальными точками до $\sim 90\%$ заполнения поверхности ГТС. При этом, однако, уравнение (12.7) следует считать лишь удачной интерполяционной формулой для описания экспериментальных данных, поэтому получаемые по этому уравнению константы C_3 и C_4 трудно интерпретировать на молекулярном уровне.

На рис. 12.4 представлено уравнение двухмерного состояния (12.1), рассчитанное с использованием констант C_2 , C_3 и C_4 .



12.4. Уравнение двухмерного состояния аргона на поверхности ГТС при 78 К, вычисленное в форме зависимости π от Γ по уравнению (12.1) (а) и представленное в форме зависимости π от ω — площади поверхности адсорбента, приходящейся в среднем на одну адсорбированную молекулу (при адсорбции идеального газа $\omega = 1/\Gamma$, если Γ выражена через число молекул на единицу площади поверхности) (б). Пунктирные кривые соответствуют идеальному двухмерному состоянию

Рис. 12.5. Изотермы адсорбции этана на ГТС при разных температурах:

кривые рассчитаны по уравнению (12.7), зависимости констант C от $1/T$ приняты линейными; точки — экспериментальные данные (см. рис. 8.1), черные точки — десорбция

Из уравнений (12.6), (12.7) и (12.8) следует, что

$$\ln c = -\ln K_1 + \ln \Gamma + C_2\Gamma + C_3\Gamma^2 + \dots \quad (12.15)$$

Рассмотрим теперь соответствующие выражения для зависимости дифференциальной теплоты адсорбции \bar{q} от адсорбции Γ . Для \bar{q} [см. уравнение (8.27)] из уравнения (12.15) получается выражение:

$$\begin{aligned} \bar{q} &= RT^2 [-d \ln K_1/dT + \Gamma d C_2/dT + \Gamma^2 d C_3/dT + \dots] = \\ &= \bar{q}_1 + RT^2 [\Gamma d C_2/dT + \Gamma^2 d C_3/dT + \dots]. \end{aligned} \quad (12.16)$$

Зависимости $\ln K_1$ от $1/T$ были показаны на многих рисунках в лекциях 8—11 для разных систем адсорбат—адсорбент. Зависимости от $1/T$ констант C_2 , C_3 и C_4 , найденных из изотерм адсорбции на ГТС этана при разных температурах (см. рис. 8.3), также близки к линейным. На рис. 12.5 представлены рассчитанные по этим константам и их зависимостям от температуры изотермы адсорбции.

Такой способ обработки экспериментальных данных можно использовать и в более сложном случае адсорбции газов и паров цеолитами. И здесь уравнения изотермы и теплоты адсорбции, содержащие в экспоненте члены вириального разложения [уравнения (12.7) или (12.14) с заменой Γ на n^s , т. е. с отнесением значения адсорбции к 1 г цеолита], также удовлетворительно описывают экспериментальные данные (рис. 12.3, б).

Этот способ является удобным и надежным для нахождения констант Генри путем соответствующей обработки экспериментальных изотерм адсорбции цеолитами по уравнению (12.7).

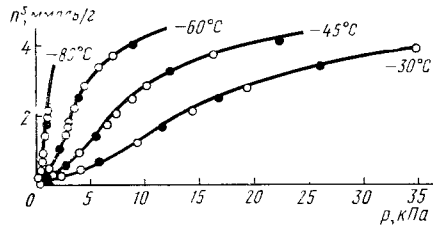


Рис. 12.6. Изотермы адсорбции ксенона на цеолите HLiNaX при разных температурах. Кривые рассчитаны по уравнению (12.7); точки — экспериментальные данные, черные точки — десорбция

Для многих практических применений важна область небольших заполнений. Рассмотренные примеры показывают, что эту область в основном можно описать, учитывая межмолекулярные взаимодействия адсорбат—адсорбент и только парные межмолекулярные взаимодействия адсорбат—адсорбат в поле межмолекулярных сил, создаваемом адсорбентом [см. выражение (12.13) для K_2 , в которое наряду со вторым вириальным коэффициентом B_2 входит и K_1].

На рис. 12.6 представлены изотермы адсорбции ксенона цеолитом HLiNaX при разных температурах, обработанные по уравнению (12.7). В этом случае неспецифической адсорбции неполярных молекул цеолитом при сильном межмолекулярном взаимодействии молекул ксенона друг с другом изотермы вначале обращены выпуклостью к оси давления газа p и далее проходят точку перегиба. В соответствии с этим теплота адсорбции ксенона растет с увеличением n^s . В отличие от этого при адсорбции полярных молекул CO_2 специфическим адсорбентом — цеолитом — изотермы адсорбции обращены выпуклостью к оси адсорбции. Теплота адсорбции CO_2 цеолитом HLiNaX заметно больше, чем на ГТС и с ростом адсорбции уменьшается вследствие того, что вначале молекулы CO_2 адсорбируются преимущественно у катионов вблизи мест S_{II} , затем у катионов вблизи место S_{II} и далее на кислородном остове (см. рис. 2.9). Это сопоставление указывает на сильное дополнительное специфическое межмолекулярное взаимодействие квадрупольных молекул CO_2 с катионированной частью поверхности цеолита (см. лекцию 11). В обоих случаях, т. е. при адсорбции CO_2 как на поверхности ГТС, так и в каналах цеолита, изотермы адсорбции и зависимости теплоты адсорбции от самой адсорбции удовлетворительно описываются рассмотренными уравнениями с вириальными разложениями. Эти уравнения позволяют находить зависимость адсорбции как от давления адсорбата в газовой фазе,

так и от температуры в широком интервале изменений этих термодинамических параметров, опираясь на экспериментальные изотермы адсорбции, определенные при немногих температурах.

12.5. Модель двухмерного вандерваальсова газа и соответствующие этой модели уравнение изотермы адсорбции и зависимость теплоты адсорбции от заполнения поверхности

Рассмотрим теперь модель двухмерного вандерваальсова газа (ДВГ). По аналогии с уравнением состояния для модели трехмерного вандерваальсова газа (модель ТВГ) напомним уравнение состояния для модели ДВГ в форме:

$$\left(\pi + \frac{a}{\omega^2}\right)(\omega - b) = kT, \quad (12.17)$$

где $\pi = \pi'$ — двухмерное давление; ω — средняя площадь поверхности адсорбента, приходящаяся на одну молекулу в адсорбционном слое; a — константа двухмерного притяжения адсорбат—адсорбат; b — константа отталкивания адсорбат—адсорбат, соответствующая в модели ДВГ площади молекулы, занимаемой ею в плотном монослое. Величина $\omega - b$ выражает свободную (не занятую адсорбированными молекулами) площадь поверхности адсорбента. Мы рассматриваем при этом модель адсорбции только в первом слое, причем без изменения ориентации адсорбированных молекул.

Для дальнейшего рассмотрения этой модели удобно использовать безразмерную величину — степень заполнения поверхности $\theta = a/a_m = ab = b/\omega$, где a — поверхностная концентрация молекул адсорбата; a_m — поверхностная концентрация в плотном монослое («емкость» монослоя), причем $\omega = 1/a$ и $\omega_m = b = 1/a_m$. В этом случае уравнение состояния (12.17) получает вид:

$$\pi = \frac{kT}{b} \frac{\theta}{1 - \theta} - \frac{a}{b^2} \theta^2. \quad (12.18)$$

Соответственно и в уравнение Гиббса (см. раздел 7.12) $d \ln c = -d\pi/(kT\Gamma)$ вместо Γ введем $\theta = ab \approx \Gamma b$ (при небольших давлениях в трехмерном газе $\Gamma \approx a$). При этом уравнение Гиббса (для адсорбции из идеального газа) приобретает следующую форму:

$$d \ln c = d \ln p = \frac{b}{kT} \frac{d\pi}{\theta}. \quad (12.19)$$

Дифференцирование уравнения состояния (12.18) дает:

$$d\pi = \frac{kT}{b} \frac{d\theta}{(1 - \theta)^2} - \frac{2a}{b^2} \theta d\theta. \quad (12.20)$$

Вводя это выражение в уравнение Гиббса (12.19), получаем уравнение изотермы адсорбции для модели ДВГ в дифференциальной форме:

$$d \ln c = d \ln p = \frac{d\theta}{\theta(1 - \theta)^2} - \frac{2a}{bkT} d\theta. \quad (12.21)$$

Принимая во внимание, что $\frac{d\theta}{\theta(1-\theta)^2} = d\left(\frac{\theta}{1-\theta}\right) + d\ln\left(\frac{\theta}{1-\theta}\right)$, интегрирование уравнения (12.21) приводит к уравнению изотермы адсорбции в форме

$$\ln p = -\ln K_{\theta,p,1} + \ln \frac{\theta}{1-\theta} + \frac{\theta}{1-\theta} - \left(\frac{2a}{bkT}\right)\theta, \quad (12.22)$$

где константа интегрирования $\ln K_{\theta,p,1}$ содержит константу Генри, выраженную через θ и p : $K_{\theta,p,1} = \lim_{\theta \rightarrow 0, p \rightarrow 0} (\theta/p)$. Так как θ находят из

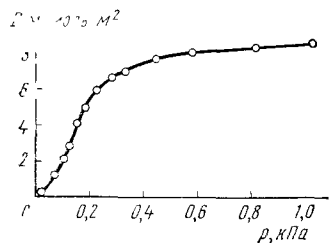


Рис. 12.7. Изотерма адсорбции метана на ГТС при 113 К, рассчитанная по уравнению (12.23); точки — экспериментальные данные

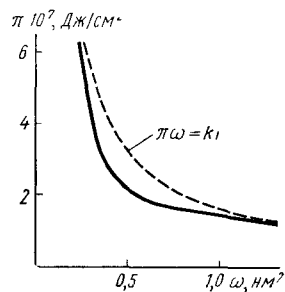


Рис. 12.8. Уравнение двухмерного состояния метана, адсорбированного на поверхности ГТС при 113 К, вычисленное по уравнению (12.17) с использованием значения $2a/bkT$, полученного из экспериментальной изотермы адсорбции (рис. 12.7) при $b_{\text{ГТС}} = 0,162 \text{ нм}^2$

измеряемой величины α ($\theta = \alpha b$), то константы $K_{\theta,p,1}$ и $2a/(bkT)$ можно найти из графика линейной зависимости

$$\ln p - \ln \frac{\theta}{1-\theta} - \frac{\theta}{1-\theta}$$

(определяемой из экспериментальной изотермы адсорбции) от θ . Потенцирование уравнения (12.22) дает уравнение изотермы адсорбции Хилла — де-Бура:

$$p = \frac{\theta}{K_{\theta,p,1}(1-\theta)} \exp\left(\frac{\theta}{1-\theta} - \frac{2a}{kTb}\theta\right). \quad (12.23)$$

Из рис. 12.7 видно, что это уравнение хорошо передает изотерму адсорбции метана (при 113 К) на ГТС, обращенную вначале выпуклостью к оси p и проходящую затем точку перегиба. На рис. 12.8 представлены соответствующие зависимости двухмерного давления π' от ω , полученные по уравнению (12.17) с помощью величины a , найденной из константы $2a/(bkT)$ уравнения (12.23) и величины b , определенной из занимаемой этой молекулой площади на поверхности ГТС.

Из уравнения (12.22) вытекает выражение для зависимости от θ дифференциальной теплоты адсорбции [см. уравнение (8.18)], если считать b не зависящей от T и $\Gamma \approx \alpha$:

$$\bar{q}_{\text{ст}} = kT^2 (\partial \ln p / \partial T)_{\theta} = \bar{q}_{\text{ст},1} + (2a/b)\theta. \quad (12.24)$$

При достаточном высоких температурах $\bar{q}_{\text{ст}}$ действительно увеличивается с ростом θ приблизительно линейно.

Модель двухмерного состояния Ван-дер-Ваальса [уравнение (12.18)] при достаточном понижении температуры и (или) увеличении константы притяжения a , т. е. при увеличении $2a/(bkT)$, отражает фазовый переход двухмерный пар — двухмерный конденсат. Однако применение обычной модели ДВГ при низких температурах встречает ограничения, так как при этих температурах увеличивается вероятность ассоциации адсорбированных молекул (при их соударении время жизни ассоциатов становится отличным от нуля). В той или иной степени такая ассоциация при понижении температуры должна проявляться для всех молекул, в особенности же в тех случаях, когда эти молекулы могут образовывать цепи, связанные водородными связями, как, например, в случае адсорбции на ГТС спиртов. Модель двухмерного ассоциированного ван-дерваальсова газа рассмотрена в следующей лекции.

ЛЕКЦИЯ 13. МОДЕЛЬ АССОЦИИИ АДСОРБИРОВАННЫХ МОЛЕКУЛ, ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ АДСОРБЦИИ И ДВУХМЕРНЫЕ ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ

Модель двухмерного ассоциированного ван-дерваальсова газа на однородной поверхности. Уравнение состояния и зависимость степени ассоциации от заполнения поверхности и от константы ассоциации. Изотерма и теплота адсорбции двухмерного ассоциированного ван-дерваальсова газа. Двухмерный фазовый переход конденсат — пар и зависимость его критической температуры от ассоциации адсорбированных молекул. Определение бинадаля для двухмерных ассоциированных состояний.

Рекомендуемая литература [73—75].

13.1. Уравнение состояния для модели двухмерного ассоциированного ван-дерваальсова газа на однородной поверхности инертного адсорбента

Модель Ван-дер-Ваальса реального газа в виде притягивающихся друг к другу твердых сфер, примененная для получения широко известного уравнения состояния, носящего его имя, обычно не используется полностью. Наличие минимума на потенциальной кривой межмолекулярного взаимодействия приводит к тому, что средняя продолжительность жизни контактирующих молекул отлична от нуля, причем она увеличивается с ростом глубины потенциальной ямы и уменьшением температуры. С этой точки зрения ассоциация имеет место в любом реальном газе независимо от

природы межмолекулярного притяжения. При возможности образования межмолекулярных водородных связей адсорбат—адсорбат такая ассоциация усиливается.

Найдем уравнение двухмерного состояния, исходя из модели двухмерного ассоциированного вандерваальсова газа (ДАВГ) для однокомпонентного адсорбата. В модели реального газа Ван-дер-

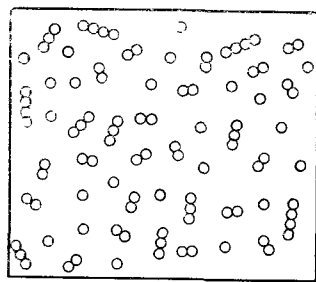


Рис. 13.1. Схема двухмерной цепной ассоциации адсорбированных молекул на однородной поверхности инертного адсорбента (вид на поверхность сверху). Здесь общее число единичных молекул $N=100$, а общее число ассоциатов, включая N_1 , $N_{as} = \sum_{i=1} N_i = 54$, т. е. $N_{as} < N$, степень ассоциации $\beta = 0,46$

Ваальса, учитывающей только дальнедействующее межмолекулярное притяжение [член a/b^2 в уравнении (12.18)], должна быть дополнительно учтена и ассоциация, так как при столкновениях молекул некоторая их доля (увеличивающаяся с понижением температуры) находится в виде димеров, тримеров и т. д. На поверхности адсорбента происходит концентрирование молекул адсорбата, поэтому при адсорбции ассоциация должна проявляться сильнее, чем в трехмерном состоянии адсорбата при той же температуре. (Сама адсорбция, по существу, представляет собой ассоциацию адсорбат—адсорбент, т. е. случай, когда одна из взаимодействующих молекул, а именно адсорбент, чрезвычайно велика). Ассоциация адсорбированных молекул должна вызвать понижение поверхностного давления π двухмерного состояния, так как в создании π участвует не полное число N частиц, состоящих из единичных молекул двухмерного газа, а меньшее число N_{as} частиц, состоящих из единичных, двойных, тройных и т. д. молекул. Таким образом, $N_{as} < N$.

Упрощенная схема адсорбции с линейной ассоциацией адсорбат—адсорбат на однородной поверхности непористого инертного адсорбента представлена на рис. 13.1. При весьма малом заполнении поверхности на ней присутствуют только единичные молекулы (если равновесный объемный газ состоит из единичных молекул). По мере роста заполнения поверхности образуются ассоциаты, сначала преимущественно из двух молекул, затем из трех и т. д. В результате на поверхности появляются цепные, циклические и другие ассоциаты из молекул адсорбата, находящиеся в подвижном равновесии с единичными молекулами, друг с другом и с объемным газом. Цепные ассоциаты, в частности, аналогичны цепочкам молекул алифатических спиртов в жидком неадсорбированном состоянии.

Ограничимся изучением модели двухмерного слоя адсорбированных молекул однокомпонентного адсорбата [памятуя трудности, которые возникают в этой модели, в отличие от общей трактовки Гиббса, свободной от выбора толщины адсорбционного слоя (см.

лекцию 7)]. Рассмотрим адсорбционный слой как смесь двухмерных вандерваальсовых газов, состоящих из ассоциированных в разной степени единичных молекул, общее число которых равно N . При данной температуре T на площади A поверхности каждый из этих газов i содержит N_i ассоциатов, состоящих из i единичных молекул (см. рис. 13.1). Таким образом, общее число свободных единичных молекул и их ассоциатов

$$N_{as} = \sum_{i=1} N_i. \quad (13.1)$$

Соответствующие степени заполнения поверхности получаются делением N_{as} и N_i на число единичных молекул N_m в плотном монослое на той же поверхности:

$$\theta_{as} = \sum_{i=1} \theta_i, \quad (13.2)$$

где θ_i — степень заполнения поверхности i -мерными ассоциатами; θ_{as} — то же для всех ассоциатов, включая единичные адсорбированные молекулы.

Общее число единичных молекул в рассматриваемой смеси, как свободных ($i=1$), так и вошедших в ассоциаты кратности ($i=2, 3, \dots$), составляет

$$N = \sum_{i=1} iN_i \quad (13.3)$$

или

$$\theta = \sum_{i=1} i\theta_i, \quad (13.4)$$

где θ — общая степень заполнения поверхности.

Степень ассоциации β определим так, чтобы в отсутствие ассоциации, когда $N_{as} = N$, $\beta = 0$, а при полной ассоциации, когда $N_{as} \ll N$, $\beta = 1$:

$$\beta = (N - N_{as})/N = 1 - N_{as}/N = 1 - \theta_{as}/\theta. \quad (13.5)$$

В обычной модели Ван-дер-Ваальса $i=1$, $N_{as} = N$, $\theta_{as} = \theta$ и $\beta = 0$.

Двухмерное давление i -го вандерваальсова газа, состоящего из одних i -тых ассоциатов, определяется выражением

$$\pi_i = N_i kT / (A - b_2) - (a_i)^{1/2} (a_2)^{1/2} / A^2, \quad (13.6)$$

где a_i и a_2 — константы среднего вандерваальсова притяжения для i -го газа и для всей смеси газов; $A - b_2$ и b_2 — свободная (не занятая молекулами) и занятая всеми молекулами (как оставшимися единичными, так и ассоциированными) части всей площади поверхности A . Общее давление двухмерного газа как смеси ассоциированных в разной степени двухмерных газов представляет собой сумму по i давлений π_i :

$$\pi = \sum_{i=1} [N_i kT / (A - b_2) - (a_i)^{1/2} (a_2)^{1/2} / A^2]. \quad (13.7)$$

Из правил аддитивности констант Ван-дер-Ваальса для однотипных молекул следует, что

$$(a_i)^{1/2} = iN_i(a_i)^{1/2}; \quad (13.8)$$

$$(a_{\Sigma})^{1/2} = \sum_i iN_i(a_i)^{1/2} = N(a_1)^{1/2}; \quad (13.9)$$

$$b_{\Sigma} = Nb_1, \quad (13.10)$$

где a_i и b_i — константы Ван-дер-Ваальса для единичных молекул обычного (неассоциированного) двухмерного вандерваальсова газа (модель ДВГ рассмотрена в лекции 12). Подставляя эти выражения в уравнение (13.7) и принимая во внимание (13.1) и (13.2), получаем:

$$\pi = [N_{as}kT/(A - Nb_1)] - N^2a_1/A^2. \quad (13.11)$$

Введя в это уравнение площадь, приходящуюся в среднем на одну адсорбированную молекулу, $\omega = A/N$, подставляя β из выражения (13.5) и отбрасывая ради краткости записи индексы у величин a_i и b_i , придадим этому уравнению состояния двухмерного ассоциированного вандерваальсова газа (ДАВГ) следующую наглядную форму

$$\pi = [kT(1 - \beta)/(\omega - b)] - a/\omega^2 \quad (13.12)$$

или, поскольку $\omega = \theta/b$ (см. лекцию 12),

$$\pi = \frac{kT}{b} \left[\frac{\theta}{1 - \theta} (1 - \beta) \right] - \frac{a}{b^2} \theta^2. \quad (13.13)$$

Отсюда видно, что поскольку вызываемый ассоциацией поправочный множитель $(1 - \beta) < 1$, ассоциация уменьшает термическое давление обычного двухмерного вандерваальсова газа (ДВГ). При $\beta = 0$ уравнение (13.13) переходит в обычное уравнение состояния ДВГ (12.18), а рост β уменьшает π .

Уравнению состояния ДАВГ (13.13) можно придать форму, в которой собраны в фигурные скобки оба члена, выражающие притяжение:

$$\pi = (kT/b) [\theta/(1 - \theta)] - \{ (a/b^2) \theta^2 + (kT/b) [\beta\theta/(1 - \theta)] \}. \quad (13.14)$$

Первый член в уравнении (13.14), как и в обычном уравнении состояния неассоциированного ДВГ (12.18), содержит поправку к поверхностному давлению идеального двухмерного газа $\pi_{ид} = (kT/b)\theta$, учитывающую отталкивание. Эта поправка, выражаемая для модели обычного ДВГ множителем $1/(1 - \theta)$, учитывает влияние сокращения с ростом θ свободной (не занятой адсорбированными молекулами) площади поверхности [см. уравнения (13.11) и (13.12)]. Второй же член (в фигурных скобках) представляет собой поправку на взаимное притяжение молекул в двухмерном ассоциированном вандерваальсовом газе. Он, в свою очередь, состоит из двух членов. Первый член, как и в отсутствие ассоциации (при $\beta = 0$), — величина $(a/b^2)\theta^2$, учитывающая среднее межмолекулярное притяжение. Второй, дополнительный член $(kT/b)[\beta\theta/(1 -$

$-\theta)]$ зависит от ассоциации молекул при их соприкосновении, определяемой величиной β . Отметим, что в уравнении (13.14), т. е. в модели ДАВГ, учет ассоциации производится на свободной части поверхности. Это, как и для отталкивания, выражается множителем $1/(1 - \theta)$.

13.2. Зависимость степени ассоциации от заполнения поверхности и константы ассоциации

Величина β и связанная с ней величина θ_{as} [см. выражение (13.5)] зависят от θ . Чтобы найти эту зависимость и исключить β из уравнения состояния (13.13), используем модель цепной квазихимической реакции образования и распада ассоциатов M_i из единичных молекул M_1 . Образование на поверхности i -го ассоциата в этой модели можно рассматривать, как результат последовательных реакций присоединения единичных молекул



Константы равновесия этих квазихимических реакций можно выразить через степени заполнения i -кратными ассоциатами свободной части поверхности $\theta_i/(1 - \theta)$, где θ_i — степень заполнения ассоциатами i -й кратности всей поверхности. При выводе уравнения (13.14) было отмечено, что в модели ДАВГ учет ассоциации производится на свободной части поверхности. Таким образом,

$$\begin{aligned} K_{as,2} &= \frac{\theta_2}{1 - \theta} / \left(\frac{\theta_1}{1 - \theta} \right)^2; \quad K_{as,3} = \frac{\theta_3}{1 - \theta} / \left(\frac{\theta_2}{1 - \theta} \frac{\theta_1}{1 - \theta} \right); \dots \\ K_{as,i} &= \frac{\theta_i}{1 - \theta} / \left(\frac{\theta_{i-1}}{1 - \theta} \frac{\theta_1}{1 - \theta} \right). \end{aligned} \quad (13.16)$$

Введем далее усредненное значение констант ассоциации всех реакций, протекающих по схемам (13.15), т. е. допустим, что

$$K_{as,2} \approx K_{as,3} \approx \dots \approx K_{as}. \quad (13.17)$$

Это допущение является грубым, и об этом не следует забывать при оценке сопоставления теории с опытом. Однако, во-первых, в общих чертах оно правильно, особенно при цепной ассоциации с образованием водородных связей, энергия которых постоянна или мало зависит от длины цепи ассоциированных молекул, и, во-вторых, оно полезно, поскольку оно позволяет получить уравнение двухмерного состояния ДАВГ с максимальным числом констант.

Введем сначала константу ассоциации в уравнение двухмерного состояния для рассматриваемой модели ДАВГ. При допущении (13.17) из уравнений (13.16) следует, что

$$\theta_2 = [K_{as}/(1 - \theta)] \theta_1^2; \quad \theta_3 = [K_{as}/(1 - \theta)]^2 \theta_1^3; \dots; \quad \theta_i = [K_{as}/(1 - \theta)]^{i-1} \theta_1^i. \quad (13.18)$$

Общая степень заполнения поверхности всеми ассоциатами

$$\theta_{as} = \theta_1 + \theta_2 + \theta_3 + \dots + \theta_i, \quad (13.19)$$

а общая степень заполнения поверхности единичными молекулами (как не входящими, так и входящими в ассоциаты)

$$\theta = \theta_1 + 2\theta_2 + 3\theta_3 + \dots + i\theta_i. \quad (13.20)$$

Подставляя в эти уравнения выражения (13.18) для $\theta_2, \theta_3, \dots, \theta_i$ и обозначая для краткости записи

$$K_{as}/(1-\theta) = K, \quad (13.21)$$

получаем

$$\theta_{as} = \theta_1 [1 + K\theta_1 + (K\theta_1)^2 + (K\theta_1)^3 + \dots]; \quad (13.22)$$

$$\theta = \theta_1 [(1 + 2K\theta_1 + 3(K\theta_1)^2 + 4(K\theta_1)^3 + \dots)]. \quad (13.23)$$

При малых θ величина θ_1 мала, что следует из уравнения (13.23); при больших θ она тоже мала, так как при этом на поверхности образуются преимущественно ассоциаты с $i > 1$. Поэтому при всех $\theta < 1$ произведение $K_{as}\theta_1/(1-\theta) = K\theta_1 < 1$, и ряд (13.23) сходится. Это дает

$$\theta_{as} = \theta_1/(1 - K\theta_1). \quad (13.24)$$

Ряд (13.23) представляет собой производную по $K_{as}\theta_1$ от ряда (13.22). Поэтому из уравнения (13.23) следует, что

$$\theta = \theta_1/(1 - K\theta_1)^2. \quad (13.25)$$

Определим теперь θ_1 из уравнения (13.24):

$$\theta_1 = \theta_{as}/(1 + K\theta_{as}). \quad (13.26)$$

Подставляя это выражение в уравнение (13.23), находим

$$\theta = \theta_{as} + \theta_{as}^2 K \quad (13.27)$$

или, переходя к связанному с β отношению θ_{as}/θ ,

$$K\theta (\theta_{as}/\theta)^2 + \theta_{as}/\theta - 1 = 0. \quad (13.28)$$

Вводя сюда из выражения (13.5) величину $\theta_{as}/\theta = 1 - \beta$, этому квадратному уравнению можно придать форму

$$K\theta (1 - \beta)^2 + (1 - \beta) - 1 = 0, \quad (13.29)$$

откуда

$$1 - \beta = [1 + \sqrt{1 + 4K\theta} - 1]/2K\theta. \quad (13.30)$$

Умножая и деля это выражение на $\sqrt{1 + 4K\theta} + 1$, получаем в числителе произведение этой суммы на разность, т. е. разность квадратов, равную $4K\theta$. Поэтому, возвращаясь от величины K к независимой от θ константе ассоциации K_{as} , т. е. подставляя в уравнение (13.30) $K = K_{as}/(1-\theta)$ из выражения (13.21), находим

$$1 - \beta = \frac{2}{1 + \sqrt{1 + 4K_{as}\theta/(1-\theta)}}. \quad (13.31)$$

Отсюда

$$\beta = 1 - \frac{2}{1 + \sqrt{1 + 4K_{as}\theta/(1-\theta)}} = \frac{\sqrt{1 + 4K_{as}\theta/(1-\theta)} - 1}{1 + \sqrt{1 + 4K_{as}\theta/(1-\theta)}}. \quad (13.32)$$

Для упрощения этого выражения умножим и разделим его на сумму $\sqrt{1 + 4K_{as}\theta/(1-\theta)} + 1$. Тогда в числителе окажется произведение суммы на разность, т. е. разность квадратов, равная $4K_{as}\theta/(1-\theta)$, а в знаменателе — квадрат знаменателя выражения (13.32). Таким образом,

$$\beta = \frac{4K_{as}\theta/(1-\theta)}{[1 + \sqrt{1 + 4K_{as}\theta/(1-\theta)}]^2}. \quad (13.33)$$

Из уравнения (13.33) следует, что при $K_{as} = 0$ степень ассоциации $\beta = 0$. Поскольку при любых $K_{as} > 0$ и достаточно малых θ $4K_{as}\theta \ll 1$, то в области малых θ

$$\beta \approx K_{as}\theta. \quad (13.34)$$

Далее из этого уравнения следует, что при $\theta \rightarrow 0$ $\beta \rightarrow 0$, а при $\theta \rightarrow 1$ $\beta \rightarrow 1$. На рис. 13.2 показаны зависимости β от θ для разных значений K_{as} . С увеличением K_{as} степень ассоциации двухмерного ассоциированного вандерваальсова газа в области малых θ резко увеличивается.

Вернемся теперь к уравнению состояния для модели ДАВГ. Подставляя в уравнение (13.13) выражение (13.31), получаем

$$\pi = \frac{kT}{b} \frac{\theta}{1-\theta} \frac{2}{1 + \sqrt{1 + 4K_{as}\theta/(1-\theta)}} - \frac{a}{b^2} \theta^2. \quad (13.35)$$

Из этого уравнения видно, что при данном θ рост K_{as} вызывает уменьшение π . При $K_{as} = 0$ это уравнение переходит в уравнение (12.18) для обычной модели ДВГ. При малых θ уравнение (13.13) с учетом уравнения (13.34) переходит в уравнение

$$\pi = (kT\theta/b) - [(a/b^2 + kTK_{as})\theta]^2. \quad (13.36)$$

Это уравнение иллюстрирует принятую модель ДАВГ, т. е. модель межмолекулярного притяжения с ассоциацией. Притяжение здесь состоит из двух составляющих: не зависящей от T величины a/b^2 , характеризующей среднее межмолекулярное взаимодействие при упругом соударении молекул, и зависящей от T величины kTK_{as}/b , характеризующей ассоциацию.

Рассмотрим более подробно влияние ассоциации на состояние двухмерного газа в модели ДАВГ. Для этого преобразуем уравнение (13.35) к виду:

$$\frac{\pi b}{kT} = \frac{\theta}{1-\theta} \frac{2}{1 + \sqrt{1 + 4K_{as}\theta/(1-\theta)}} - \frac{a}{kTb} \theta^2. \quad (13.37)$$

Отношение $a/(kTb)$ (см. раздел 12.5) при постоянной температуре в модели Ван-дер-Ваальса постоянно. Для сопоставления кривых, выражающих зависимости π от θ , примем, что $a/(kTb) = 1$. Изме-

няя константу ассоциации, можно проследить в этом случае влияние ассоциации на величину π . Семейство соответствующих изотерм $\pi b/(kT) = f(K_{as}, \theta)$ показано на рис. 13.3. Увеличение константы ассоциации при одной и той же температуре приводит к усло-

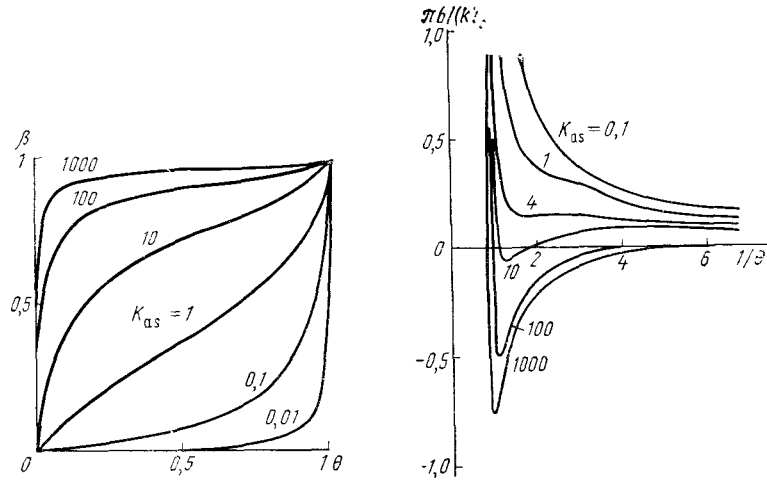


Рис. 13.2. Зависимость степени ассоциации β от заполнения поверхности θ , рассчитанная при разных значениях константы ассоциации K_{as} (указаны у кривых)

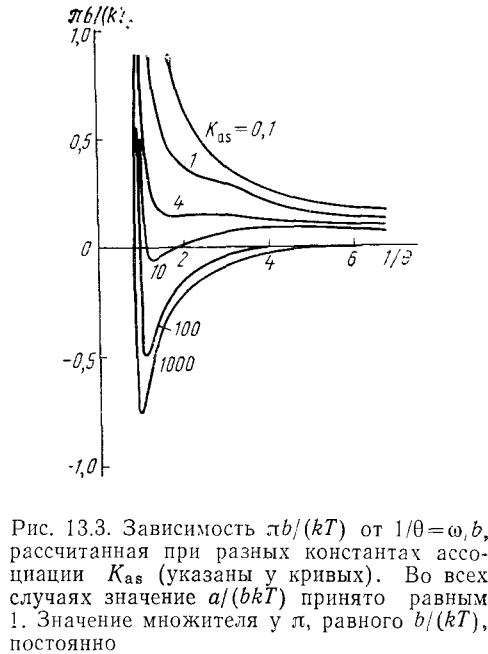


Рис. 13.3. Зависимость $\pi b/(kT)$ от $1/\theta = \omega/b$, рассчитанная при разных константах ассоциации K_{as} (указаны у кривых). Во всех случаях значение $a/(bkT)$ принято равным 1. Значение множителя у π , равного $b/(kT)$, постоянно

виям, вызывающим двухмерную конденсацию. На рисунке кривая при $K_{as}=4$ проходит вблизи критического двухмерного состояния пар — конденсат, соответствующего критической температуре $T_{c,2}$. При дальнейшем увеличении K_{as} при той же температуре на изотерме появляется волнообразный участок, соответствующий области двухмерной конденсации. Переход к большим значениям константы ассоциации существенно не изменяет формы кривой зависимости π от $1/\theta$ или от ω , изменяется только положение и глубина ее минимума.

13.3. Изотерма адсорбции двухмерного ассоциированного вандерваальсова газа

Определяя из уравнения состояния (13.13) $d\pi$ и подставляя его в уравнение Гиббса (12.19) и далее интегрируя подобно тому, как это было сделано для модели ДВГ [уравнения (12.20) и (12.23)], получаем уравнение изотермы адсорбции для модели ДАВГ в дифференциальной форме:

$$d \ln p = \frac{(1-\beta)d\theta - (1-\theta)d\beta}{\theta(1-\theta)^2} - \frac{2a}{bkT} d\theta. \quad (13.38)$$

Интегрирование этого уравнения дает:

$$\ln p = -\ln K_1 + \ln \frac{(1-\beta)^{2\theta}}{1-\theta} + \frac{(1-\beta)\theta}{1-\theta} - \frac{2a}{bkT} \theta, \quad (13.39)$$

где K_1 — константа Генри в форме $K_{\theta,p,1}$, а последний член такой же, как для модели ДВГ [см. выражения (12.22) и (12.23)].

Потенцируя это уравнение, получаем следующее уравнение изотермы адсорбции для модели ДАВГ:

$$p = \frac{\theta}{K_1(1-\theta)} (1-\beta)^2 \exp \left[(1-\beta) \frac{\theta}{1-\theta} - \frac{2a}{bkT} \theta \right]. \quad (13.40)$$

При $\beta=0$, т. е. в отсутствие ассоциации, это уравнение переходит в уравнение изотермы адсорбции Хилла — де-Бура (12.23), соответствующее обычной модели ДВГ.

Для выявления роли константы ассоциации K_{as} в уравнение (13.40) надо подставить выражение (13.31) для $1-\beta$. При этом предэкспоненциальный множитель в уравнении (13.40) принимает вид:

$$\frac{4\theta/(1-\theta)}{K_1 [1 + \sqrt{1 + 4K_{as}\theta/(1-\theta)}]^2}. \quad (13.41)$$

Подставим теперь это выражение в уравнение (13.40), а в его экспоненту — выражение (13.31) для $1-\beta$. При этом получается уравнение изотермы адсорбции для модели ДАВГ в форме, явно показывающей влияние увеличения K_{as} на уменьшение давления p при заданном значении θ :

$$p = \frac{4\theta/(1-\theta)}{K_1 [1 + \sqrt{1 + 4K_{as}\theta/(1-\theta)}]^2} \exp \left[\frac{2\theta/(1-\theta)}{1 + \sqrt{1 + 4K_{as}\theta/(1-\theta)}} - \frac{2a}{bkT} \theta \right]. \quad (13.42)$$

Отсюда видно, что с ростом K_{as} давление адсорбата в газовой фазе p , при котором достигается данное значение θ , сильно уменьшается, т. е. ассоциация способствует росту адсорбции. При $\theta \rightarrow 0$ получаем уравнение Генри $p = \theta/K_1$. При $K_{as}=0$ уравнение (13.42) переходит в уравнение (12.23) для модели ДВГ.

Примеры изотерм адсорбции для модели ДАВГ при разных значениях K_{as} (тех же, что и на рис. 13.2 и 13.3) и постоянных значениях констант K_1 и $a/(bkT)$ приведены на рис. 13.4. Рост константы ассоциации приводит к смещению изотермы адсорбции в сторону понижения p и к S-образному виду изотермы. Последнее соответствует появлению двухмерного фазового перехода пар — конденсат при меньших давлениях p в объемной газовой фазе, чем для обычной модели ДВГ, рассмотренной в лекции 12.

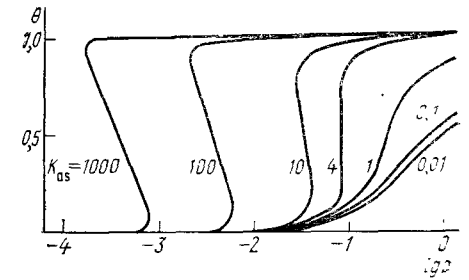


Рис. 13.4. Изотермы адсорбции, рассчитанные по уравнению (13.42) при разных константах ассоциации K_{as} (указаны у кривых) и одних и тех же значениях $K_1=1$ и $a/(bkT)=1$

13.4. Теплота адсорбции при образовании на поверхности двухмерного ассоциированного вандерваальсова газа

Выражение для изотермической теплоты адсорбции q_{st} [см. уравнение (8.18)] можно получить дифференцированием уравнения (13.39) по T при $\theta = \text{const}$, подставляя $1 - \beta$ из уравнения (13.31), и умножая результат на RT^2 . В выражение входит, во-первых, начальная теплота адсорбции при $\theta = 0$ $q_{st,1} = -RT^2 (d \ln K_1/dT)_\theta$ (см. лекцию 12) и, во-вторых, величина

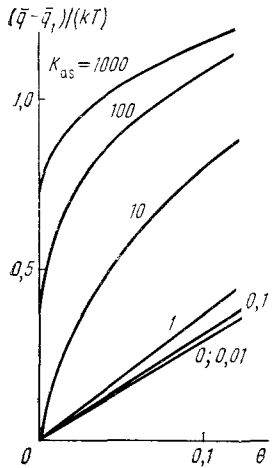
$$q_{as} = -RT^2 \frac{d \ln K_{as}}{dT} = R \frac{d \ln K_{as}}{d(1/T)}, \quad (13.43)$$

которая представляет собой среднюю теплоту реакций (13.15), т. е. среднюю теплоту ассоциации при увеличении ассоциата на одно звено. Таким образом, зависимость q_{st} от θ приобретает следующий вид:

$$q_{st} = q_{st,1} + \beta q_{as} \left[1 + \frac{1 - \beta}{(1 - \theta)(1 + \beta)} \right] + \frac{2a}{b} \theta. \quad (13.44)$$

Это уравнение показывает, что q_{st} при данном θ увеличивается с ростом q_{as} и K_{as} .

Рис. 13.5. Зависимости от θ вкладов в дифференциальную теплоту адсорбции энергии межмолекулярных взаимодействий адсорбат — адсорбат $(\bar{q} - \bar{q}_1)/(kT)$, рассчитанных для разных констант ассоциации K_{as} (указаны у кривых)



На рис. 13.5 приведены зависимости от θ величины $\bar{q} - \bar{q}_1$ для разных значений K_{as} [рассчитанные при $q_{as}/(kT) = 1$ и $a/(bkT) = 1$]. Величина $\bar{q} - \bar{q}_1$ отражает вклады в дифференциальную теплоту адсорбции энергии межмолекулярных взаимодействий адсорбат — адсорбат по обычной модели ДВГ [последний член в уравнении (13.44)], а также вклад энергии образования ассоциатов (член с коэффициентом βq_{as}). Рост K_{as} соответствует росту q_{as} , поскольку из уравнения (13.43) следует, что

$$\ln K_{as} = q_{as}/(RT) + B_{as}, \quad (13.45)$$

где константа B_{as} связана с изменением энтропии при ассоциации.

При $\beta = 0$ уравнение (13.44) переходит в уравнение (12.24) для обычной модели ДВГ. Соответствующая предельная линейная зависимость q_{st} от θ видна на рис. 13.5 для малых K_{as} .

13.5. Теплоемкость двухмерного вандерваальсова ассоциированного газа

Выражение для дифференциального и, соответственно, среднего молярного изменения теплоемкости при адсорбции из идеального трехмерного газа с образованием на поверхности адсорбента ДВГ получается дифференцированием по T выражения для диф-

ференциальной и средней молярной теплоты адсорбции [см. уравнение (8.20)]. Выражение для среднего молярного изменения теплоемкости имеет следующий вид:

$$\Delta C = \Delta C_1 + \beta \Delta C_{as} + \frac{q_{as}^2}{RT^2} \frac{\beta(1 - \beta)}{1 + \beta}, \quad (13.46)$$

где ΔC_1 — молярное изменение теплоемкости при адсорбции изолированных единичных молекул; ΔC_{as} — изменение теплоемкости этих молекул при их ассоциации. Величина ΔC растет за счет роста β и q_{as} . Однако множитель $\beta(1 - \beta)/(1 + \beta)$ при $\beta = 0,42$ имеет максимальное значение, равное 0,17, и с дальнейшим ростом β уменьшается (в чем легко убедиться, дифференцируя этот множитель и приравнявая производную нулю). При $\theta = 1$ $\beta = 1$ и третий член в уравнении (13.46) обращается в нуль.

13.6. Двухмерный фазовый переход конденсат — пар и зависимость его критической температуры от ассоциации молекул адсорбата

Ниже критической температуры двухмерного состояния $T_{c,2}$ адсорбированное вещество распадается на две находящиеся в равновесии двухмерные фазы. Определяя из уравнения состояния ДАВГ (13.35) первую и вторую производную двухмерного давления по температуре и приравнявая их к нулю, получаем следующие выражения для параметров критического состояния ДАВГ (критической площади поверхности, приходящейся на одну молекулу, $\omega_{c,2}$, критического заполнения поверхности $\theta_{c,2}$ и критической температуры $T_{c,2}$):

$$\omega_{c,2} = b/\theta_{c,2} = b \left[2 - 3K_{as} + \sqrt{1 + (3K_{as})^2} \right] \quad (13.47)$$

$$T_{c,2} = 2 \left[(\omega_{c,2} - b)^2 a \sqrt{1 + \frac{4K_{as}b}{\omega_{c,2} - b}} \right] / k (\omega_{c,2})^3. \quad (13.48)$$

Нижний индекс $c, 2$ означает здесь критические параметры для двухмерного состояния.

Из выражения (13.47) следует, что относительная критическая площадь $\omega_{c,2}/b$, равная обратной величине критической степени заполнения $\theta_{c,2}$, однозначно связана со значением константы ассоциации ДАВГ при $T_{c,2}$. При $K_{as} = 0$ отношение $\omega_{c,2}/b$ равно трем ($\theta_{c,2} = 0,333$), т. е. значению, соответствующему обычной модели двухмерного вандерваальсова газа (ДВГ). С ростом K_{as} величина $\omega_{c,2}/b = 1/\theta_{c,2}$ быстро уменьшается, приближаясь к предельному значению, равному двум ($\theta_{c,2} = 0,5$). Из уравнения (13.48) вытекает, что критическая температура $T_{c,2}$ с ростом K_{as} повышается. Уже небольшие значения констант ассоциации существенно изменяют критическую температуру двухмерного газа.

По правилу Максвелла фазовый переход двухмерной жидкости (для которой площадь, приходящаяся на молекулу, составляет

ω^l) в двухмерный пар (для которого эта площадь равна ω^v) при $T < T_{c,2}$ определяется соотношением:

$$\pi_s(\omega^v - \omega^l) = \int_l^v \pi d\omega, \quad (13.49)$$

где π_s — давление двухмерного насыщенного пара.

Используя численные методы расчета, можно найти для разных T значения θ_s^l и θ_s^v (или ω_s^l и ω_s^v) при заданных величинах a/b , K_{as} и q_{as} . Кривая, проведенная через найденные так значения ω_s^l и ω_s^v , является бинадалью двухмерного ассоциированного флюида: она отделяет область двухфазной системы от области однофазной системы. Вершина бинадали соответствует критическим параметрам системы. При одинаковых значениях a/b $T_{c,2}$ (ДВГ) меньше $T_{c,2}$ (ДАВГ). Ассоциация приводит к увеличению плотности двухмерной жидкости и к понижению плотности равновесного с ней двухмерного пара.

Теплота двухмерного испарения q_s для модели ДАВГ выражается уравнением:

$$q_s = (\beta_s^l - \beta_s^v) q_{as} + (a/b) (\theta_s^l - \theta_s^v), \quad (13.50)$$

где β_s^l и β_s^v — соответственно, степени ассоциации в двухмерных насыщенных жидкости и паре. При $T \ll T_{c,2}$ значение $\beta_s^l \rightarrow 1$, а $\beta_s^v \rightarrow 0$, поэтому $\theta_s^l \rightarrow 1$ и $\theta_s^v \rightarrow 0$. В этом случае теплота двухмерного испарения

$$q_s = q_{as} + a/b. \quad (13.51)$$

Вблизи же критической температуры $\beta_s^l \rightarrow \beta_s^v$, $\theta_s^l \rightarrow \theta_s^v$ и теплота двухмерного фазового перехода $q_s \rightarrow 0$.

13.7. Определение бинадали для двухмерных ассоциированных состояний

Из уравнения (13.46) видно, что теплоемкость адсорбционной системы весьма чувствительна к ассоциации (диссоциации) адсорбат — адсорбат. Она особенно чувствительна к наличию в системе фазовых переходов. Поэтому, несмотря на сложность экспериментальных измерений теплоемкости адсорбированных веществ, делаются усилия для измерений теплоемкости системы адсорбат — инертный неспецифический адсорбент с небольшой однородной поверхностью, такой как графитированная термическая сажа, в зависимости как от θ , так и от T .

Обычно такие измерения проводятся в дифференциальном калориметре. В одну из ампул с адсорбентом такого калориметра заранее впускается нужное количество адсорбата. Определяется отношение теплоемкости этой ампулы C_1 к теплоемкости другой ампулы C_2^0 , служащей эталоном. Наклон зависимости отношения C_1/C_2^0 от температуры определяется некоторой несимметричностью теплофизических характеристик сравниваемых калориметрических

ампул. Для строго симметричной системы зависимость от T для C_1 и C_2^0 должна быть одной и той же, тогда отношение C_1/C_2^0 не зависит от T . В остальных случаях наблюдается изменение отношения C_1/C_2^0 с ростом температуры. Как видно из рис. 13.6, при измерениях в достаточно надежных и чувствительных калориметрах положение отмечаемого калориметром максимума теплоемкости не зависит от скорости (небольшой) нагревания калориметра.

На рис. 13.7 приведены результаты измерения теплоемкости этанола и *n*-гексана, адсорбированных на ГТС. Для наглядности изображения зависимости величин C_1/C_2^0 от температуры смещены относительно друг друга. Нижние кривые соответствуют чистому адсорбенту; остальные кривые (снизу вверх) — росту θ . Сопоставление этих двух систем интересно тем, что критические температуры их трехмерных состояний жидкость — пар $T_{c,3}$ близки (для *n*-гексана $T_{c,3} = 508$ К, а для этанола $T_{c,3} = 516$ К). Близость значений $T_{c,3}$ для этих веществ связана с тем, что при столь высоких температурах взаимные водородные связи в этаноле образуются лишь в малой степени.

Из рис. 13.7 видно, что для обеих систем наблюдаются максимумы теплоемкости. В области больших заполнений поверхности ГТС максимумы теплоемкости адсорбата лежат вблизи нормальной температуры трехмерного плавления адсорбата T_f . Эти максимумы связаны с изменением трехмерного состояния адсорбатов, с их объемным плавлением. В области же преимущественного заполнения первого слоя молекулами этанола и *n*-гексана кривые, выражающие зависимость теплоемкости от T , проходят через максимумы вдали от T_f , причем для этанола при температурах выше T_f , а для *n*-гексана ниже T_f . С ростом заполнения поверхности вершина максимума вначале сдвигается в сторону более высоких температур, а с дальнейшим ростом θ она смещается в область более низких температур (это особенно отчетливо видно в случае этанола). При этом высота максимума теплоемкости вначале возрастает, а затем убывает и при $\theta > 1$ этот максимум исчезает совсем. В результате образования водородных связей между молеку-

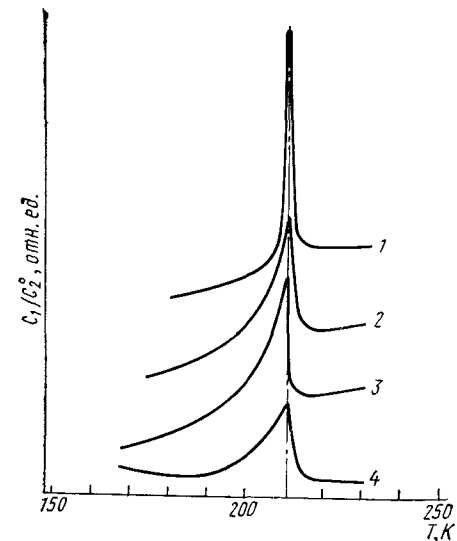


Рис. 13.6. Положения максимумов теплоемкости для системы этанол — ГТС (при заполнении поверхности $\theta = 0,5$) при разных скоростях нагревания калориметра:

1—4 — кривые, соответствующие возрастающим скоростям нагревания

лами этанола $\theta=1$ соответствует образованию на неспецифической поверхности ГТС плотного слоя молекул с упаковкой типа сэндвича (углеводородные группы обращены к ГТС и в противоположную

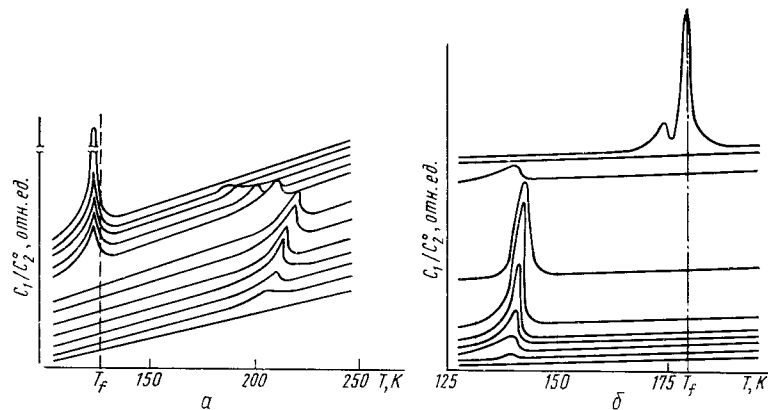


Рис. 13.7. Зависимость теплоемкости адсорбированного на ГТС этанола (а) и гексана (б) от температуры при различных заполнениях поверхности

сторону, а гидроксильные группы, связанные водородными связями, расположены в середине такого слоя. В случае же *n*-гексана значению $\theta=1$ соответствует плотный слой молекул, вытянутых параллельно друг другу вдоль поверхности в *транс*-конформациях.

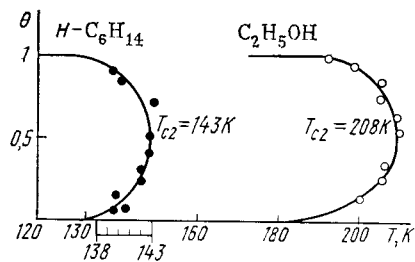


Рис. 13.8. Положения максимумов теплоемкости этанола и *n*-гексана, адсорбированных на ГТС, для разных степеней заполнения θ поверхности в зависимости от температуры (бинодали для двухмерных состояний). (Для *n*-гексана масштаб температур вблизи критической температуры двухмерного состояния увеличен)

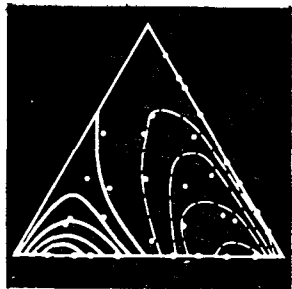
конденсата) к снижению теплоемкости до теплоемкости остающейся двухмерной фазы пара. Кривая, проведенная через максимумы, соответствует бинодали, а ее вершина — критической температуре

двухмерного состояния $T_{c,2}$. Из рис. 13.7, а видно, что для этанола на ГТС $T_{c,2}$ находится вблизи 208 К, т. е. значительно выше температуры плавления трехмерных кристаллов этанола ($T=128$ К). Аналогично изменяется и теплоемкость адсорбированного *n*-гексана (рис. 13.7, б). Для *n*-гексана $T_{c,2}=143$ К и эта температура, в отличие от этанола, ниже температуры плавления трехмерных кристаллов *n*-гексана в неадсорбированном состоянии (178 К).

На рис. 13.8 сопоставлены бинодали для фазовых переходов двухмерных состояний этанола и *n*-гексана, адсорбированных на ГТС, полученные из рис. 13.7. Как было отмечено, критические температуры трехмерного состояния, $T_{c,3}$, для этанола и *n*-гексана близки. Из рис. 13.8 видно, что критические температуры двухмерного состояния этих веществ $T_{c,2}$ резко различаются (более, чем на 50°C). Это вызвано тем, что в трехмерном состоянии этанола при высоких $T_{c,2}$ водородные связи адсорбат — адсорбат не играют существенной роли в общем межмолекулярном взаимодействии адсорбат — адсорбат. В двухмерном же состоянии на таком неспецифическом адсорбенте, как ГТС, $T_{c,2}$ намного ниже $T_{c,3}$. При столь низких температурах образуются водородные связи между молекулами этанола, это увеличивает K_{as} , q_{as} , а следовательно, и $T_{c,2}$ [см. уравнение (13.48)].

Часть III

Адсорбция из растворов и молекулярная жидкостная хроматография



ЛЕКЦИЯ 14. ВЛИЯНИЕ НА АДсорбцию ИЗ РАСТВОРОВ ХИМИИ ПОВЕРХНОСТИ АДсорбЕНТА И МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ КОМПОНЕНТОВ РАСТВОРА С АДсорбЕНТОМ И ДРУГ С ДРУГОМ

Межмолекулярное взаимодействие компонентов раствора с адсорбентом и друг с другом на поверхности и в объеме раствора. Взаимное вытеснение молекул с поверхности адсорбента. Гиббсовская адсорбция, химический потенциал, коэффициент активности и константа Генри для адсорбции компонентов раствора. Изотермы гиббсовской адсорбции из бинарных и трехкомпонентных растворов. Адсорбция из растворов ограниченно растворимых компонентов, капиллярное расслаивание в порах адсорбентов. Влияние температуры. Определенные константы Генри и изотермы адсорбции методом жидкостной хроматографии.

Рекомендуемая литература: [1, 4, 13, 76—82].

14.1. Взаимное вытеснение молекул компонентов раствора с поверхности адсорбента

В случае адсорбции из конденсированных бинарных растворов, даже разбавленных (в отличие от адсорбции из разреженных газов), увеличение адсорбции одного компонента всегда приводит к уменьшению адсорбции другого. На рис. 14.1 это схематически показано на примере адсорбции из бинарного раствора, молекулы компонентов 1 и 2 которого имеют близкие размеры (сравните схему адсорбции из разреженного газа на рис. 7.1). В системе сравнения, в которой нет взаимодействия с адсорбентом, молекулы компонента 1 распределены повсюду равномерно. В реальной системе, благодаря более сильному межмолекулярному взаимодействию с адсорбентом молекул компонента 1, эти молекулы скапливаются у его поверхности в некотором избытке (адсорбция их положительна), вытесняя с поверхности молекулы компонента 2. Межмолекулярные взаимодействия которых с адсорбентом слабее (адсорбция этих молекул отрицательна).

Молекулы как компонента 1, так и компонента 2, испытывают межмолекулярные взаимодействия не только с адсорбентом и друг с другом вдоль поверхности, но и со всеми молекулами в объеме раствора. Последнее, конечно, имеет место и в случае адсорбции из реального газа (например, взаимодействие с газом-носителем в газодсорбционной хроматографии, если этот газ-носитель подается в колонну под достаточно большим давлением). Однако в случае адсорбции из конденсированного флюида — жидкого раствора — межмолекулярное взаимодействие адсорбированных молекул с молекулами в объеме раствора значительно больше. Оно направлено внутрь раствора, т. е. действует в противоположном направлении по отношению к межмолекулярному взаимодействию с адсорбентом. Поэтому суммарное межмолекулярное взаимодействие адсорбент — адсорбат — раствор меньше межмолекулярного взаимодействия адсорбент — адсорбат.

Эти предварительные замечания помогают разобраться в общем характере изотермы адсорбции из растворов и во влиянии на нее химии поверхности адсорбента и природы адсорбата и растворителя. При достаточно высоких концентрациях подразделения компонентов раствора на растворенное вещество и растворитель теряет смысл. В случае бинарных растворов ради удобства будем называть адсорбатом преимущественно адсорбирующийся компонент раствора. Как и при адсорбции газов, значительную помощь при изучении адсорбции из растворов, в особенности из разбавленных растворов, оказывает хроматография, в данном случае открытая М. С. Цветом жидкостная адсорбционная хроматография.

14.2. Определение гиббсовской адсорбции статическими методами

В случае инертных неспецифических адсорбентов, не содержащих на поверхности ионов, диполей, квадрупольей или π -связей, адсорбция воды из воздуха очень мала (см. рис. 1.2 и 12.1). Поэтому при подготовке такого адсорбента к опытам по молекулярной адсорбции из растворов обычно можно ограничиться простым его высушиванием при умеренном нагревании (на воздухе или в токе инертного газа или водорода, если есть опасность окисления по-

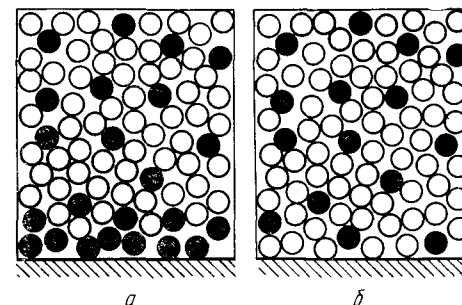


Рис. 14.1. Система с инертным адсорбентом (а) и система сравнения (б) для адсорбции из бинарного раствора молекул одинакового размера:

● — компонент 1; ○ — компонент 2

верхности). Сухой адсорбент вводится далее в раствор известной концентрации и начинается процесс адсорбции.

О кинетике адсорбции из растворов и об установлении равновесия судят по результатам измерений концентрации раствора в различные промежутки времени или непрерывно с помощью того или иного метода анализа. В случае же специфического адсорбента, особенно адсорбента, содержащего на поверхности катионы, жадно поглощающего воду из воздуха, прибегают к предварительной обработке адсорбента в вакууме при нагревании или в токе осушенного газа. Растворы составляют из осушенных тем или иным методом компонентов.

Адсорбент вводят в определенное количество раствора и выдерживают при перемешивании необходимое время, после чего суспензию центрифугируют или дают ей отстояться и раствор анализируют. В результате получают одну точку на кривой кинетики адсорбции или на изотерме равновесной адсорбции.

Разработаны также методы непрерывных измерений. Для измерения концентраций молекулярных растворов обычно применяют соответствующие приборы, например жидкостной рефрактометр, показания которого калибруют по растворам известной концентрации. Для анализа молекулярных растворов в области небольших концентраций удобно использовать жидкостную хроматографию этих растворов на вспомогательных колоннах.

Таким образом, в статических измерениях определяют массу адсорбента m , массу или объем раствора V и концентрации его компонентов i до адсорбции c_i^0 и после адсорбции c_i . Этих величин достаточно, чтобы определить гиббсовскую адсорбцию (см. лекцию 7) как избыток данного компонента в системе с адсорбентом по сравнению с его содержанием в системе сравнения (см. схему на рис. 14.1):

$$n_i^s = (n_i^0 - c_i V) / m = (c_i^0 V^0 - c_i V) / m. \quad (14.1)$$

В случае инертного непористого или достаточно крупнопористого адсорбента можно пренебречь возможным изменением объема жидкого раствора при адсорбции. Тогда $V = V^0$ и

$$n_i^s = (c_i^0 - c_i) V^0 / m. \quad (14.2)$$

Если удельная поверхность адсорбента s известна, то можно получить гиббсовскую адсорбцию в расчете на единицу поверхности $\Gamma_i = n_i^s / A$:

$$\Gamma_i = (c_i^0 - c_i) V^0 / ms. \quad (14.3)$$

Из выражений (14.1)–(14.3) видно, что точность определения адсорбции из статических измерений определяется, в основном, точностью измерения разности концентрации до и после адсорбции. Эта разность зависит от формы изотермы адсорбции (крутизна ее подъема) и от равновесной концентрации (т. е. от положения точки на изотерме адсорбции), а также от отношения объема раст-

вора к массе (поверхности) адсорбента. Все это связано со степенью извлечения компонента i из объема раствора на поверхность адсорбента. Степень извлечения не должна быть очень малой, так как точность определения адсорбции станет при этом также малой, что особенно сказывается при измерениях адсорбции из растворов в области больших c_i .

Применение для анализа растворов метода жидкостной хроматографии позволяет продвинуться в сторону малых концентраций равновесных растворов. Однако это лимитируется чувствительностью детекторов жидкостных хроматографов, которая может быть недостаточной, особенно если компонент плохо поглощает в ультрафиолетовой области спектра (ультрафиолетовые детекторы широко используются в жидкостной хроматографии). Непосредственное определение адсорбции данного компонента из его хроматограммы, полученной на колонне с изучаемым адсорбентом при элюировании изучаемым растворителем, рассмотрено в конце этой лекции.

14.3. Химический потенциал и коэффициент активности адсорбированного вещества, константа Генри

Рассмотрим случай полностью смешивающихся жидкостей 1 и 2. При отсутствии компонента 1 его концентрация $c_1 = 0$ и адсорбция $\Gamma_1 = 0$. При предельно высокой концентрации $c_1 = 1/V_{m,1}$, где $V_{m,1}$ — молярный объем жидкого компонента 1. Избыток Γ_1 из-за малой сжимаемости жидкости также можно считать равным нулю. Таким образом, в обоих предельных случаях ($c_1 = 0$ и $c_1 = 1/V_{m,1}$) величина $\Gamma_1 = 0$. При промежуточных концентрациях $0 < c_1 < 1/V_{m,1}$ $\Gamma_1 \neq 0$ и в зависимости от химии поверхности адсорбента и природы компонентов раствора может быть как больше, так и меньше нуля.

Общим условием равновесия компонента i в адсорбированном состоянии и находящегося в объеме раствора вдали от поверхности является, как и при адсорбции из газовой фазы [см. уравнение (7.8)], равенство химических потенциалов для каждого компонента раствора:

$$\mu_i = \mu_i^v, \quad (14.4)$$

где μ_i — химический потенциал компонента i в адсорбированном состоянии; μ_i^v — его химический потенциал в объеме равновесного раствора вдали от поверхности. При адсорбции бинарного раствора:

$$\mu_1 = \mu_1^v \quad (14.5)$$

$$\mu_2 = \mu_2^v. \quad (14.6)$$

Для зависимости μ_i^v от концентрации объемного раствора вдали от поверхности адсорбента c_i можно воспользоваться выражением:

$$\mu_i^v = \mu_i^{v,0} + RT \ln a_i^v = \mu_i^{v,0} + RT \ln (c_i \gamma_i^v), \quad (14.7)$$

где a_i^v — активность компонента i в объемном растворе; γ_i^v — соответствующий коэффициент активности, определенный так, что при $c_i \rightarrow 0$ $\gamma_i^v \rightarrow 1$. Величина $\mu_i^{v,0}$, равная μ_i^v при $a_i = 1$, не зависит от концентрации раствора ($\mu_i^{v,0}$ зависит лишь от внутренних степеней свободы молекулы компонента i , от межмолекулярных взаимодействий этой молекулы с молекулами остальных компонентов при концентрации c_i^0 , соответствующей значению $a_i = 1$, и от температуры). Так как для бесконечно разбавленного раствора компонента i межмолекулярные взаимодействия молекул сорта i друг с другом исчезают, то при $c_i \rightarrow 0$ $\gamma_i^v \rightarrow 1$.

Для зависимости химического потенциала того же компонента i , находящегося в адсорбированном состоянии, от адсорбции $\Gamma_i > 0$ напомним аналогичное выражение [см. также уравнение (7.12)]:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln(\Gamma_i \gamma_i), \quad (14.8)$$

где при $\Gamma_i \gamma_i = 1$ величина $\mu_i^0 = \mu_i$ зависит, в отличие от $\mu_i^{v,0}$, от потенциальной энергии межмолекулярного взаимодействия с адсорбентом (при постоянной величине $\Gamma_i \gamma_i = 1$), а также с другими молекулами разных компонентов раствора, как адсорбированными, так и находящимися в объеме раствора. При $c_i \rightarrow 0$ и $\Gamma_i \rightarrow 0$ межмолекулярные взаимодействия адсорбированных молекул компонента i друг с другом и с молекулами этого компонента в объеме раствора исчезают, поэтому при $\Gamma_i \rightarrow 0$ величина $\gamma_i \rightarrow 1$. (В лекции 15 будут рассмотрены другие определения активности компонентов раствора в объемном и адсорбированном состоянии.)

Вводя выражения (14.7) и (14.8) в уравнение (14.4), получаем

$$\frac{\Gamma_i \gamma_i}{c_i \gamma_i^v} = \exp\left(\frac{\mu_i^0 - \mu_i^{v,0}}{RT}\right). \quad (14.9)$$

Так как μ_i^0 и $\mu_i^{v,0}$ для данного адсорбента и данной природы компонентов раствора не зависят от изменений c_i и Γ_i , а только от температуры, то при постоянной температуре отношение

$$\Gamma_i \gamma_i / c_i \gamma_i^v = K_{\Gamma, c, i} \quad (14.10)$$

представляет собой константу равновесия компонента i в адсорбированном состоянии и в состоянии объемного раствора (индексы Γ и c указывают на то, что эта константа выражена в единицах Γ и c). Существенно, что $K_{\Gamma, c, i}$ не зависит от изменяющихся вдоль изотермы адсорбции компонента i величин Γ_i и c_i , следовательно, она равна константе Генри:

$$K_{\Gamma, c, i} = K_{\Gamma, c, 1, i}. \quad (14.11)$$

Индекс 1 указывает на предельно малые (нулевые) значения Γ_i и c_i . При этих значениях Γ_i и c_i величины γ_i и γ_i^v равны 1, так что

$$K_{\Gamma, c, 1, i} = \lim_{\Gamma \rightarrow 0, c \rightarrow 0} [\Gamma_i \gamma_i / (c_i \gamma_i^v)] = \lim_{\Gamma \rightarrow 0, c \rightarrow 0} (\Gamma_i / c_i). \quad (14.12)$$

Из уравнений (14.10) и (14.11) получается уравнение изотермы адсорбции из растворов для компонента i :

$$\Gamma_i = K_{\Gamma, c, 1, i} c_i \gamma_i^v / \gamma_i. \quad (14.13)$$

Таким образом, начальный (при $c_i = 0$) наклон изотермы адсорбции равен константе Генри, а отклонения от линейности изотермы адсорбции (от так называемой «области Генри») в случае однородного адсорбента вызваны неидеальностью раствора как вблизи, так и вдали от поверхности. При адсорбции из идеального объемного раствора $\gamma_i^v = 1$ и во всей области концентраций от $c_i = 0$ до $c_i = 1/V_{m, 1}$

$$\Gamma_i = K_{\Gamma, c, 1, i} c_i / \gamma_i. \quad (14.14)$$

Значение γ_i при $\Gamma_i > 0$ может быть как больше, так и меньше единицы или равно единице (в области Генри). Оно отражает сложное соотношение межмолекулярных взаимодействий молекул компонента i с адсорбентом, друг с другом, с молекулами остальных компонентов раствора в адсорбированном состоянии, т. е. со всеми молекулами раствора, на которые распространяются межмолекулярные взаимодействия с адсорбентом.

Связь между значениями Γ_i для разных компонентов будет рассмотрена позже (в лекции 15), так как это требует введения определенных модельных представлений, выходящих за рамки термодинамики Гиббса. Здесь лишь отметим, что при $\Gamma_i < 0$, т. е. при недостатке компонента i вблизи поверхности, формула (14.10) дает $K_{i, 1} < 0$ (индексы Γ, c здесь и далее отброшены) в соответствии с отрицательным наклоном изотермы адсорбции компонента i при $\Gamma_i = 0$. Это отражает преобладание межмолекулярного взаимодействия молекул i с молекулами раствора по сравнению с их взаимодействием с адсорбентом. В жидкостной хроматографии практический интерес представляет разделение компонентов, для которых $\Gamma_i > 0$ и $K_{i, 1} > 0$.

14.4. Влияние на изотерму гиббсовской адсорбции из бинарных растворов химии поверхности адсорбента и природы компонентов раствора

На рис. 14.2 показаны изотермы адсорбции одного и того же вещества (компонента 1) — фенола — на неспецифическом адсорбенте (саже), с которым молекулы фенола не могут образовывать водородные связи, и на специфическом адсорбенте (силикагеле), с силанольными группами поверхности которого молекулы фенола могут образовывать водородные связи. В первом случае положительная адсорбция фенола происходит из раствора в воде (компонент 2), потому что вода слабо адсорбируется на саже (см. рис. 1.2 и 12.1). При небольших заполнениях молекулы фенола ориентируются преимущественно параллельно поверхности. С ростом заполнения адсорбированные молекулы фенола постепенно изменяют свою ориентацию от параллельной поверхности к наклонной, что

соответствует межмолекулярному притяжению адсорбированных молекул фенола друг к другу, неспецифическим межмолекулярным взаимодействиям с сажей и более сильным водородным связям молекул фенола с водой.

Чтобы достичь больших положительных значений адсорбции того же фенола на специфическом адсорбенте — например, на силикагеле с гидроксильрованной поверхностью, надо заменить растворителем

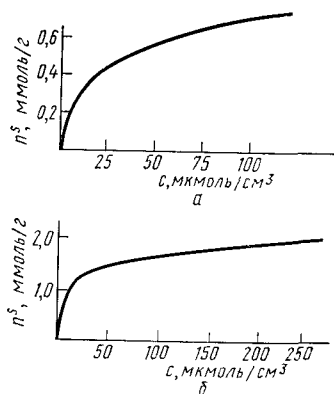


Рис. 14.2. Изотермы адсорбции фенола из растворов в воде на саже (а) и из растворов в *n*-гептане на силикагеле (б)

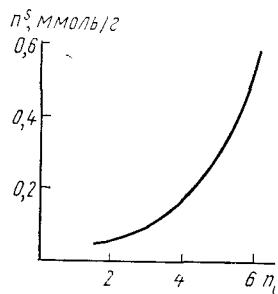


Рис. 14.3. Зависимость гиббсовской адсорбции p^s жирных кислот на саже из водных растворов при одной и той же равновесной концентрации $c \approx 40$ мкмоль/см³ от числа атомов углерода n_c в молекулах кислот

тель, так как вода сама сильно адсорбируется на гидроксильрованной поверхности кремнезема (см. рис. 3.11 и 3.12). Нужно взять такой растворитель, молекулы которого не проявляют специфических межмолекулярных взаимодействий с гидроксильными группами поверхности кремнезема, например *n*-гептан. Таким образом, для сохранения высоких положительных значений Γ_1 при изменении химической природы адсорбента от неспецифического к специфическому надо изменить и природу второго компонента раствора — растворителя, а именно: перейти от полярного растворителя (молекулы группы В или D) к неполярному (молекулы группы А).

По мере роста углеводородной части молекул органического вещества с полярной функциональной группой значительно усиливается адсорбция на неспецифическом адсорбенте из водного раствора. На рис. 14.3 показан быстрый рост адсорбции из разбавленных водных растворов в гомологическом ряду жирных кислот на саже с ростом числа атомов углерода в их молекуле n_c при одинаковой концентрации c_1 .

При замене воды органическим полярным растворителем метанолом, имеющим гидрофобную группу CH_3 , происходит ослабление адсорбции органического вещества 1 на саже. Причиной этого является как конкуренция молекул растворителя — метанола, адсорбирующегося на саже сильнее воды, так и усиление неспецифического межмолекулярного взаимодействия органического вещества с органическим же растворителем, т. е. с объемом раствора.

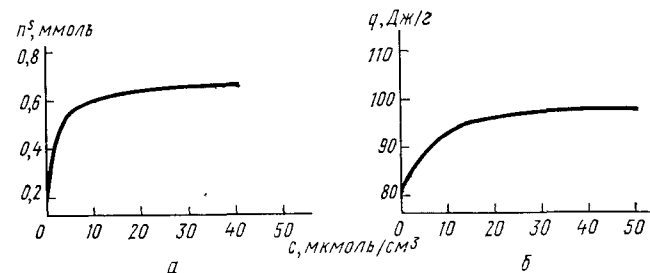


Рис. 14.4. Адсорбция *n*-октадеканола из растворов в метаноле на широкопористом угле:

а — изотерма адсорбции; б — зависимость теплоты смачивания от концентрации *n*-октадеканола в метаноле

Из рис. 14.4 видно, что на неспецифическом углеродном адсорбенте — широкопористом угле — происходит положительная адсорбция более высокомолекулярного спирта *n*-октадеканола $n = \text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{OH}$ из растворов в низкомолекулярном спирте метаноле CH_3OH . Приведенная на этом же рисунке зависимость теплоты смачивания того же адсорбента от концентрации раствора *n*-октанола в метаноле показывает, что молекулы спирта с более длинным углеводородным радикалом энергетически выгоднее располагаются на поверхности адсорбента по сравнению с молекулами метанола. В углеводородной части молекулы *n*-октадеканола концентрация силовых центров — атомов углерода и водорода — на единице площади поверхности, занимаемой этой молекулой, больше, чем концентрация силовых центров на площади, занимаемой восемнадцатью молекулами метанола. Это связано с тем, что валентные расстояния между восемнадцатью атомами углерода в длинной молекуле *n*-октадеканола намного меньше, чем ван-дерваальсовы расстояния между короткими молекулами метанола.

На рис. 14.5 показаны начальные участки изотерм адсорбции ряда ароматических углеводородов на специфическом адсорбенте (силикагеле с гидроксильрованной поверхностью) из растворов в *n*-алканах. Межмолекулярные взаимодействия ароматических углеводородов с этим адсорбентом сильнее, чем насыщенных, потому что ароматические углеводороды образуют водородные связи с силанольными группами поверхности (см. рис. 3.2), в результате этого на силикагеле с гидроксильрованной поверхностью положительно адсорбируются ароматические углеводороды. Здесь также адсорбция усиливается по мере увеличения числа атомов углерода в молекуле

лекуле, но уже по другой причине: по мере увеличения числа ароматических ядер в молекуле углеводорода увеличивается вклад специфического межмолекулярного взаимодействия — водородных связей силанольных групп поверхности с π -электронами бензольных ядер этих многоядерных углеводородов. Из рисунка следует, что в соответствии с этим при частичном дегидроксилировании поверхности кремнезема адсорбция ароматических углеводородов из растворов в алкане ослабляется. Все эти эффекты в сильной степени проявляются при жидкостной хроматографии ароматических углеводородов на колоннах с гидроксиллированным силикагелем (лекция 16).

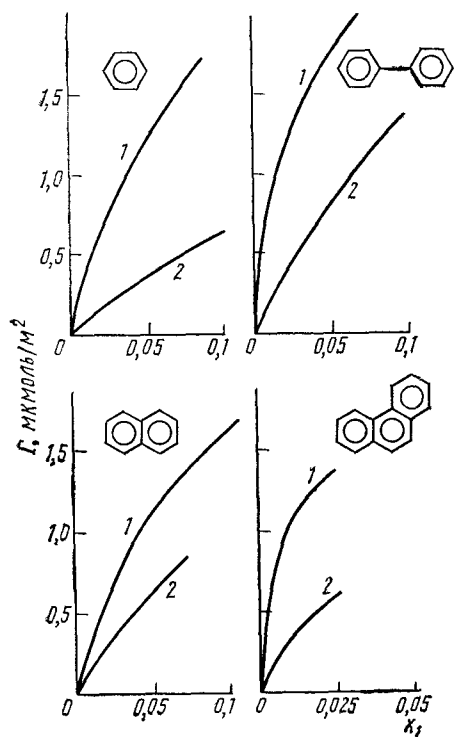


Рис. 14.5. Изотермы гиббсовской адсорбции ряда ароматических углеводородов из растворов в *n*-гептане (бензол — из *n*-гексана) на гидроксиллированной поверхности силикагеля (1) и на сильно дегидроксилированной поверхности того же силикагеля (2). (Концентрации равновесных растворов выражены в мольных долях x_1)

неспецифическом адсорбенте — прокаленной в токе водорода саже. В первом и во втором случае адсорбция положительна во всем интервале концентраций бензола c_1 и *n*-гексан практически полностью вытесняется с поверхности цеолита и гидроксиллированной поверхности силикагеля. В третьем же случае из разбавленных растворов в *n*-гексане бензол адсорбируется хотя и слабо, но положительно (это объясняется более сильными межмолекулярными взаимодействиями гексан — гексан в объемном растворе и бензол — сажа на

поверхности), а из концентрированных растворов бензола в *n*-гексане бензол адсорбируется на саже отрицательно, а положительно адсорбируется *n*-гексан (здесь сказывается влияние более сильного

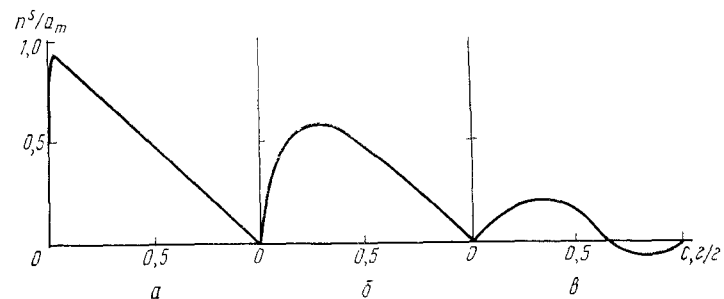


Рис. 14.6. Изотермы адсорбции бензола из растворов в *n*-гексане на цеолите NaX (а), на силикагеле с гидроксиллированной поверхностью (б) и на графитированной саже (в), a_m — предельное полное содержание бензола на адсорбенте (см. лекцию 15)

межмолекулярного взаимодействия бензол — бензол в объемном растворе). Значения гиббсовской адсорбции бензола из растворов в насыщенном углеводороде на неспецифическом адсорбенте невелики и при некоторой средней концентрации, при которой изотерма адсорбции пересекает ось концентраций, адсорбция равна нулю (при этой концентрации и температуре компоненты 1 и 2 не могут быть разделены адсорбционным методом на таком адсорбенте).

Наконец, на рис. 14.7 представлены изотермы адсорбции на одном и том же адсорбенте — силикагеле с гидроксиллированной поверхностью из растворов в *n*-алканах (гексане, гептане) для ряда углеводородов с уменьшающейся способностью к образованию водородной связи с силанольными группами:

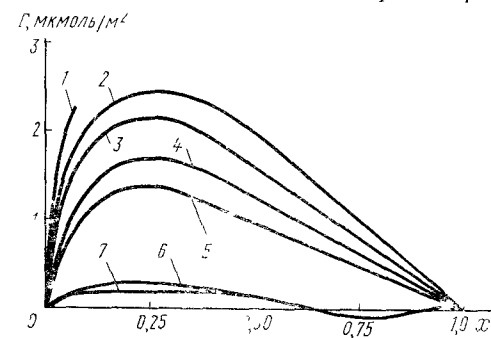


Рис. 14.7. Изотермы адсорбции на силикагеле с гидроксиллированной поверхностью ряда углеводородов с уменьшающейся способностью к специфическим межмолекулярным взаимодействиям с силанольными группами из растворов в *n*-гексане и *n*-гептане (x — мольная доля раствора)

1 — нафталин, 2 — бензол, 3 — толуол, 4 — циклогексен, 5 — цис-1, 6 — пиктогексан, 7 — метилциклогексан

ароматических, цикленов, алкенов и цикланов. Наиболее сильно адсорбируется ароматический углеводород с конденсированными ядрами — нафталин. Углеводороды с двойной связью занимают промежуточное положение, а наиболее слабо адсорбируются цикланы.

14.5. Адсорбция из трехкомпонентных растворов

Изучение адсорбции из многокомпонентных и, в частности, трехкомпонентных растворов имеет большое значение, так как на практике чаще всего приходится иметь дело именно с адсорбцией из многокомпонентных растворов. В жидкостной хроматографии даже

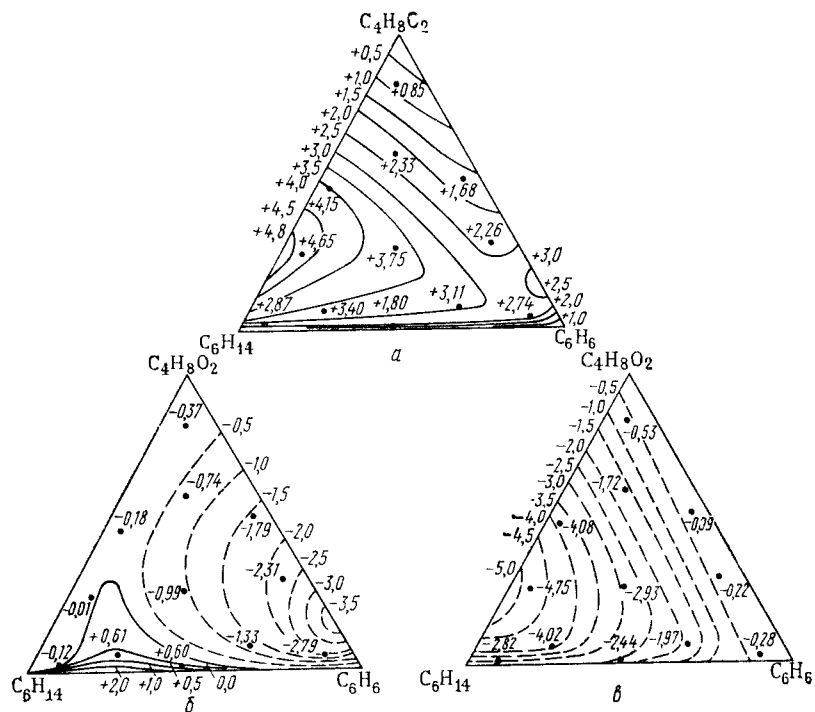


Рис. 14.8. Изотермы адсорбции Γ (мкмоль/м²) на гидроксильной поверхности силикагеля из тройных растворов диоксан — бензол — гексан:

а — адсорбция диоксана, *б* — бензола; *в* — *n*-гексана, кривые — линии одинаковых значений Γ (указаны у кривых) соответствующих компонентов, точки — концентрации растворов (в мольных долях), для которых проводилось определение адсорбции соответствующих компонентов

при хорошем разделении компонентов в случае смешанного растворителя (элюента) в колонне происходит адсорбция из трехкомпонентного раствора.

На рис. 14.8 показана адсорбция из трехкомпонентного раствора *n*-гексана, бензола и диоксана на гидроксильной поверхности силикагеля. Равновесные концентрации растворов этих летучих компонентов определялись методом газовой хроматографии. Изотерма гиббсовской адсорбции данного компонента *i* из трехкомпонентного раствора представляет собой поверхность в координатах: адсорбция Γ_i — состав равновесного трехкомпонентного раствора.

Эту поверхность можно изобразить в виде проекций линий одинаковой адсорбции Γ_i на концентрационный треугольник Гиббса. На рис. 14.8, *а* показана проекция поверхности, выражающей изотерму адсорбции диоксана на кремнеземе с гидроксильной поверхностью из раствора, содержащего *n*-гексан, бензол и диоксан. На рис. 14.8, *б* дана соответствующая проекция изотермы адсорбции

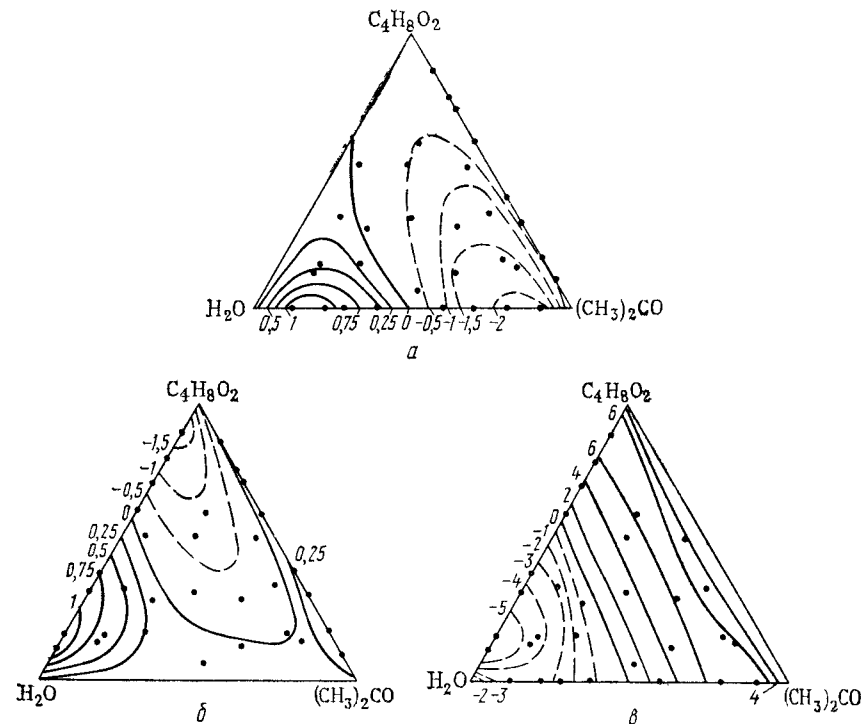


Рис. 14.9. Изотермы адсорбции Γ (мкмоль/м²) на гидроксильной поверхности силикагеля из тройных растворов ацетон — диоксан — вода:

а — адсорбция ацетона, *б* — адсорбция диоксана, *в* — адсорбция воды, кривые — линии одинаковых значений Γ (указаны у кривых) соответствующих компонентов, точки — концентрации растворов (в мольных долях), для которых проводилось определение адсорбции соответствующих компонентов

бензола и на рис. 14.8, *в* — *n*-гексана. Сплошные линии выражают одинаковые значения положительной гиббсовской адсорбции Γ_i , а пунктирные — отрицательной. При любых значениях равновесных концентраций адсорбция диоксана в этой системе положительна, а *n*-гексана — отрицательна. Адсорбция диоксана положительна потому, что его молекулы образуют с гидроксильными группами поверхности сильную водородную связь при любых его концентрациях в растворе в углеводородах. Адсорбция *n*-гексана повсюду отрицательна, так как *n*-гексан адсорбируется только неспецифически. Адсорбция же бензола меняется от положительной к отрицательной

в зависимости от состава равновесного раствора. Энергия адсорбции бензола больше, чем гексана, но меньше, чем диоксана. Поэтому при малых концентрациях даже очень сильно адсорбирующегося диоксана адсорбция бензола, проявляющего слабое специфическое взаимодействие с гидроксильными группами поверхности силикагеля, положительна. Но по мере увеличения концентрации диоксана адсорбция бензола резко уменьшается. При малых и больших концентрациях бензола в растворе гиббсовская адсорбция бензола становится отрицательной уже при концентрации диоксана, равной 3%. Таким образом, применение смешанных растворителей позволяет в сильной степени влиять на адсорбцию одного и того же компонента на одном и том же адсорбенте.

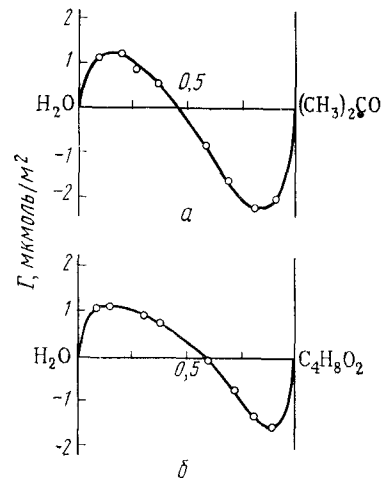


Рис. 14.10. Изотермы адсорбции ацетона (а) и диоксана (б) из бинарных растворов в воде на гидроксильной поверхности силикагеля

Стороны треугольника Гиббса представляют собой проекции соответствующих изотерм адсорбции из бинарных растворов. Изотерма адсорбции бензола из растворов в *n*-гексане была уже приведена на рис. 14.6, б. Адсорбция диоксана из растворов в бензоле на гидроксильной поверхности силикагеля меньше, чем из растворов в *n*-гексане из-за того, что, в отличие от молекул гексана, молекулы бензола образуют с силанольными гидрок-

сильными группами слабые водородные связи (см. рис. 3.5).

На рис. 14.9 приведены изотермы адсорбции диоксана, ацетона и воды из их трехкомпонентных растворов на силикагеле с гидроксильной поверхностью. Полярные органические вещества — ацетон и диоксан — в широкой области концентраций тройных растворов адсорбируются положительно, несмотря на наличие воды в равновесном растворе.

На рис. 14.10 представлены изотермы адсорбции ацетона и диоксана из бинарных водных растворов. Эти полностью смешивающиеся с водой органические вещества положительно адсорбируются на гидроксильной поверхности силикагеля в широкой области концентраций. В этой области концентраций межмолекулярные суммарные неспецифические и специфические (водородная связь с силанольными группами адсорбента) взаимодействия молекул ацетона и диоксана со всем скелетом силикагеля и с его поверхностными силанольными группами больше, чем у молекул воды, неспецифическое взаимодействие которых с любыми адсорбентами мало (см. рис. 1.2, 3.12 и 12.1). Следует отметить, что в водных растворах органических веществ большую роль играют так

называемые «гидрофобные» взаимодействия, приводящие к усилению структурирования воды вокруг таких молекул органических веществ, как ацетон и другие, имеющие углеводородные и полярные группы. Все это имеет большое значение в молекулярной жидкостной хроматографии водных растворов на силикагеле с гидроксильной поверхностью (см. лекцию 16).

14.6. Адсорбция из растворов ограниченно растворимых жидких компонентов, капиллярное расслаивание в порах адсорбентов, влияние температуры

В случае адсорбции паров в порах смачиваемого адсорбента происходит капиллярная конденсация пара. Эта конденсация из-за отрицательной кривизны менисков в порах происходит при более

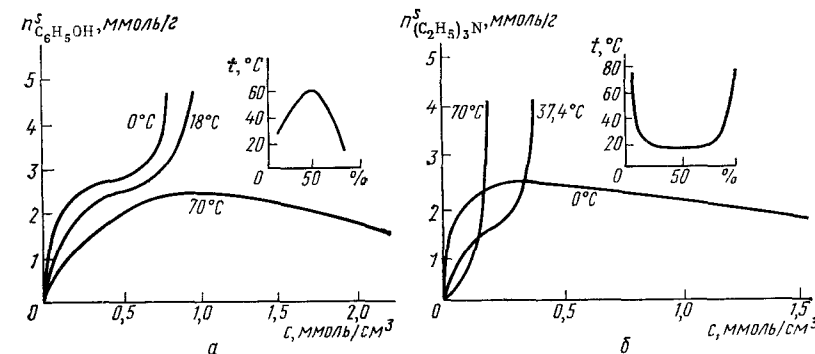


Рис. 14.11. Влияние температуры на адсорбцию из расслаивающихся водных растворов на широкопористом угле:

а — фенол (верхняя критическая температура смешения); б — триэтиламин (нижняя критическая температура смешения); справа приведены диаграммы объемной растворимости для соответствующих систем

низких давлений пара, чем конденсация на плоской поверхности жидкости (см. рис. 3.2, 4.9). Аналогичное явление имеет место при адсорбции из расслаивающихся при приближении к объемному насыщению жидких растворов: расслаивание в порах смачиваемого раствором адсорбента происходит при более низких концентрациях, чем при образовании плоской поверхности раздела между двумя ограниченно смешивающимися жидкостями. Так как вода хорошо смачивает гидроксильную поверхность силикагеля, а органические жидкости хорошо смачивают и гидрофобные поверхности, то явление капиллярного расслаивания может играть существенную роль при адсорбции и жидкостной хроматографии из увлажненных органических растворителей на полярных пористых адсорбентах и из смесей органических веществ с водой при адсорбции и жидкостной хроматографии на неполярных (гидрофобизированных) пористых адсорбентах.

На рис. 14.11 представлены примеры капиллярного расслаивания в порах широкопористого угля систем с верхней и нижней кри-

тическими температурами смешения с водой. При температурах полного смешения наблюдаются обычные изотермы гиббсовской адсорбции с максимумом (см. рис. 14.6, 14.7). При температурах, при которых происходит объемное расслаивание раствора на два сосуществующих жидких раствора разного состава, адсорбция органического компонента в порах активного угля резко возрастает. В этом случае происходит не только поверхностное, но и объемное заполнение части пор (в соответствии с их размерами) жидкостью, преимущественно содержащей органическое вещество. Поры силикагеля при капиллярном расслаивании заполняются обычно жидкостью, содержащей в основном воду.

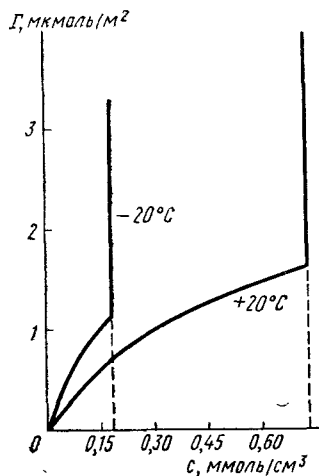


Рис. 14.12. Влияние температуры на адсорбцию из бинарных растворов нафталина в *n*-гептане на силикагеле; вертикальные линии — кристаллизация нафталина при насыщении объемного раствора

Если же при насыщении объемного раствора происходит не расслаивание на две жидкости, а выделение кристаллов, роста адсорбции при приближении к насыщению не происходит. На рис. 14.12 представлены изотермы адсорбции нафталина из растворов в *n*-гептане на силикагеле, измеренные вплоть до выпадения кристаллов нафталина. Растворимость нафталина растет с ростом температуры, поэтому при 20°С можно получить более высокие значения адсорбции, чем при —20°С, за счет возможности достичь значительно более высоких концентраций нафталина. В той же области концентраций, в которой при этих температурах в объеме существует гомогенный раствор нафталина в *n*-гептане, рост температуры уменьшает адсорбцию при данной концентрации (как и адсорбцию из газовой фазы, см. рис. 8.1).

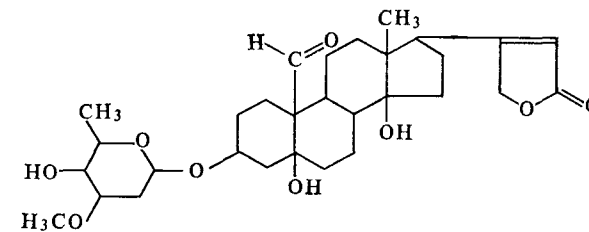
Рост температуры уменьшает адсорбцию на всем интервале концентраций и в случае неограниченно взаимно растворимых веществ, когда изотермы адсорбции имеют вид, представленный на рис. 14.6 и 14.7.

14.7. Определение константы Генри и изотермы адсорбции прямым применением метода жидкостной хроматографии

Для определения константы Генри и изотермы адсорбции из растворов может быть использована жидкостная хроматография. Во-первых, как уже указывалось в разделе 14.2, с помощью жидкостной хроматографии на аналитических колонках можно определять концентрации равновесных растворов над изучаемым адсорбентом при статических определениях изотермы адсорбции, когда равновесие заведомо достигается. Для этих целей может быть ис-

пользована и газовая хроматография, однако только для анализа летучих компонентов раствора. Во-вторых, константа Генри и изотерма адсорбции из растворов, особенно в области весьма малых концентраций, могут быть определены непосредственно из самих хроматограмм адсорбата при его элюировании растворителем из колонны с исследуемым адсорбентом.

Рассмотрим сопоставление хроматографических (т. е. динамических) и статических (равновесных) определений изотерм адсорбции на силанизированной, т. е. неполярной, поверхности силикагеля из водно-этанольных (т. е. полярных) растворов нелетучего компонента — сердечного гликозида цимарина:



(14.15)

На гидроксированной поверхности силикагеля этот гликозид настолько сильно адсорбируется, что не выходит из колонны за приемлемое время. Поэтому для уменьшения адсорбции цимарина был выбран силанизированный диметилдихлорсиланом силикагель (см. лекцию 5).

На рис. 14.13 представлены хроматограммы четырех малых доз растворов цимарина в элюенте этанол — вода, концентрация цимарина в которых изменялась в пределах от 0,0646 до 0,4400 мг/см³. Пики в этой области остаются симметричными и положение их максимума не изменяется. Из определения времени удерживания цимарина и практически неадсорбируемого на гидрофобизированной поверхности из водных растворов компонента (весьма гидрофильной галловой кислоты) при независимости времени удерживания от размеров частиц адсорбента для оптимальной скорости потока при разных длинах колонн был получен удерживаемый объем на 1 г адсорбента $V_{g,1} = K_{n,s,c,1} = 4,9 \text{ см}^3/\text{г}$ (здесь $K_{n,s,c,1}$ — соответствующая константа Генри для адсорбции цимарина на силанизированном силикагеле из водно-этанольного элюента).

Далее для более высоких концентраций цимарина была определена изотерма адсорбции по уравнениям для равновесной хроматографии, рассмотренным в лекции 7. При этом измерялось количество адсорбата, введенное в колонну с известной массой адсорбента. Изменялась также скорость потока. Рассчитывались интегралы, соответствующие исправленным временам удерживания разных доз (концентраций) адсорбируемого вещества [см. уравнение (7.34)] и площадям соответствующих пиков, и находились адсорбция и концентрация равновесного раствора *c*. На рис. 14.14

приведена полученная из этих данных линейная зависимость n^s от c , т. е. начальная часть изотермы адсорбции цимарина из указанного элюента на силанизированном силикагеле. Наклон этой изотермы составляет $5,0 \text{ см}^3/\text{г}$, т. е. практически совпадает с константой Генри, полученной из симметричных пиков для самых малых концентраций (см. рис. 14.13).

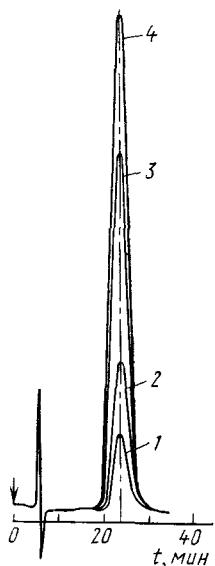


Рис. 14.13. Хроматограммы на силикагеле, силанизированном диметилдихлорсиланом, растворов цимарина различных концентраций:

1 — 0,0646; 2 — 0,1292;
3 — 0,3268; 4 — 0,4400
мг/см³; элюент этанол —
вода (7 : 3); 20°C; ультрафиолетовый детектор;
длина волны 217 нм

Определение гиббсовской адсорбции n^s статическим методом производилось по формуле (14.2), причем концентрации цимарина в исходном и в равновесном растворе над адсорбентом находили методом жидкостной хроматографии на вспомогательной колонне. На рис. 14.15 показана изотерма, определенная в статических условиях при более высоких (приблизительно на два порядка), чем на рис. 14.14, концентрациях. Экстраполяция наклона этой изотермы к $c=0$ дает $K_{n^s, c, 1} = 5,0 \text{ см}^3/\text{г}$, что также практически совпадает со значениями, полученными из хроматограмм. Таким образом, прямой метод жидкостной хроматографии (из анализа формы пиков) позволяет в этом случае слабой адсорбции найти правильное (равновесное) значение константы Генри и определить недоступную для статических измерений начальную часть изотермы адсорбции. Так как элюент здесь состоит из смеси этанола (30%) и воды (70%), а адсорбентом служит гидрофобизированный силикагель, то попадание в элюент влаги из воздуха не может повлиять на величины

$K_{n^s, c, 1}$ и n^s .

В случае же адсорбции на полярном адсорбенте из неполярного растворителя попадание в элюент влаги из воздуха из-за ее адсорбции на поверхности полярного адсорбента может сильно повлиять на величины K_1 и Γ , поэтому надо принимать меры для тщательной осушки адсорбента и элюента (цеолитом) до его входа в колонну, а также для того, чтобы не внести влагу вместе с дозой изучаемого компонента.

Наряду с элюционным методом для определения изотермы адсорбции из растворов применяют метод фронтальной хроматографии, когда в колонну с адсорбентом подается раствор известной концентрации. Адсорбцию находят анализом фронта (выходной кривой).

Таким образом, следует добиваться согласия начальной части изотермы адсорбции, доступной для определения прямым методом жидкостной хроматографии, с соответствующим участком изотер-

мы адсорбции, доступным для измерения статическим методом. Уменьшение размеров зерен адсорбента, расширение его пор, оптимизация скорости потока и сохранение постоянства всех парамет-

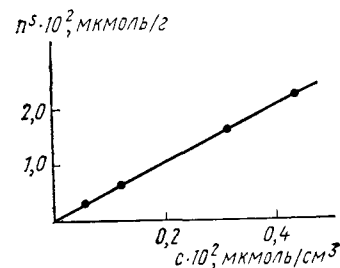


Рис. 14.14. Изотерма адсорбции цимарина из раствора вода — этанол (7 : 3) при 20°C на силикагеле, силанизированном диметилдихлорсиланом. Точки — величины, вычисленные из хроматограмм, представленных на рис. 14.13

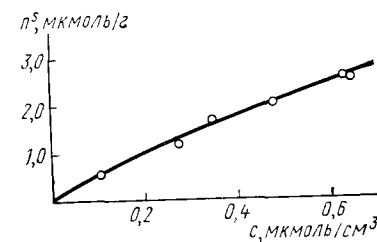


Рис. 14.15. Изотермы адсорбции цимарина из раствора вода — этанол (7 : 3) при 20°C на силикагеле, силанизированном диметилдихлорсиланом. Точки — величины, вычисленные из хроматограмм с помощью жидкостной хроматографии на вспомогательной аналитической колонне

ров работы колонны могут значительно расширить область концентраций, доступную для изучения прямым методом жидкостной хроматографии.

Физико-химические основы селективности разделения при аналитических применениях жидкостной адсорбционной молекулярной хроматографии рассмотрены в лекциях 16 и 17.

ЛЕКЦИЯ 15. АДОРБЦИЯ ИЗ РАСТВОРОВ И МОДЕЛЬ ДВУХМЕРНОГО ПОВЕРХНОСТНОГО РАСТВОРА ПОСТОЯННОЙ ТОЛЩИНЫ

Поверхностный раствор как мономолекулярный слой постоянной толщины. Избыточная адсорбция, молярная доля и полное содержание компонента в поверхностном бинарном растворе. Изотермы избыточной адсорбции и поверхностной концентрации. Связь коэффициента распределения компонента между поверхностным и объемным растворами с избыточной адсорбцией. Положение максимума изотермы адсорбции, константа адсорбционного равновесия и коэффициенты активности компонентов поверхностного раствора.

Рекомендуемая литература: [4, 42, 76, 77, 80—85].

15.1. Разные способы представления избыточной адсорбции и их связь с гиббсовской адсорбцией

В соответствии с определением Гиббса в лекции 14 мы рассматривали величины адсорбции Γ_i [см. выражения (14.1)—(14.3)], не зависящие от какой-либо модели поверхностного раствора и его толщины. Это определение соответствовало описанному в лекции 14 статическим измерениям Γ_i , а также расчетам Γ_i из жидкостных

хроматограмм для разных доз. Однако экспериментальное измерение Γ_i [см. выражение (14.2)] содержит допущение о том, что плотность раствора остается неизменной вплоть до поверхности адсорбента. Поэтому наряду с определением адсорбции $\Gamma_i^{(v)}$, даваемым уравнением (14.3), были введены и другие определения. Верхний индекс (v) указывает на то, что сравнивается раствор, на который распространяется действие сил межмолекулярного взаимодействия с адсорбентом, с раствором равного объема в системе сравнения, т. е. вне действия сил взаимодействия с адсорбентом. Это соответствует определению Гиббса. Однако при экспериментальных измерениях $\Gamma_i^{(v)}$ возникает дополнительное неудобство помимо возможного изменения объема раствора в результате адсорбции, т. е. неравенства V и V^0 в выражении (14.1). Это неудобство заключается в том, что плотность раствора, а значит, и его молярная концентрация c , зависят от температуры. В связи с этим были введены два негиббсовских определения избыточной адсорбции, в основу которых было положено сравнение растворов в системе с адсорбентом и в системе сравнения, имеющих равные массы или равные числа молей раствора. В первом случае пользуются выражениями концентраций растворов через массовые доли g_i :

$$\Gamma_i^{(m)} = \frac{m_s (g_i^0 - g_i)}{M_i m_s}, \quad (15.1)$$

где m_s — масса раствора; g_i^0 и g_i — массовые доли в нем компонента i соответственно до и после адсорбции; M_i — молекулярная масса компонента i ; m и s , как и ранее [см. выражение (14.3)], — масса и удельная поверхность адсорбента. Во втором случае пользуются сравнением растворов с равным общим числом молей n :

$$\Gamma_i^{(n)} = n (\bar{x}_i^0 - x_i) / m_s, \quad (15.2)$$

где x_i^0 и x_i — мольные доли компонента i соответственно в исходном (до адсорбции) и в равновесном с адсорбентом растворе.

Величины $\Gamma_i^{(v)}$, $\Gamma_i^{(m)}$ и $\Gamma_i^{(n)}$ не равны друг другу. Связь между ними можно найти следующим путем. Если допустить, что уравнение Гиббса остается справедливым не только при определении избыточной адсорбции как $\Gamma^{(v)}$, но и как $\Gamma^{(m)}$ и $\Gamma^{(n)}$, то из этого уравнения следует, что для адсорбции бинарного раствора

$$-d\sigma = \Gamma_1^{(v)} d\mu_1 + \Gamma_2^{(v)} d\mu_2. \quad (15.3)$$

Здесь в верхних индексах у $\Gamma^{(v)}$ в скобках можно поставить как v , так и m или n . Наряду с этим для системы сравнения (или для раствора вдали от поверхности) можно использовать уравнение Гиббса — Дюгема. При постоянном давлении оно имеет вид:

$$x_1 d\mu_1 + x_2 d\mu_2 = 0. \quad (15.4)$$

Откуда

$$d\mu_2 = -\frac{x_1}{x_2} d\mu_1. \quad (15.5)$$

Введя это уравнение в уравнение (15.3), получаем

$$-d\sigma/d\mu_1 = \Gamma_1^{(v)} - (x_1/x_2) \Gamma_2^{(v)}. \quad (15.6)$$

Для каждой данной концентрации объемного раствора в данной системе раствор — адсорбент при постоянной температуре левая часть этого уравнения постоянна, следовательно, постоянна и правая часть, т. е.

$$\Gamma_1^{(v)} - (x_1/x_2) \Gamma_2^{(v)} = \Gamma_1^{(m)} - (x_1/x_2) \Gamma_2^{(m)} = \Gamma_1^{(n)} - (x_1/x_2) \Gamma_2^{(n)}. \quad (15.7)$$

Как уже было отмечено в лекции 14, для адсорбции из конденсированных растворов характерно вытеснение молекулами преимущественно адсорбирующегося компонента, например компонента 1, молекул слабее адсорбирующегося компонента (компонента 2). Можно ввести следующие правила взаимного вытеснения компонентов для рассмотренных трех случаев сравнения равных по объему, по массе и по числу молей порций растворов над адсорбентом и свободного раствора той же концентрации:

$$\Gamma_1^{(v)} \bar{v}_1 + \Gamma_2^{(v)} \bar{v}_2 = 0; \quad (15.8)$$

$$\Gamma_1^{(m)} M_1 + \Gamma_2^{(m)} M_2 = 0; \quad (15.9)$$

$$\Gamma_1^{(n)} + \Gamma_2^{(n)} = 0, \quad (15.10)$$

где \bar{v}_1 и \bar{v}_2 — парциальные молярные объемы компонентов; M_1 и M_2 — их молекулярные массы. (Следует помнить, что порции равного объема v не равны порциям равной массы m и не равны порциям, содержащим равное число молей n .) Из этих правил взаимного вытеснения следует, что

$$\Gamma_2^{(v)} = -(\bar{v}_1/\bar{v}_2) \Gamma_1^{(v)}; \quad (15.11)$$

$$\Gamma_2^{(m)} = -(M_1/M_2) \Gamma_1^{(m)}; \quad (15.12)$$

$$\Gamma_2^{(n)} = -\Gamma_1^{(n)}. \quad (15.13)$$

Подставляя эти выражения в уравнение (15.7), получаем следующую связь между величинами $\Gamma_1^{(v)}$, $\Gamma_1^{(m)}$ и $\Gamma_1^{(n)}$:

$$\Gamma_1^{(v)} \left(1 + \frac{x_1 \bar{v}_1}{x_2 \bar{v}_2}\right) = \Gamma_1^{(m)} \left(1 + \frac{x_1 M_1}{x_2 M_2}\right) = \Gamma_1^{(n)} \left(1 + \frac{x_1}{x_2}\right) \quad (15.14)$$

или

$$\Gamma_1^{(v)} (\bar{v}/\bar{v}_2) = \Gamma_1^{(m)} (\bar{M}/M_2) = \Gamma_1^{(n)}, \quad (15.15)$$

где $\bar{v} = x_1 \bar{v}_1 + x_2 \bar{v}_2$ — средний молярный объем при данной концентрации раствора x_1 ; $\bar{M} = x_1 M_1 + x_2 M_2$ — средняя молекулярная масса при x_1 . Отсюда следует, что

$$\Gamma_1^{(v)} = (\delta/\delta_2) \Gamma_1^{(m)}, \quad (15.16)$$

где δ_2 — плотность чистой жидкости 2; δ — средняя плотность бинарного раствора.

Эти формулы позволяют находить $\Gamma_1^{(v)}$ из измерений $\Gamma_1^{(m)}$, если известны плотности δ_2 и δ , а также $\Gamma_1^{(n)}$ из измерений $\Gamma_1^{(v)}$ и $\Gamma_1^{(m)}$. В дальнейшем в этой лекции будут рассматриваться величины $\Gamma_1^{(n)}$, для которых правило взаимного вытеснения (15.13) в рамках рассматриваемой модели особенно просто. Верхний индекс (n) для простоты записей отбросим.

15.2. Модель бинарного адсорбированного раствора как мономолекулярного слоя постоянной толщины или как адсорбированного раствора постоянного объема

При изучении адсорбции из растворов часто пользуются моделями поверхностного раствора, в частности, моделью мономолекулярного слоя постоянной толщины. В лекции 7 отмечалось, что такая модель вводит чуждую термодинамике Гиббса величину — толщину адсорбционного слоя. Обычно толщина адсорбционного слоя не сохраняется постоянной вследствие различий в размерах молекул компонента 1 и 2 и изменения их ориентации с изменением заполнения поверхности адсорбента. Однако есть случаи, когда толщина адсорбционного слоя при адсорбции из бинарного раствора приблизительно сохраняется. К ним относится, например, адсорбция плоских молекул, таких как симметричные полиметилбензолы и ароматические углеводороды с конденсированными ядрами на гидроксильной поверхности силикагеля из растворов в n -алканах (см. рис. 14.5—14.7, а также лекцию 16). Эти ароматические углеводороды ориентируются преимущественно параллельно поверхности, образуя мономолекулярный поверхностный раствор, толщина которого с ростом концентрации таких ароматических углеводородов в объемном растворе изменяется мало и остается близкой к ван-дерваальсовым размерам толщины бензольного ядра и молекул растворителя — n -алкана в вытянутой конформации. В этой лекции будут рассмотрены свойства такой двумерной модели поверхностного раствора постоянной толщины.

Имеется и другой случай адсорбции из бинарных растворов, когда можно принять объем адсорбированного раствора приблизительно постоянным. Это адсорбция из растворов цеолитами. Межмолекулярные взаимодействия адсорбированных молекул с цеолитами распространяются, как было показано в лекциях 2 и 11, на всю большую полость, в которую проникают молекулы компонентов раствора близких размеров при отсутствии молекулярноситового эффекта. Правда, здесь довольно трудно говорить о постоянстве объема адсорбированного раствора, так как степень заполнения полостей цеолита зависит от конфигурации молекул компонентов, а следовательно и от их концентрации, однако все молекулы в полостях цеолита являются адсорбированными.

15.3. Определение из избыточной адсорбции полного содержания и мольной доли компонента в поверхностном бинарном мономолекулярном растворе

Обозначим через α_1 и α_2 полные поверхностные концентрации компонентов мономолекулярного бинарного раствора (обычно их выражают в микромолях на 1 м^2 или числом молекул на 1 нм^2). Сумма $\alpha_1 + \alpha_2$ — общее число молей обоих компонентов на единице поверхности адсорбента, т. е. в адсорбированном растворе рассматриваемой модели. Если мольная доля компонента 1 в равновесном трехмерном растворе составляет x_1 , то в отсутствие преимущественной его адсорбции, т. е. при $\Gamma_1 = 0$, общее содержание компонента 1 в мономолекулярном двумерном растворе составило бы $(\alpha_1 + \alpha_2)x_1$. В действительности же из-за межмолекулярных взаимодействий в адсорбционной системе в поверхностном растворе общее содержание компонента 1 составляет α_1 . Поэтому в рамках рассматриваемой модели

$$\alpha_1 = (\alpha_1 + \alpha_2)x_1 + \Gamma_1. \quad (15.17)$$

Определим теперь мольную долю компонента 1 в двумерном поверхностном растворе:

$$x_1^s = \alpha_1 / (\alpha_1 + \alpha_2). \quad (15.18)$$

Чтобы выразить α_1 и x_1^s через измеряемую в статических и хроматографических опытах гиббсовскую адсорбцию Γ_1 (см. лекцию 14), надо из выражений (15.17) и (15.18) исключить α_2 . Рассмотрим произведение $\alpha_1 \omega_{m,1}$, где $\omega_{m,1}$ — площадь, приходящаяся в плотном монослое чистого компонента 1 на один его моль (или на одну его молекулу). Это произведение представляет собой долю площади поверхности адсорбента, занятую молекулами компонента 1. Соответствующая доля площади поверхности адсорбента, занятая молекулами компонента 2, составляет $\alpha_2 \omega_{m,2}$. Сумма этих долей равна единице площади поверхности адсорбента:

$$\alpha_1 \omega_{m,1} + \alpha_2 \omega_{m,2} = 1, \quad (15.19)$$

откуда

$$\alpha_2 = \frac{1}{\omega_{m,2}} - \alpha_1 \frac{\omega_{m,1}}{\omega_{m,2}}. \quad (15.20)$$

Отношение молярных площадей компонентов 1 и 2

$$\omega_{m,1} / \omega_{m,2} = \beta \quad (15.21)$$

представляет собой коэффициент вытеснения β , поэтому

$$\omega_{m,2} = \omega_{m,1} / \beta = 1 / (\beta \alpha_{m,1}), \quad (15.22)$$

где $\alpha_{m,1}$ — предельная концентрация компонента 1 в плотном монослое. Подстановка выражений (15.21) и (15.22) в уравнение (15.20) дает

$$\alpha_2 = \beta (\alpha_{m,1} - \alpha_1), \quad (15.23)$$

$$a_1 + a_2 = a_1(1 - \beta) + \beta a_{m1} \quad (15.24)$$

В том частном случае, когда $\beta = 1$, молярные площади $\omega_{m,1}$ и $\omega_{m,2}$ равны ω_m и

$$a_1 + a_2 = a_{m,1} = a_{m,2} = a_m \quad (15.25)$$

Вводя выражение (15.24) в уравнение (15.17), получаем

$$a_1 + a_1(1 - \beta)x_1 + \beta a_{m,1}x_1 + \Gamma_1 \quad (15.26)$$

Откуда

$$a_1 = \frac{\beta a_{m,1}x_1 + \Gamma_1}{1 + (\beta - 1)x_1} \quad (15.27)$$

При $\beta = 1$

$$a_1 = a_m x_1 + \Gamma_1, \quad (15.28)$$

или

$$\Gamma_1 = a_1 - a_m x_1 \quad (15.29)$$

Уравнения (15.27) и (15.28) позволяют найти полную поверхностную концентрацию a_1 из измеряемой избыточной адсорбции Γ_1 для рассматриваемой модели мономолекулярного слоя постоянной толщины. В рамках этой модели величины $a_{m,1}$ и β находят из ван-дерваальсовых размеров молекул при постоянной их ориентации на поверхности. Подставляя выражение (15.27) в правую часть уравнения (15.24), получаем:

$$a_1 + a_2 = (1 - \beta) \frac{\beta a_{m,1}x_1 + \Gamma_1}{1 + (\beta - 1)x_1} + \beta a_{m,1} = \frac{\beta a_{m,1} + (1 - \beta)\Gamma_1}{1 + (\beta - 1)x_1} \quad (15.30)$$

В частном случае, когда $\beta = 1$, отсюда следует, что $a_1 + a_2 = a_m$ в соответствии с выражением (15.25).

Найдем теперь выражение для x_1^s через Γ_1 , вводя выражения (15.27) и (15.30) в уравнение (15.18):

$$x_1^s = \frac{\beta a_{m,1}x_1 + \Gamma_1}{\beta a_{m,1} + (1 - \beta)\Gamma_1} \quad (15.31)$$

При $\beta = 1$

$$x_1^s = (a_m x_1 + \Gamma_1) / a_m \quad (15.32)$$

15.4. Коэффициент распределения компонентов между двухмерным и трехмерным бинарными растворами

Обычно коэффициент распределения f компонентов между двумя двухкомпонентными растворами определяют как отношение мольных долей компонентов в одном растворе, деленное на отношение мольных долей компонентов в другом равновесном растворе. В рассматриваемой модели двухмерного и трехмерного растворов

$$f = \frac{x_1^s/x_2^s}{x_1/x_2} = \frac{x_1^s/(1 - x_1^s)}{x_1/(1 - x_1)} \quad (15.33)$$

Отсюда

$$x_1^s = \frac{f x_1}{1 + (f - 1)x_1} \quad (15.34)$$

Величина f зависит от x_1 и x_1^s , если растворы не идеальны. Только в том случае, когда трехмерный и двухмерный растворы идеальны, f остается постоянным на всем интервале значений $0 < x_1 < 1$. Тем не менее можно сделать некоторые предварительные выводы о зависимости x_1^s от x_1 . Действительно, при малых x_1 величина $x_1^s \approx f x_1$, а при $x_1 = 1$ $x_1^s = 1$. Далее при $f \gg 1$

$$x_1^s \approx \frac{f x_1}{1 + f x_1} \quad (15.35)$$

а при $f \approx 1$ $x_1^s \approx x_1$. На рис. 15.1 выводы изображены графически для разных (постоянных) значений f . При $f = 1$ состав поверхностного раствора не отличается от состава объемного раствора, т. е. никакой избирательной адсорбции не происходит. При $f > 1$ преимущественно адсорбируется компонент 1 и тем сильнее, чем больше f .

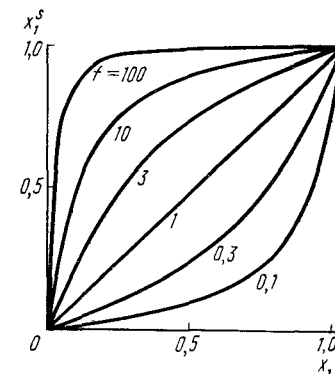


Рис. 15.1. Зависимость мольной доли поверхностного раствора x_1^s от мольной доли объемного раствора x_1 при разных значениях коэффициента распределения (указаны у кривых) для модели адсорбции из растворов в мономолекулярном слое постоянной толщины

15.5. Выражение для изотерм полной поверхностной концентрации и гиббсовской адсорбции через коэффициент распределения и коэффициент вытеснения

Подставляя теперь выражение (15.34) для x_1^s в уравнение (15.18), определяющее a_1 через x_1^s , и вводя в него выражение (15.24), находим связь a_1 с f :

$$a_1 = (a_1 + a_2) x_1^s = [a_1(1 - \beta) + \beta a_{m,1}] \frac{f x_1}{1 + (f - 1)x_1} \quad (15.36)$$

Отсюда получаем следующее выражение для зависимости a_1 от x_1 , содержащее β и f :

$$a_1 = \frac{a_{m,1} \beta f x_1}{1 + (\beta f - 1)x_1} \quad (15.37)$$

В частном случае, когда $\beta = 1$, в соответствии с выражением (15.25) это уравнение упрощается:

$$a_1 = a_m x_1^s = \frac{a_m f x_1}{1 + (f - 1)x_1} \quad (15.38)$$

При $f \gg 1$ уравнение (15.38) сводится к уравнению, по форме сходному с уравнением Лэнгмюра

$$\alpha_1 \approx \frac{\alpha_m f x_1}{1 + f x_1}, \quad (15.39)$$

а при $f=1$ $\alpha_1 = \alpha_m x_1$.

Зависимости α_1 от x_1 , полученные при разных постоянных значениях f для $\beta=1$, имеют такой же вид, что и зависимости x_1^s от x_1 , представленные на рис. 15.1.

Для реальных трехмерных и двухмерных растворов f зависит от x_1 , однако общий характер возможных зависимостей α_1 от x_1 уравнение (15.37) передает правильно.

Приравняем теперь выражение (15.37), связывающее α_1 с f , к выражению (15.27), связывающему для рассматриваемой нами модели α_1 с величиной избыточной адсорбции Γ_1 :

$$\frac{\beta \alpha_{m,1} f x_1}{1 + (\beta f - 1) x_1} = \frac{\beta \alpha_{m,1} x_1 + \Gamma_1}{1 + (\beta - 1) x_1}. \quad (15.40)$$

Отсюда можно получить, во-первых, выражение для зависимости Γ_1 от x_1 , т. е. уравнение изотермы избыточной адсорбции, содержащее в качестве параметров величины β и f и, во-вторых, уравнение, выражающее коэффициент распределения f через измеряемую в опытах избыточную адсорбцию Γ_1 . Решим уравнение (15.40) относительно Γ_1 :

$$\Gamma_1 = \frac{\beta \alpha_{m,1} f x_1 [1 + (\beta - 1) x_1]}{1 + (\beta f - 1) x_1} - \beta \alpha_{m,1} x_1. \quad (15.41)$$

Отсюда следует, что

$$\Gamma_1 = \frac{\beta \alpha_{m,1} x_1 [f(1 - x_1) - (1 - x_1)]}{1 + (\beta f - 1) x_1}, \quad (15.42)$$

или

$$\Gamma_1 = \frac{\beta \alpha_{m,1} (f - 1) x_1 (1 - x_1)}{1 + (\beta f - 1) x_1}. \quad (15.43)$$

Рассмотрим некоторые следствия, вытекающие из этого уравнения. Как отмечалось в лекции 14, $\Gamma_1=0$ как при $x_1=0$, так и при $x_1=1$ для любых f . Кроме этого, для $x_1 \ll 1$

$$\Gamma_1 = \beta \alpha_{m,1} (f - 1) x_1. \quad (15.44)$$

Таким образом, в рамках рассматриваемой модели начальный наклон изотермы избыточной адсорбции компонента 1 (соответствующая константа Генри) равен $\beta \alpha_{m,1} (f - 1)$, где f — значение коэффициента распределения при очень малых (нулевых) значениях x_1 . При $f \gg 1$ и $\beta f \gg 1$ для не слишком малых x_1 из уравнения (15.43) следует, что

$$\Gamma_1 \approx \alpha_{m,1} (1 - x_1), \quad (15.45)$$

т. е. в этом случае избыточная адсорбция, пройдя через максимум, приблизительно линейно уменьшается с ростом x_1 . При $f \approx 1$ значе-

ние Γ_1 остается малым на всем интервале $0 < x_1 < 1$, а если при некоторой концентрации $f=1$, то $\Gamma_1=0$, т. е. при этой концентрации изотерма адсорбции пересекает ось x_1 и величина Γ_1 становится отрицательной. На рис. 14.6, 14.7 и 14.10 были приведены примеры, иллюстрирующие такие случаи.

При $\beta=1$ уравнения (15.43) и (15.44) упрощаются:

$$\Gamma_1 = \alpha_m \frac{(f - 1) x_1 (1 - x_1)}{1 + (f - 1) x_1}; \quad (15.46)$$

$$\Gamma_1 = \alpha_m (f - 1) x_1. \quad (15.47)$$

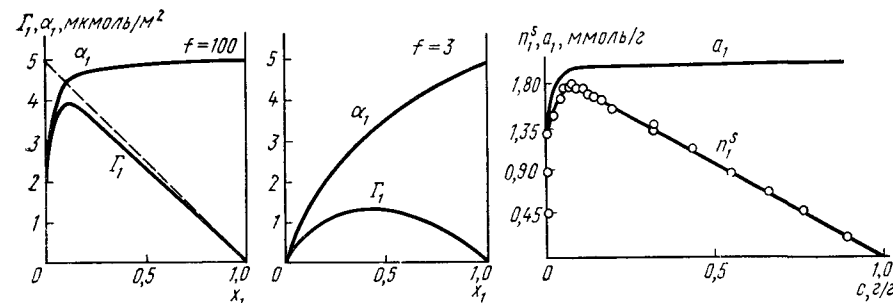


Рис. 15.2. Сопоставление изотерм избыточной адсорбции Γ_1 и полной поверхностной концентрации α_1 в зависимости от мольной доли компонента 1 в объемном растворе (x_1) для разных значений коэффициента распределения (указаны на рисунке). (Модель поверхностного раствора — в виде монослоя постоянной толщины; значение коэффициента вытеснения β принято равным 1; $\alpha_m=5$ мкмоль/м²)

Рис. 15.3. Изотермы избыточной адсорбции n_1^s и полного содержания α_1 *n*-октана-1 из растворов в *n*-октане цеолитом NaX

Сопоставим теперь изотермы избыточной адсорбции Γ_1 и полной поверхностной концентрации α_1 . Выражения (15.37) и (15.38) для α_1 и, соответственно, (15.43) и (15.46) для Γ_1 имеют одинаковые знаменатели и отличаются только в числителях множителями $1-x_1$ и $f-1$ (вместо f), входящими в уравнения (15.43) и (15.46) для Γ_1 .

Таким образом, в области малых x_1 величина α_1 лишь незначительно превышает Γ_1 . Однако с ростом x_1 множитель $(1-x_1)$ в уравнениях (15.43) и (15.46) начинает быстро уменьшаться, что ведет к отставанию значений Γ_1 от α_1 на соответствующих изотермах избыточной адсорбции и полной поверхностной концентрации. Далее Γ_1 проходит через максимум и, если $f \gg 1$, приблизительно линейно убывает до $\Gamma_1=0$ при $x_1=1$, в то время как α_1 остается практически постоянной и близкой к предельной величине $\alpha_{m,1}$.

На рис. 15.2 приведены примеры изотерм полного содержания α_1 и избыточной адсорбции Γ_1 для разных постоянных величин f при $\beta=1$. В соответствии с уравнением (15.45) при $f \gg 1$ экстраполяция линейной части изотермы $\Gamma_1(x_1)$ к $x_1=0$ дает значение $\alpha_{m,1}$ (см. также рис. 15.4). При $f=3$ изотерма $\Gamma_1(x_1)$ при больших x_1 линейного участка не имеет. Из рис. 15.2 видно, что даже принимая ко-

коэффициент распределения f независим от концентрации, мы получаем изотермы гиббсовской адсорбции из растворов в рамках рассматриваемой в этой лекции модели, близкие к полученным экспериментально и приведенным на рис. 14.6 и 14.7.

Как уже было сказано, модели постоянного объема адсорбированного раствора может отвечать адсорбция целюлита молекул компонентов 1 и 2, имеющих близкие размеры. На рис. 15.3 приведен пример изотермы полного содержания a_1 в порах цеолита NaX и изотермы избыточной адсорбции n_1^s *n*-октана-1 (компонент 1) из растворов в *n*-октане (компонент 2). В этом случае специфичность адсорбции *n*-октана-1 вызывается квадруполь-ионным межмолекулярным притяжением двойной связи *n*-октана-1 к ионам решетки цеолита (см. лекцию 11).

15.6. Выражение коэффициента распределения через избыточную адсорбцию

Для нахождения коэффициента распределения f из изотермы избыточной адсорбции, которую определяют экспериментально, решим уравнение (15.40) или (15.43) относительно f . При этом получаем

$$f = \frac{(\beta a_{m,1} x_1 + \Gamma_1)(1 - x_1)}{\beta [a_{m,1}(1 - x_1) - \Gamma_1] x_1} \quad (15.48)$$

В частном случае, когда $\beta = 1$

$$f = \frac{(a_m x_1 + \Gamma_1)(1 - x_1)}{[a_m(1 - x_1) - \Gamma_1] x_1} \quad (15.49)$$

Так как каждая точка экспериментальной изотермы избыточной адсорбции дает значения Γ_1 и x_1 , то в рамках рассматриваемой модели адсорбированного раствора постоянной толщины, зная β и $a_{m,1} = 1/\omega_{m,1}$, можно найти значение f при данных значениях Γ_1 и x_1 [и соответствующем значении x_1^s , см. уравнение (15.31)]. Ниже приведены значения f при $x_1^s = 0,5$ для адсорбции из раствора толуол — *n*-гептан на ряде адсорбентов, рассчитанные для этой модели двухмерного адсорбированного раствора:

Адсорбент	Коэффициент распределения f
Силикагель с гидроксильной поверхностью	14,2
Окисленная сажа, прокаленная при 800°C . . .	5,2
Та же сажа, прокаленная при 1700°C в токе водорода	3,0

Из этих данных видно, что величина f оказывается наибольшей в том случае, когда адсорбция компонента 1 (толуола) происходит преимущественно за счет специфических межмолекулярных взаимодействий с адсорбентом (с гидроксильной поверхностью силикагеля), в то время как неспецифическое межмолекулярное взаимодействие компонентов 1 и 2 с этим адсорбентом мало (см. лекцию 3). В случае окисленной поверхности сажи ослабевают спе-

цифические межмолекулярные взаимодействия компонента 1 и усиливаются неспецифические межмолекулярные взаимодействия с адсорбентом обоих компонентов 1 и 2 (по сравнению с их межмолекулярным взаимодействием с силикагелем). В результате величина f уменьшается почти в 3 раза. При устранении специфического взаимодействия с сажей после ее прогрева в токе водорода при 1700°C величина f еще уменьшается.

15.7. Положение максимума изотермы гиббсовской адсорбции

Чтобы определить положение максимума изотермы гиббсовской адсорбции, надо уравнение (15.43) продифференцировать по x_1 и производную приравнять нулю. В этом уравнении f зависит от x_1 . Поэтому для получения хотя бы качественных указаний о смещении максимума Γ_1 с изменением f примем ради простоты, что f не зависит от x_1 . Это, однако, можно сделать лишь для $f \gg 1$. При этих допущениях $\beta f - 1 \approx \beta f$ и

$$\left(\frac{\partial \Gamma_1}{\partial x_1} \right)_{\Gamma_1 = \Gamma_{1, \max}} \approx a_{m,1} f \beta \frac{(1 + \beta f x_1)(1 - 2x_1) - \beta f x_1(1 - x_1)}{(1 + \beta f x_1)^2} =$$

$$= a_{m,1} f \beta \frac{-\beta f x_1^2 - 2x_1 + 1}{(1 + \beta f x_1)^2} = 0, \quad (15.50)$$

Знаменатель этого выражения при любом значении $0 < x_1 < 1$ не равен бесконечности, поэтому $\beta f x_1^2 + 2x_1 - 1 = 0$, откуда

$$x_{1(\Gamma_1 = \Gamma_{1, \max})} = \frac{-2 \pm \sqrt{4 + 4\beta f}}{2\beta f} \approx \frac{1}{\sqrt{\beta f}} \quad (15.51)$$

Соответствующие изотермы избыточной адсорбции изображены на рис. 15.4. Из рисунка видно смещение максимума изотермы в сторону малых x_1 при увеличении βf и слияние при заданных значениях βf изотерм гиббсовской адсорбции в единую при все больших величинах x_1 . Линейное уменьшение Γ_1 с ростом x_1 после прохождения изотермы адсорбции через максимум [см. уравнения (15.43) или (15.46)] наблюдается только при достаточно больших βf или β . Отметим, что при адсорбции членов гомологического ряда на неполярном адсорбенте из полярного растворителя (см., например, рис. 14.3) величина β увеличивается с ростом f .

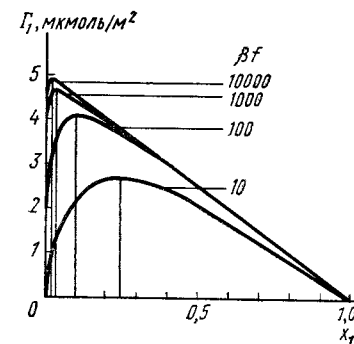


Рис. 15.4. Изотермы адсорбции Γ_1 в зависимости от мольной доли x_1 компонента 1 в равновесном объеме раствора, вычисленные по уравнению (15.43) при $a_{m,1} = 5$ мкмоль/м² и разных значениях βf (указаны у кривых). При $\beta f \gg 100$ экстраполяция изотерм к $x_1 = 0$ дает значения $a_{m,1} = 5$ мкмоль/м²

Вспомним здесь возможные причины изменения βf с изменением x_1 : это, во-первых, неоднородность поверхности; во-вторых, неидеальность поверхностного и объемного растворов; в-третьих, отклонения от принятой в этой лекции модели поверхностного раствора постоянной толщины (или постоянного объема).

15.8. Константа адсорбционного равновесия и коэффициенты активности для модели двумерного бинарного раствора

В предыдущих разделах этой лекции были найдены общие связи между величинами α_1 , x_1^s и f с измеряемой в адсорбционных опытах величиной Γ_1 в рамках модели адсорбированного раствора постоянной толщины или постоянного объема. При этом отмечалось, что коэффициент распределения f в случае неидеальных растворов зависит от концентрации раствора. Чтобы ввести в уравнение изотермы адсорбции не зависящую от концентрации величину, надо в выражении (15.33) для f молярные доли компонентов адсорбированного и свободного растворов заменить на соответствующие активности. Рассмотрим уравнения равновесия для обоих компонентов адсорбированного и объемного растворов [уравнения (14.5) и (14.6)]. В лекции 14 была использована зависимость химического потенциала адсорбированного вещества μ от гиббсовской адсорбции Γ , не связанной с моделью адсорбированного раствора [уравнение (14.8)], и, соответственно, зависимость химического потенциала в объеме раствора μ^v от его молярной концентрации c [уравнение (14.7)]. В отличие от этого для рассматриваемой в данной лекции модели адсорбции из растворов химические потенциалы μ_i^s и μ_i^v выражают через входящие в выражение (15.33) для f молярные доли адсорбированного (x_i^s) и, соответственно, свободного растворов (x_i):

$$\mu_i^s = \mu_i^{s,*} + RT \ln(x_i^s \gamma_i^s); \quad (15.52)$$

$$\mu_i^v = \mu_i^{v,*} + RT \ln(x_i \gamma_i^v). \quad (15.53)$$

Индекс * относится к чистой жидкости i .

В термодинамических теориях объемных (трехмерных) вполне смешивающихся* бинарных растворов $\mu_i^{v,*}$ обычно определяется так, что $\mu_i^{v,*} = \mu_i^v$ при $x_i = 1$, т. е. принимается, что $\gamma_i^v = 1$ для чистой жидкости, в отличие от принятого в лекции 14 определения $\mu_i^{v,0} = \mu_i^v$ при $c_i \gamma_i^v = 1$, особенно удобного для разбавленных растворов как смешивающихся, так и ограниченно растворимых веществ, используемых в жидкостной хроматографии (см. лекции 16—18). Хотя при $x_i = 1$ также и $x_i^s = 1$, но γ_i^s не может быть равным 1, так как если бы при $x_i^s = 1$ произведение $x_i^s \gamma_i^s = 1$, то $\mu_i^{s,*}$ равнялось бы $\mu_i^{v,*}$. Однако $\mu_i^{v,*}$ не отражает взаимодействия жидкости с адсор-

бентом, т. е. работы смачивания его поверхности жидкостью i . Следовательно, если определить коэффициент активности поверхностного раствора γ_i^s так, чтобы $\gamma_i^s = 1$ при $x_i^s = 1$, то $\mu_i^{s,*} \neq \mu_i^{v,*}$. В связи с этим, чтобы ввести такое же предельное значение $\gamma_i^s = 1$ при $x_i^s = 1$, как и для трехмерной жидкости, надо учесть разницу в величинах $\mu_i^{s,*}$ и $\mu_i^{v,*}$, равную работе смачивания адсорбента жидкостью i . Ограничимся в дальнейшем рассмотрением в рамках модели поверхностного раствора постоянной толщины адсорбции из двухкомпонентного раствора, содержащего компоненты 1 и 2. Молекулы этих компонентов занимают на поверхности адсорбента площади $\omega_{m,1}$ и, соответственно, $\omega_{m,2}$ (эти площади выражаются обычно в нм^2 на молекулу). Так как значения $\omega_{m,i}$ относят к одной молекуле (средняя площадь, приходящаяся на одну молекулу в плотном двумерном слое чистого компонента i), то и химический потенциал будем относить к одной молекуле, т. е. будем в выражениях (15.52) и (15.53) писать k вместо R (k -константа Больцмана).

Изменение химического потенциала компонента 1, происходящее в результате смачивания адсорбента раствором, составляет для рассматриваемой модели $(\sigma - \sigma_0)\omega_{m,1}$ на молекулу компонента 1. Аналогично работа смачивания для компонента 2 равна $(\sigma - \sigma_0)\omega_{m,2}$. Величина σ зависит от состава поверхностного раствора, т. е. от $x_1^s = 1 - x_2^s$. Вводя эти выражения в уравнение (15.52), получаем

$$\mu_1^s = \mu_1^{s,*} + (\sigma - \sigma_0)\omega_{m,1} + kT \ln(x_1^s \gamma_1^s), \quad (15.54)$$

$$\mu_2^s = \mu_2^{s,*} + (\sigma - \sigma_0)\omega_{m,2} + kT \ln(x_2^s \gamma_2^s). \quad (15.55)$$

Химические потенциалы компонентов 1 и 2 в трехмерном растворе вдали от адсорбента в соответствии с уравнением (15.53) имеют вид:

$$\mu_1^v = \mu_1^{v,*} + kT \ln(x_1 \gamma_1^v); \quad (15.56)$$

$$\mu_2^v = \mu_2^{v,*} + kT \ln(x_2 \gamma_2^v). \quad (15.57)$$

При равновесии химические потенциалы каждого компонента 1 и 2 в поверхностном и объемном растворах равны, поэтому

$$\frac{x_1^s \gamma_1^s}{x_1 \gamma_1^v} = \exp \frac{(\sigma_1 - \sigma)\omega_{m,1}}{kT}, \quad (15.58)$$

$$\frac{x_2^s \gamma_2^s}{x_2 \gamma_2^v} = \exp \frac{(\sigma_2 - \sigma)\omega_{m,2}}{kT}, \quad (15.59)$$

где σ , как и γ_1^s и γ_2^s , зависит от состава поверхностного раствора, т. е. от $x_1^s = 1 - x_2^s$.

Эти выражения можно использовать для определения коэффициентов активности γ_1^s и γ_2^s компонентов в адсорбированном растворе и для нахождения константы равновесия для рассматриваемой модели.

* Это ограничение дополнительно и существенно сокращает применимость рассматриваемой модели для жидкостной хроматографии, когда очень часто растворимость компонентов оказывается ограниченной (см. лекции 16—18).

Из уравнения (15.58) следует:

$$\gamma_1^s = (x_1 \gamma_1^v / x_1^s) \exp [(\sigma_1 - \sigma) \omega_{m,1} / kT]. \quad (15.60)$$

Аналогичное выражение для γ_2^s получается из уравнения (15.59). Зависимость γ_1^v от x_1 может быть найдена из свойств объемного раствора вдали от поверхности, т. е. она не зависит от свойств адсорбционной системы. Величина x_1^s может быть найдена для модели двухмерного адсорбированного раствора из экспериментальной изотермы гиббсовской адсорбции по уравнению (15.32). Остается найти из этой изотермы адсорбции величину $\sigma_1 - \sigma$ по уравнению (15.3).

Величины $d\mu_1$ и $d\mu_2$ связаны между собой уравнением Гиббса — Дюгема для объемного раствора при постоянном давлении и температуре (15.5). Что же касается величин Γ_1 и Γ_2 , то они связаны правилом вытеснения (15.11) — (15.13). Согласно правилу вытеснения (15.13) для величин Γ_1^n , которыми мы пользуемся в рассматриваемой в этой лекции модели, $\Gamma_2 = -\Gamma_1$. Подставляя выражения (15.5) и (15.13) в уравнение (15.3) и учитывая, что $x_1 + x_2 = 1$, получаем:

$$-d\sigma = \frac{\Gamma_1 d\mu_1}{1 - x_1}. \quad (15.61)$$

Интегрируя это уравнение от состояния адсорбент — чистая жидкость 1 до состояния адсорбент — раствор, получаем:

$$\sigma - \sigma_1 = -kT \int_{x_1=1}^{x_1} \frac{\Gamma_1}{1 - x_1} d \ln (x_1 \gamma_1^v) \quad (15.62)$$

(здесь Γ_1 выражена числом молекул, адсорбированных на единице площади поверхности адсорбента). Величина под знаком интеграла может быть найдена из экспериментальной изотермы адсорбции (зависимость Γ_1 от x_1) и из свойств объемного раствора (зависимость γ_1^v от x_1). Например, для системы толуол-*n*-гептан зависимости γ_1^v и γ_2^v от x_1 показаны на рис. 15.5.

Подставляя выражение (15.62) в уравнение (15.60), получаем:

$$\gamma_1^s = \frac{\gamma_1^v x_1}{x_1^s} \exp \left[\omega_{m,1} \int_{x_1=1}^{x_1} \frac{\Gamma_1}{1 - x_1} d \ln (x_1 \gamma_1^v) \right]. \quad (15.63)$$

Зависимость x_1^s от x_1 можно найти из экспериментальной изотермы адсорбции с помощью полученного для этой модели поверхностного раствора уравнения (15.31).

В частном случае, когда $\beta = 1$, т. е. $\omega_{m,1} = \omega_{m,2} = \omega_m$,

$$\gamma_1^s = \frac{x_1 \gamma_1^v}{x_1^s} \exp \left[\omega_m \int_{x_1=1}^{x_1} \frac{\Gamma_1}{1 - x_1} d \ln (x_1 \gamma_1^v) \right]. \quad (15.64)$$

По этим уравнениям можно вычислить γ_1^s при разных Γ_1 и x_1

(или x_1^s) из экспериментальной изотермы гиббсовской адсорбции в рамках рассматриваемой модели адсорбированного раствора постоянной толщины.

На рис. 15.6 показан пример такого расчета γ_1^s для толуола (компонент 1) и γ_2^s для *n*-гептана (компонент 2) из изотермы гиббсовской адсорбции, представленной на рис. 14.7. Благодаря преимущественно плоской ориентации молекул толуола на поверхности

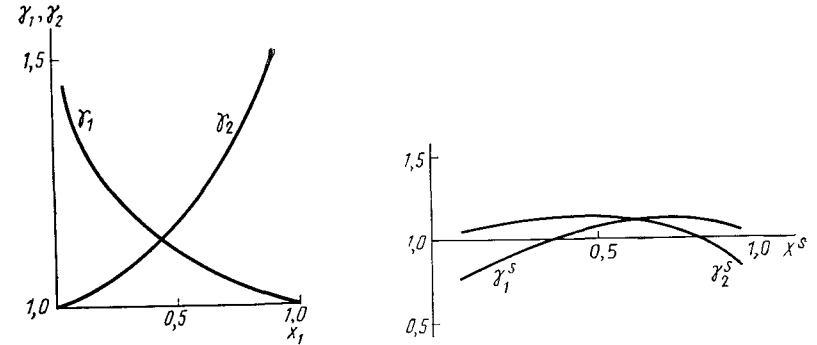


Рис. 15.5. Зависимости коэффициентов активности бинарного объемного раствора толуол (компонент 1) — *n*-гептан (компонент 2) от мольной доли раствора

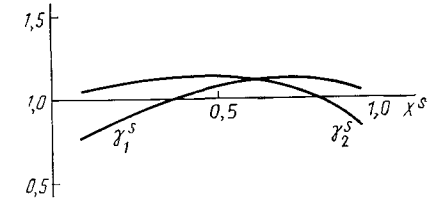


Рис. 15.6. Зависимости коэффициентов активности бинарного поверхностного раствора (модель монослоя постоянной толщины) толуола (компонент 1) и *n*-гептана (компонент 2) от мольной доли раствора при адсорбции на гидроксилированной поверхности силикагеля

специфического адсорбента их межмолекулярное взаимодействие уменьшается и отклонения γ^s от 1 невелики.

Чтобы получить константу равновесия для рассматриваемой модели, разделив уравнение (15.58) на (15.59):

$$\frac{x_1^s \gamma_1^s}{x_1 \gamma_1^v} : \frac{x_2^s \gamma_2^s}{x_2 \gamma_2^v} = \exp \frac{(\sigma_1 - \sigma) \omega_{m,1} - (\sigma_2 - \sigma) \omega_{m,2}}{kT} = \exp \frac{\sigma_1 \omega_{m,1} - \sigma_2 \omega_{m,2} - \sigma (\omega_{m,1} - \omega_{m,2})}{kT}. \quad (15.65)$$

В правую часть этого уравнения входит зависящая от концентрации величина $\sigma (\omega_{m,1} - \omega_{m,2})$. Поэтому выражение (15.65) представляет собой константу адсорбционного равновесия бинарного двухмерного раствора с адсорбентом и трехмерным раствором для рассматриваемой модели только в том частном случае, когда $\omega_{m,1} / \omega_{m,2} = 1$, т. е. когда коэффициент $\beta = \omega_{m,1} / \omega_{m,2} = 1$ [см. выражение (15.21)]. Поскольку $\omega_{m,1} = \beta \omega_{m,2}$, для сокращения последнего члена в экспоненте надо уравнение (15.59) предварительно возвести в степень β . Деление уравнения (15.58) на возведенное в степень β уравнение (15.59) дает константу равновесия:

$$\frac{x_1^s \gamma_1^s}{x_1 \gamma_1^v} : \left(\frac{x_2^s \gamma_2^s}{x_2 \gamma_2^v} \right)^\beta = \exp \frac{(\sigma_1 - \sigma_2) \omega_{m,1}}{kT} = K. \quad (15.66)$$

Отличие β от 1 существенно при адсорбции молекул компонентов 1 и 2, значительно различающихся по размерам.

При $\beta=1$ $\omega_{m,1} = \omega_{m,2} = \omega_m$. Вводя $x_1^s x_2 / x_2^s x_1 = f$ [см. уравнение (15.33)], получаем

$$K = f \left(\frac{\gamma_1^s \gamma_2^v}{\gamma_2^s \gamma_1^v} \right) = \exp \frac{(\sigma_1 - \sigma_2) \omega_m}{kT}. \quad (15.67)$$

Отсюда следует, что коэффициент распределения f представляет собой константу равновесия только для идеальных поверхностного и объемного растворов.

Величина $\sigma_2 - \sigma_1$ представляет собой разность работ смачивания адсорбента чистыми жидкостями 2 и 1 и, следовательно, не зависит от концентрации раствора. Работы смачивания могут быть определены из изотерм адсорбции паров соответствующих жидкостей. Однако разность нужных для таких расчетов интегралов (см. лекцию 8) для не очень сильно отличающихся друг от друга веществ 1 и 2 невелика и поэтому такой способ определения K часто не точен.

Величину $\sigma_1 - \sigma_2$ можно элиминировать с помощью уравнения (15.61), как это уже делалось при вычислении γ_1^s из изотермы гиббсовской адсорбции по уравнению (15.63). Действительно, проинтегрируем уравнение (15.61) в пределах от $x_1=0$ (чистая жидкость 2) до $x_1=1$ (чистая жидкость 1):

$$\sigma_1 - \sigma_2 = kT \int_{x_1=0}^{x_1=1} [\Gamma_1 / (1 - x_1)] d \ln (x_1 \gamma_1^v). \quad (15.68)$$

Подставляя это выражение в уравнение (15.67), получаем:

$$K = \exp \left[\omega_{m,1} \int_{x_1=0}^{x_1=1} \frac{\Gamma_1}{1 - x_1} d \ln (x_1 \gamma_1^v) \right]. \quad (15.69)$$

В табл. 15.1 представлены результаты расчета K по уравнению (15.69) для адсорбции бензола и толуола из растворов в *n*-гексане и *n*-гептане на адсорбентах, способных и не способных к специфическому межмолекулярному взаимодействию с ароматическими углеводородами. Значения K для адсорбции бензола и толуола из растворов в *n*-алканах на гидроксильной поверхности кремнезема близки. При переходе к неспецифическому адсорбенту — обработанной водородом саже — K резко уменьшается.

Полученные в этой лекции выражения для γ^s и K относятся к модели мономолекулярного поверхностного раствора постоянной толщины, поэтому их можно применять лишь к таким реальным системам, которые удовлетворяют этой модели или близки к ней. В большинстве случаев происходит изменение ориентации адсорбирующихся молекул при изменении концентрации. Для этой широко распространенной модели адсорбции из растворов, помимо ограни-

Таблица 15.1. Рассчитанные константы равновесия K для адсорбции бензола и толуола из растворов в *n*-гексане и *n*-гептане на различных адсорбентах

Углеводород	Адсорбент	K
Бензол	Силикагель с гидроксильной поверхностью	9,1
	Силикагель с дегидроксильной поверхностью	2,6
Толуол	Силикагель с гидроксильной поверхностью	10,4
	Окисленная сажа, прогретая при 800°C	3,0
	Та же сажа, прогретая в токе водорода при 1700°C	1,5

чений, вносимых самой моделью, характерен недостаток всякой термодинамической теории — невозможность делать какие-либо выводы на основании структуры молекул компонентов раствора, а также структуры и химии поверхности адсорбента. Развитие молекулярной теории адсорбции даже из разбавленных растворов встречается пока трудности. Поэтому большое значение имеет накопление экспериментальных данных для простейшего случая — адсорбции из бесконечно разбавленных растворов. Как уже отмечалось, жидкостная хроматография — весьма важный метод получения, накопления и систематизации таких данных. При этом особенно ценно получение воспроизводимых значений констант Генри для каждого компонента K_i [см. уравнение (14.10)]. В отличие от констант K в уравнениях (15.66), (15.67) и (15.69), полученных для определенной модели поверхностного раствора, константы Генри K_i не связаны с какой-либо моделью этого раствора.

ЛЕКЦИЯ 16. ЖИДКОСТНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ НА ПОЛЯРНЫХ АДсорбентах ИЗ НЕПОЛЯРНОГО И ПОЛЯРНОГО Элюента

Селективность жидкостной хроматографии и межмолекулярные взаимодействия при адсорбции из растворов сложных молекул. Влияние размеров пор и зерен адсорбента на эффективность колонны. Хроматография полиметил-, моноалкил- и конденсированных ароматических углеводородов и их производных с полярными функциональными группами на силикагеле с гидроксильной поверхностью при элюировании неполярными и слабополярными элюентами. Увлажнение органического элюента. Хроматография на полярном адсорбенте из полярного элюента.

Рекомендуемая литература: [4, 5, 34, 86—92].

16.1. Развитие жидкостной хроматографии и возможность ее использования для исследования межмолекулярных взаимодействий в системе дозируемое вещество — элюент — адсорбент

Хроматография была открыта М. С. Цветом в 1903 г. именно как жидкостная молекулярная хроматография биологически ак-

тивных окрашенных веществ. Долгое время жидкостная хроматография не получала нужного аппаратного оформления. С середины 60-х годов, т. е. позже, чем в газовой хроматографии, стали появляться необходимые детектирующие устройства. Были сконструированы проточные кюветы рефрактометров, ультрафиолетовых и инфракрасных спектрометров, флуориметров и др. Это дало возможность использовать при детектировании электронику и работать с неокрашенными веществами с довольно высокой чувствительностью, хотя и уступающей чувствительности ионизационных и масс-спектрометрических детекторов в газовой хроматографии. В настоящее время ведутся работы по прямому соединению капиллярной колонны жидкостного хроматографа с детекторами, применяемыми в газовой хроматографии, в том числе и с масс-спектрометром. Решение этой задачи, связанное с удалением элюента, позволяет значительно поднять чувствительность детектирования и облегчить идентификацию компонентов. Важное место занимают методы химической дериватизации анализируемых веществ для получения легче детектируемых производных до ввода в колонну или перед детектором. К ним относятся, в частности, реакции, ведущие к увеличению поглощения в ультрафиолетовом детекторе, или введение фрагментов, позволяющих использовать флуориметр.

Большинство природных и синтетических веществ нельзя перевести в газовую фазу, поэтому область применения жидкостной хроматографии значительно шире, чем газовой. В последние годы аналитическая жидкостная хроматография в различных ее вариантах (колоночная, тонкослойная) развивается очень быстро. Однако молекулярная теория жидкостной хроматографии, как и молекулярная теория адсорбции из растворов (см. лекции 14 и 15), еще не разработана. Причиной этого является сложность системы и необходимость учета межмолекулярного взаимодействия молекул всех компонентов раствора не только с адсорбентом, но и друг с другом, причем находящихся как в адсорбированном состоянии, так и в растворе. Поэтому развитие молекулярной теории жидкостной хроматографии зависит от состояния и развития молекулярной теории жидкостей и разбавленных растворов. Поэтому, как и в лекциях 14 и 15 по адсорбции из растворов, мы ограничимся здесь лишь качественным рассмотрением этих вопросов.

Достигнутая высокая чувствительность детекторов в жидкостных хроматографах позволяет работать с очень разбавленными растворами вводимых в дозатор колонны изучаемых веществ. Как и в газовой хроматографии, это дает возможность пренебречь межмолекулярными взаимодействиями между молекулами дозируемых веществ. Однако кроме межмолекулярных взаимодействий этих веществ с адсорбентом надо учитывать их взаимодействия с молекулами элюента у поверхности и в объеме раствора, а также межмолекулярные взаимодействия элюента с адсорбентом. Теоретическое исследование этих систем встречает большие

трудности, поскольку адсорбция происходит из жидкой среды, силовые центры в которой не фиксированы. Поэтому большое значение здесь имеет установление качественных связей между параметрами удерживания и структурой молекул дозируемых компонентов, химией поверхности адсорбента и природой элюента. Эти связи отражают межмолекулярные взаимодействия в системе дозируемое вещество — элюент — адсорбент, позволяют понять характер этих межмолекулярных взаимодействий и оптимизировать выбор адсорбента и элюента для разделения молекул известной или предполагаемой структуры в сложных смесях.

Развитие количественной молекулярно-статистической теории селективности жидкостной хроматографии в различных полупирических приближениях облегчается при использовании такого рода корреляционных зависимостей между определенными из хроматограмм константами Генри для адсорбции из растворов и параметрами структуры молекул компонентов для данного адсорбента и данного элюента, а затем и при изменении химии поверхности адсорбента и состава элюента.

В этой и следующей лекции рассматриваются экспериментальные данные, полученные для наиболее широко применяемого в жидкостной хроматографии адсорбента — силикагеля с гидроксильной и с адсорбционно и химически модифицированной поверхностью.

16.2. Емкость, селективность, эффективность и разрешение колонны в жидкостной хроматографии; влияние размеров пор и зерен адсорбента

Вязкость обычных жидкостей много больше вязкости газов, поэтому в жидкостной хроматографии процессы внешней (между зернами адсорбента) и внутренней (в их порах) диффузии играют особенно важную роль, приводя к сильному размыванию пиков. Это влечет за собой, как известно, уменьшение числа теоретических тарелок N и соответствующий рост H — высоты, эквивалентной теоретической тарелке, т. е. к падению эффективности хроматографической колонны. В результате часто оказывается невозможным реализовать селективность, присущую данной системе адсорбент — дозируемое вещество — элюент, которая определяется природой этой системы. Эти проблемы имеют место и в газовой хроматографии, однако, как было показано ранее, в газовой хроматографии, как правило, можно пренебречь конкурирующей адсорбцией элюента, снижающей адсорбцию дозируемых веществ. Поэтому в газовой хроматографии можно использовать непористые или широкопористые адсорбенты со сравнительно малой удельной поверхностью. Поверхность таких адсорбентов обычно более однородна и доступна. В жидкостной же хроматографии не очень больших молекул приходится применять адсорбенты с гораздо более высокой удельной поверхностью, а следовательно, более

неоднородные и тонкопористые, что ведет к замедлению процессов обмена в колонне. Из рис. 16.1 видно, что по мере сужения пор адсорбентов с зернами обычных для газовой хроматографии размеров удерживаемый объем перестает быть пропорциональным удельной поверхности адсорбента, особенно для молекул больших размеров. Развивая пористость только в поверхностном слое непористых зерен, можно ускорить процессы внутренней диффузии,

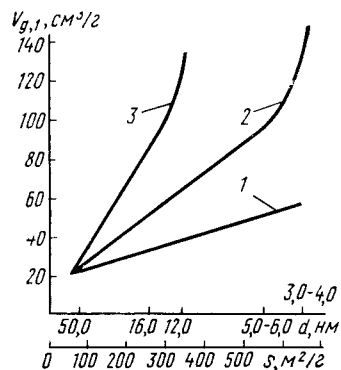


Рис. 16.1. Зависимости удельного удерживаемого объема $V_{g,1}$ от среднего эффективного диаметра пор d и удельной поверхности s силикагеля при элюировании бензола (1), нафталина (2) и фенантрена (3) *n*-гексаном при 25°C. Размер зерен силикагеля ~ 50 мкм

однако емкость колонн с такими адсорбентами из-за их низкой удельной поверхности оказывается весьма малой, что влечет за собой затруднения с дозированием и детектированием малых проб.

Все это привело к некоторому компромиссному решению при создании жидкостных хроматографов, которое было достигнуто путем сохранения достаточно высокой удельной поверхности адсорбента при уменьшении размеров его гранул до 2—10 мкм. Уменьшение размера гранул, сокращая пути диффузии, влечет за собой, однако, уменьшение проницаемости колонны.

В результате этого увеличиваются времена удерживания, а следовательно, усиливается размывание пиков. Для сокращения времен удерживания в набитых такими адсорбентами колоннах применяют значительное повышение давления у входа в колонну. В зависимости от вязкости элюента это давление составляет обычно от единиц до немногих десятков мегапаскалей, обеспечивая достаточную для аналитических целей скорость потока элюента через колонну. Так как жидкий элюент можно считать практически несжимаемым, то при постоянной скорости потока ω удерживаемые объемы получаются умножением соответствующих исправленных времен удерживания на ω .

Селективность к разным классам соединений удобно оценивать по относительным величинам α [см. выражение (7.36)] и по соответствующим разностям изменений свободной энергии адсорбции из бесконечно разбавленных растворов данного вещества i по отношению к адсорбции некоторого вещества сравнения — стандартного вещества для данного ряда соединений. Эти относительные характеристики селективности выражаются уравнениями:

$$\Delta(\Delta G) = -RT \ln \alpha_{i, \text{st}} = -RT \ln \left[\frac{V'_{R,1(i)}}{V'_{R,1(\text{st})}} \right] = -RT \ln (k_i/k_{\text{st}}). \quad (16.1)$$

Величины α , $V_{R,1}$ и k , входящие в эти выражения, ясны из уравнения (7.36). Однако заменить их отношением исправленных на

t_0 времен удерживания:

$$\Delta(\Delta G) = -RT \ln (t'_{R,i}/t'_{R,\text{st}}) \quad (16.2)$$

можно только в том случае, если $t_{R,i}$ и $t_{R,\text{st}}$ измерены при строго одинаковых условиях. В качестве стандартного вещества при изучении ароматических углеводородов — производных бензола — удобно использовать бензол. Величины $\Delta(\Delta G)$ определяются из отношения характеристик удерживания изучаемого вещества к таковым для стандартного вещества, полученным при одинаковых условиях, по возможности из одной хроматограммы. Следовательно, $\alpha_{i, \text{st}}$ и $\Delta(\Delta G)$ могут быть получены с большей точностью, чем удерживаемые объемы. По изменениям величины $\Delta(\Delta G)$ производных бензола (относительно самого бензола) можно оценить селективность той или иной хроматографической системы к данным классам соединений. Как уже было отмечено, поскольку в жидкостной хроматографии элюент играет в большинстве случаев важную роль, необходимо говорить о селективности системы в целом, а не только о селективности адсорбента.

Внешняя и внутренняя диффузия и задержка массообмена (конечная скорость процесса адсорбция — десорбция) увеличивают ширину пиков. Поэтому и при $\alpha > 1$ эти пики могут перекрываться. Создавая адсорбент, выбирая его зернение (фракцию) и способ набивки им колонны, надо стремиться увеличить α и уменьшить размывание, т. е. увеличить как селективность, так и эффективность колонны [см. выражения (7.39), (7.41) для разделяющей способности, или разрешения, колонны по отношению к данной паре дозируемых веществ 1 и 2, выходящих соседними пиками].

В жидкостной хроматографии емкость колонны из-за относительно большого времени удерживания практически неадсорбирующегося вещества (t_0 на рис. 7.5) во многих случаях не сильно превышает 1, поэтому множитель $k_2/(k_2+1)$ в уравнении (7.41) заметно меньше 1. Часто этот член объединяют с N , вводя число эффективных тарелок $N_{\text{эф}} = [k/(1+k)]^2 N$. При этом уравнение (7.41) принимает вид:

$$R = \frac{1}{4} \left(\frac{\alpha - 1}{\alpha} \right) N_{\text{эф}}^{1,2}. \quad (16.3)$$

Для достижения разрешения $R=1$ (касание пиков) при малом $\alpha=1,01$ требуется около 150 000 эффективных тарелок, а при $\alpha=1,10$ уже только около 2000. Для достижения $R=1,5$ (при этом достигается полное раздвигание пиков 1 и 2 с участком нулевой линии между ними) при $\alpha=1,01$ требуется около 350 000 теоретических тарелок, а при $\alpha=1,10$ только около 5000. Эти числа показывают, что для реализации селективности колонны, определяемой химией поверхности и структурой скелета адсорбента, а также природой элюента, в жидкостной хроматографии для разделения близких по структуре молекул нужны весьма высоко

эффективные колонны с числом теоретических тарелок от 10 000 до 100 000. Таким образом, высота, эквивалентная теоретической тарелке, должна быть очень малой, около 10 мкм. Это создает свои трудности при упаковке колонн для высокоэффективной скоростной жидкостной хроматографии. Здесь требуются по возможности узкие фракции зерен адсорбентов. Уменьшение размеров зерен позволяет расширить область пропорциональности $V_{g,1}$, удельной поверхности s адсорбента (см. рис. 16.1), что важно для увеличения емкости колонны. Набивка колонн производится из суспензий под большим давлением. Если колонна заполнена достаточно однородно, то надо оптимизировать ее длину (часто колонну составляют из нескольких более коротких, которые легче приготовить) и давление у входа в нее. Хорошо приготовленные колонны оказываются весьма эффективными при входных давлениях от единиц до десятков мегапаскалей. Некоторые примеры будут приведены ниже.

Вопросы эффективности хроматографических колонн не входят в задачи этого курса лекций, поэтому мы касаемся их лишь постольку, поскольку это необходимо при конструировании адсорбентов, используемых в жидкостной хроматографии. Для высокоэффективной скоростной жидкостной хроматографии не очень больших молекул нужны адсорбенты с размерами зерен от 2 до 10 мкм (узкие фракции) с удельной поверхностью около $500 \text{ м}^2/\text{г}$ и возможно большими при сохранении такой удельной поверхности размерами пор. Обычно таким условиям удовлетворяют силикагели с гидроксильной и адсорбционно или химически модифицированной поверхностью.

В этом курсе рассматриваются вопросы не столько аналитического применения жидкостной хроматографии, сколько происходящих при этом межмолекулярных взаимодействий, поэтому в дальнейшем мы будем использовать данные, полученные как для частиц адсорбента размером около 10 мкм, так и для более крупных (в последнем случае давление у входа в колонну небольшое, а скорость и эффективность разделения, соответственно, меньше).

16.3. Хроматография слабополярных веществ на полярном адсорбенте из неполярного элюента; полиметил- и моноалкилароматические углеводороды на силикагеле при элюировании *n*-алканом

В жидкостной хроматографии имеются большие возможности управления селективностью разделения, чем в газовой хроматографии при применении практически неадсорбирующегося газ-носителя. За счет влияния жидкого элюента удерживание дозируемых веществ и селективность их разделения может определяться значительно большим разнообразием различных видов межмолекулярных взаимодействий. Здесь можно реализовать случаи, когда удерживание определяется преимущественно специфическим взаимодействием дозируемого вещества с адсорбентом при

применении неполярного или слабо полярного элюента (так называемый «прямофазный» вариант жидкостной хроматографии) или преимущественно неспецифическим взаимодействием с адсорбентом при применении полярного элюента (так называемый «обращеннофазный» вариант жидкостной хроматографии), а также их различными комбинациями (см. лекции 14 и 17). В молекулярной адсорбционной жидкостной хроматографии при применении смешанных элюентов число возможных видов взаимодействий возрастает.

Рассмотрим теперь причины селективности силикагеля с гидроксильной поверхностью при элюировании неполярным элюентом в отношении алкилпроизводных ароматических углеводородов. В этих углеводородах заместители, во-первых, изменяют распределение электронной плотности в ароматическом ядре молекулы, т. е. изменяют ее специфическое взаимодействие с адсорбентом. Во-вторых, они могут по-разному влиять на неспецифическое межмолекулярное взаимодействие адсорбат — адсорбент и адсорбат — элюент, а следовательно, и на ориентацию молекул адсорбата. Алкильные заместители в алкилбензолах, хотя и не сильно, но по-разному влияют на распределение электронной плотности в бензольном кольце и, следовательно, могут по-разному изменять специфическое межмолекулярное взаимодействие бензольного кольца с гидроксильными группами поверхности силикагеля. В *n*-алкилзамещенных бензолах изменение влияния алкильного заместителя на распределение электронной плотности в бензольном кольце при удлинении алкильной цепи быстро становится незначительным. Однако в этом случае происходит увеличение вклада неспецифических межмолекулярных взаимодействий не только адсорбат — адсорбент, но и адсорбат — элюент, т. е. взаимодействий алкильной цепи молекул замещенных ароматических углеводородов с молекулами неполярного элюента — *n*-гексана. Поэтому заместители влияют на ориентацию таких молекул на поверхности.

Весьма важно различие строения и положения замещающих алкильных групп в бензоле, нафталине и других ароматических углеводородах с конденсированными ядрами. Алкильные заместители являются электронодонорными, т. е. они увеличивают электронную плотность на бензольном кольце. В соответствии с этим толуол, в отличие от бензола, обладающего только электрическим квадрупольным моментом, имеет и электрический дипольный момент ($p = 1,221 \cdot 10^{-30}$ Кл·м). Рассмотрим два ряда изомеров, образующихся при вхождении нескольких алкильных (метильных) заместителей в бензольное кольцо и при вхождении в это кольцо лишь одного алкильного заместителя с нормальной цепью. При увеличении числа метильных заместителей в бензольном кольце до пяти молекула остается плоской (у гексаметилгексана связи с метильными группами выходят из плоскости на небольшой угол около 10° , см. лекцию 10). Поэтому молекулы полиметилбензолов могут ориентироваться на поверхности оптимально для проявления

специфического межмолекулярного взаимодействия с адсорбентом (водородной связи бензольного кольца с силанольными группами поверхности силикагеля). Это специфическое межмолекулярное взаимодействие с силанольными группами поверхности, как и неспецифическое межмолекулярное взаимодействие метильных групп

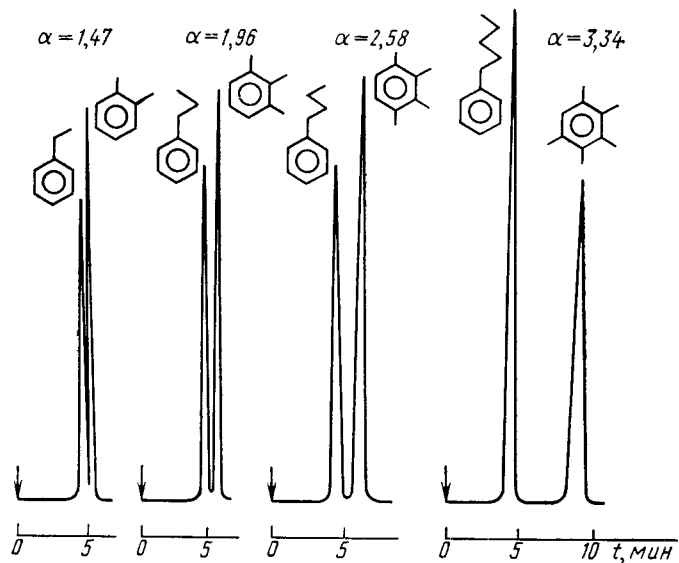


Рис. 16.2. Хроматограммы изомерных пар *n*-алкилбензолов и полиметилбензолов на силикагеле ($s=650 \text{ м}^2/\text{г}$) с гидроксильной поверхностью. Размер зерен 5–8 мкм, 25°C; элюент *n*-гексан. Значения селективности α указаны на хроматограммах

со всем адсорбентом, увеличивается с ростом числа этих групп. Из рис. 16.2 и 16.3 видно, что время удерживания и коэффициент емкости колонны, заполненной силикагелем с гидроксильной поверхностью, при элюировании *n*-гексаном увеличиваются по мере роста числа метильных групп в полиметилбензолах. В случае же изомерных моноалкилбензолов по мере удлинения алкильного заместителя специфическое межмолекулярное взаимодействие с силанольными группами адсорбента, начиная с этилбензола, уменьшается из-за неплоской ориентации молекулы с конформационно подвижным алкильным заместителем. Удлинение и конформационная подвижность этого заместителя усиливают неспецифическое межмолекулярное взаимодействие с алкильной же цепью молекул элюента (*n*-гексана) в гораздо большей степени, чем рост неспецифического межмолекулярного взаимодействия алкильной цепи с адсорбентом. Из этих рисунков видно противоположное влияние числа замещающих метильных групп в бензольном кольце полиметилбензолов и удлинения алкильной цепи

в изомерных им моноалкилбензолах на адсорбцию на силикагеле с гидроксильной поверхностью при элюировании *n*-гексаном. Селективность разделения изомерных пар этих углеводородов возрастает с ростом числа замещающих метильных групп в полиметилбензолах и с соответствующим удлинением алкильной цепи в моно-*n*-алкилбензолах (от $\alpha=1,47$ для пары *o*-ксилол и этилбензол до $\alpha=3,34$ для пары пентаметилбензол и *n*-амилбензол).

В соответствии с выражением (16.1) и приведенными на рис. 16.3 значениями k величины $\Delta(\Delta G)$ по отношению к бензолу в ряду полиметилбензолов от толуола до гексаметилбензола линейно изменяются от -490 до -3600 Дж/моль. В ряду же *n*-алкилбензолов от толуола до *n*-амилбензола $\Delta(\Delta G)$ изменяется также линейно в противоположную сторону: от -490 до $+190$ Дж/моль. В среднем изменение $\Delta(\Delta G)$ на одну группу CH_3 , замещающую атом H в бензольном кольце, составляет около -550 Дж/моль. Этот инкремент соответствует усилению адсорбции и определяется ростом энергии специфического межмолекулярного взаимодействия бензольного ядра с силанольными группами поверхности и увеличению неспецифического (дисперсионного и индукционного) межмолекулярного взаимодействия со всем адсорбентом. По-видимому, в этом случае вклад межмолекулярного взаимодействия с элюентом (*n*-гексаном) в величину $\Delta(\Delta G)$ изменяется незначительно. В ряду же *n*-алкилбензолов $\Delta(\Delta G)$ при удлинении цепи на одну группу CH_2 составляет в среднем 190 Дж/моль. Эта величина соответствует ослаблению адсорбции главным образом в результате роста неспецифического межмолекулярного взаимодействия адсорбат—элюент и ослабления специфического межмолекулярного взаимодействия адсорбат—адсорбент при переходе к все более наклонной ориентации. Указанные различия в значениях k и $\Delta(\Delta G)$ достаточны для разделения этих соединений.

Из рис. 16.3 видно, что из изомерных ксилолов, триметилбензолов и тетраметилбензолов наиболее сильно удерживаются изомеры с расположением метильных групп в *орто*-положениях друг к другу. Наиболее слабо удерживаются изомеры с симметричным расположением метильных групп (*n*-ксилол, мезитилен и 1,2,4,5-

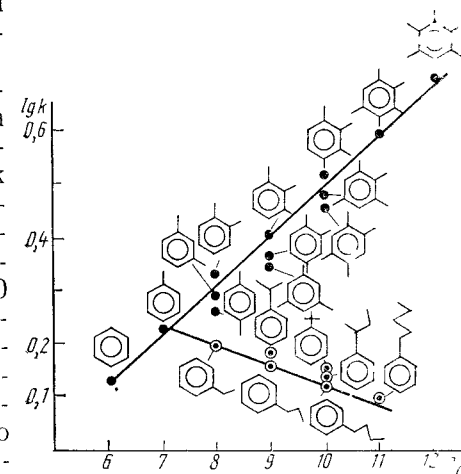


Рис. 16.3. Зависимость логарифма коэффициента емкости k от числа атомов углерода в молекуле полиметилбензолов (черные точки) и моноалкилбензолов (белые точки) на силикагеле с гидроксильной поверхностью. (Остальные условия те же, что на рис. 16.2)

тетрамethylбензол), полярность молекул которых меньше, чем у несимметрично замещенных изомеров. Кроме того, у молекул с симметричным расположением заместителей бензольное кольцо приподнимается над поверхностью адсорбента в большей степени. В случае моноалкилбензолов слабее всего удерживаются изомеры с неразветвленной цепью. Среди изомерных бутилбензолов *втор-* и

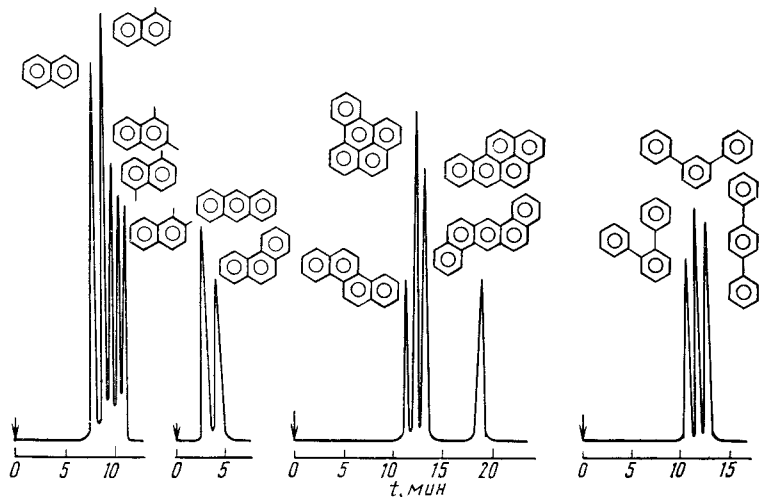


Рис. 16.4. Хроматограммы ряда полиядерных ароматических углеводородов. (Условия те же, что на рис. 16.2)

трет-бутилбензолы удерживаются сильнее *n*-бутилбензола. Это связано, во-первых, с большим влиянием *трет*-бутильного заместителя по сравнению с *n*-бутильным на распределение электронной плотности в бензольном кольце, т. е. с усилением вклада специфического межмолекулярного взаимодействия с силикагелем. Во-вторых, при переходе к *n*-бутилбензолу одновременно сильнее проявляется ослабление общей энергии адсорбции за счет роста взаимодействия неразветвленной углеводородной цепи с элюентом *n*-гексаном. Кроме того, заместители с нормальной и разветвленной углеродной цепью по-разному влияют на ориентацию бензольного кольца молекулы по отношению к гидроксильным группам поверхности кремнезема. С этим же связано также большее удерживание на силикагеле изопропилбензола по сравнению с *n*-пропилбензолом.

Из рис. 16.4 видно, что и среди изомеров диметилнафталина также сильнее удерживаются те изомеры, в которых метильные заместители находятся в *орто*-положении друг к другу. В отличие от газовой хроматографии на плоской поверхности неспецифического адсорбента — графитированной термической сажи, в случае жидкостной хроматографии на гидроксильной поверхности силикагеля из *n*-гексана фенантрен удерживается значительно

сильнее антрацена, а трифенилен сильнее тетрацена. Это, по-видимому, связано с тем, что распределение электронной плотности в ангулярно расположенных кольцах фенантрена и трифенилена отличается от такового в антраcene и тетраcene, в молекулах которых кольца расположены линейно, а также с тем, что ориентация молекул антрацена и тетрацена относительно неплоской поверх-

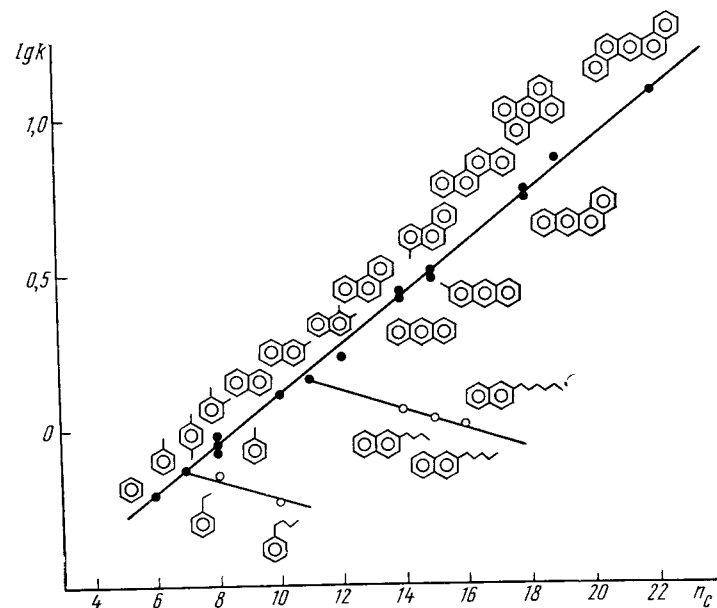


Рис. 16.5. Зависимость логарифма коэффициента емкости колонны, заполненной силикагелем с гидроксильной поверхностью ($s=600 \text{ м}^2/\text{г}$; размер зерен 10 мкм ; элюент *n*-гексан; 22°C) от числа атомов углерода в молекулах полиядерных ароматических углеводородов и их алкилзамещенных

ности силикагеля менее выгодна по сравнению с более компактными молекулами фенантрена и трифенилена. (Сравнение с последовательностью удерживания линейных и ангулярных полиароматических углеводородов на неполярном адсорбенте сделано ниже в табл. 17.1). На гидроксильной поверхности силикагеля удерживание 1,2-бензпирена больше, чем 4,5-бензпирена. Порядок удерживания молекул *о*-, *м*- и *п*-изомеров терфенилов, имеющих внутреннее вращение, такой же, как и при газовой хроматографии на графитированной термической саже (см. лекции 9 и 10). Наиболее сильно удерживается *п*-терфенил, уплощению молекулы которого способствует как низкий барьер внутреннего вращения W_{01} , так и связанная с этим возможность наиболее сильного специфического взаимодействия всех трех бензольных колец с силанольными группами поверхности. Эта возможность меньше у *мета*- и еще меньше у *орто*-изомера, для которого барьеры

W_{01} велики. Таким образом, в этом случае основную роль играет как геометрия молекул адсорбата, так и возможный вклад специфического взаимодействия с адсорбентом.

На рис. 16.5 показаны зависимости $\lg k$ от числа атомов углерода в молекуле n_c для удерживания на силикагеле с гидроксильной поверхностью конденсированных ароматических углеводородов и некоторых их моно- и диметилзамещенных, а также моно-*n*-алкилзамещенных нафталина при элюировании *n*-гексаном. Как и в случае моно-*n*-алкилзамещенных бензола (см. рис. 16.3), удлинение *n*-алкильного заместителя в нафталине приводит к уменьшению удерживания. Отметим также, что в ряду конденсированных углеводородов $\lg k$ увеличивается с ростом n_c приблизительно линейно, хотя, как уже отмечалось при обсуждении рис. 16.4, удерживание изомерных конденсированных полиароматических углеводородов немного различается, что видно также и из рис. 16.5.

16.4. Хроматография сильнополярных веществ на полярном адсорбенте из неполярного и слабополярного элюента; влияние внутримолекулярной водородной связи, экранирования полярных заместителей неполярными и удлинения алкильной цепи

В жидкостной хроматографии на полярном адсорбенте (например, на силикагеле с гидроксильной поверхностью) из неполярного углеводородного или слабополярного элюента удерживание полярных молекул, не имеющих длинных углеводородных цепей, преимущественно определяется их специфическим межмолекулярным взаимодействием с адсорбентом (в основном это водородная связь с силанольными группами поверхности, см. лекции 3 и 14). Для сокращения времени удерживания в случае сильных специфических взаимодействий адсорбат — адсорбент увеличивают полярность элюента, т. е. используют специфичность межмолекулярных взаимодействий адсорбат — элюент. Неспецифическое межмолекулярное взаимодействие с адсорбентом метильных и метиленовых групп полярных молекул адсорбата обычно не играет существенной роли, так как эти группы имеются и в элюенте. Вклад неспецифического межмолекулярного взаимодействия адсорбат — элюент при этом также мал по сравнению с вкладом специфического межмолекулярного взаимодействия адсорбат — адсорбент.

Специфическое межмолекулярное взаимодействие в этом случае включает образование направленных водородных связей (например, с силанольными группами поверхности силикагеля) или является электростатическим ориентационным (на ионных адсорбентах). Поэтому удерживание, кроме протодонорной способности и значения электрических дипольного и квадрупольного моментов молекулы, в сильной степени определяется доступностью полярных групп поверхности для полярных групп молекул дози-

руемого вещества и возможностью нужной для оптимального проявления специфического межмолекулярного взаимодействия ориентации его молекул относительно полярных групп или ионов на поверхности адсорбента.

Из колонны с силикагелем с гидроксильной поверхностью при элюировании смесью неполярного и слабополярного растворителей монозамещенные бензола выходят в такой последователь-

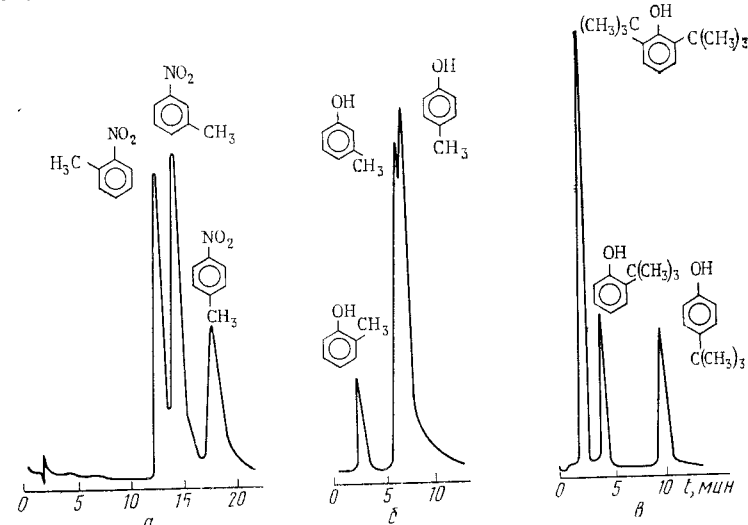


Рис. 16.6. Хроматограммы *o*-, *m*- и *p*-изомеров производных бензола на силикагеле с гидроксильной поверхностью. Элюенты, гексан (а), смесь гексана, хлороформа и изопропанола в соотношении 78 : 20 : 2 (б) и 75 : 20 : 5 (в)

ности: бензол, толуол, хлорбензол, аннзол, нитробензол, метиловый эфир бензойной кислоты, бензонитрил, ацетофенон, бензиловый спирт и фенол.

В жидкостной хроматографии на полярном адсорбенте наблюдается высокая селективность разделения полярных изомеров и других соединений, отличающихся как пространственным строением, так и распределением электронной плотности в молекуле. Например, жидкостно-адсорбционная хроматография на силикагеле с гидроксильной поверхностью из неполярного или слабополярного элюента позволяет хорошо разделять *o*-, *m*- и *p*-изомеры ароматических соединений, содержащих полярные группы в этих положениях. Селективность к таким изомерам в жидкостной хроматографии значительно выше селективности в газовой хроматографии на том же силикагеле. Это связано с тем, что в жидкостной хроматографии разделение происходит преимущественно за счет различий в специфических межмолекулярных взаимодействиях между полярными группами дозируемого вещества (адсорбата) и полярными группами или ионами адсорбента, так как неспецифические межмолекулярные взаимодействия молекул ад-

сорбата и элюента с адсорбентом не сильно различаются. В этом случае большее влияние оказывает ориентация молекул адсорбата относительно поверхности, а также экранировка полярных групп молекул соседними неполярными группами.

Рассмотрим влияние природы и различных сочетаний замещающих групп в *орто*-, *мета*- и *пара*-замещенных бензолах. На рис. 16.6 представлены хроматограммы *о*-, *м*- и *п*-метилнитробензолов, метилфенолов, а также *о*- и *п*-*трет*-бутилфенолов и 2,6-ди-*трет*-бутилфенола. Во всех этих случаях сближение неполярного заместителя с полярным в *орто*-положении приводит к ослаблению удерживания. Наиболее сильно удерживаются молекулы, в которых такие заместители расположены в *пара*-положении, так как у молекул таких изомеров полярная группа может ориентироваться наиболее выгодным образом относительно силанольных групп поверхности кремнезема. Такой ориентации молекулы помогает расположение углеводородного заместителя в *пара*-положении, т. е. в направлении объема элюента. *Мета*-изомеры удерживаются сильнее *орто*-, но слабее *пара*-изомеров, так что по временам удерживания эти изомеры располагаются в порядке $o < m < p$. При этом внутримолекулярная водородная связь между замещающими группами не образуется.

Если обе замещающие группы полярны и одинаковы и между ними также не могут возникать водородные связи, электрический момент диполя молекул увеличивается в порядке $n < m < o$. Поэтому на полярном адсорбенте можно ожидать роста удерживания в том же порядке. Действительно, удерживание изомеров диметилловых эфиров фталевых кислот на гидроксильной поверхности кремнезема возрастает в порядке $n < m < o$. Наиболее полярные молекулы *орто*-изомеров могут наиболее выгодно ориентироваться относительно силанольных групп поверхности.

Большую роль в удерживании изомеров играет возможность образования в их молекулах внутримолекулярной водородной связи. В результате проявления этого эффекта удерживание *орто*-замещенных производных значительно меньше, чем *мета*- и *пара*-замещенных.

Из рис. 16.7, *а* видно, что образование внутримолекулярных водородных связей в молекулах 1,2-диоксibenзола уменьшает их удерживание на полярном адсорбенте по сравнению с удерживанием 1,3- и 1,4-диоксibenзолами, так как внутримолекулярная водородная связь ослабляет специфическое взаимодействие адсорбат — адсорбент. Изменение величин $\Delta(\Delta G)$ для производных фенола на силикагеле с гидроксильной поверхностью по отношению к самому фенолу при элюировании смесью гексан — хлороформ — изопропанол составляет для пирокатехина (1,2-диоксibenзола) 550, пирагаллола (1,2,3-триоксibenзола) — 650, резорцина (1,3-диоксibenзола) — 3800, гидрохинона (1,4-диоксibenзола) — 4950 и флороглюцина (1,3,5-триоксibenзола) — 8650 Дж/моль, соответственно.

На рис. 16.7 (*б*, *в*, *г*) приведены хроматограммы на том же силикагеле изомерных нитроанилинов, нитрофенолов и бромфенолов при элюировании указанными в подписи к рисунку элюентами. Порядок удерживания этих изомеров ($o < m < p$) подобен порядку удерживания изомеров ди- и триоксibenзолов. В этом случае *орто*-изомеры удерживаются слабее других изомеров, так

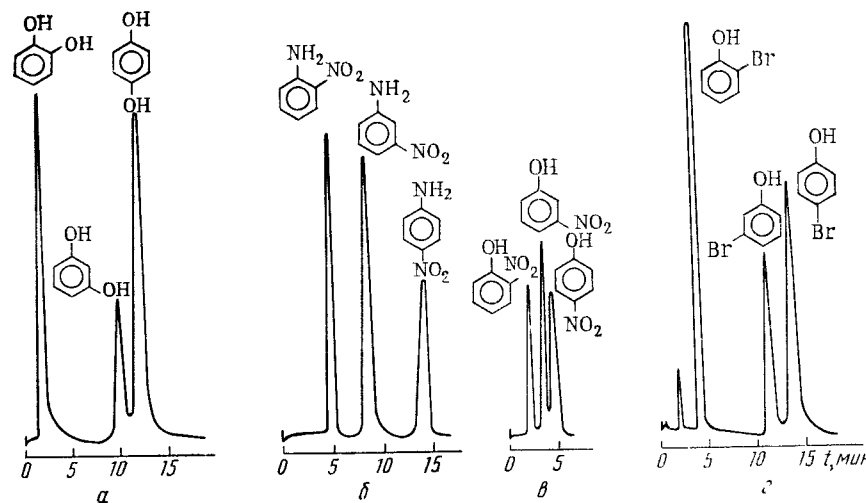


Рис. 16.7. Хроматограммы *о*-, *м*- и *п*-изомеров производных бензола на силикагеле с гидроксильной поверхностью ($s = 260 \text{ м}^2/\text{г}$) при 21°C . Элюент — смесь *n*-гексана, хлороформа и изопропанола (75 : 20 : 5)

как их межмолекулярное взаимодействие с полярным адсорбентом ослаблено внутримолекулярным взаимодействием между близко расположенными заместителями ($\text{OH} \cdots \text{Br}$; $\text{OH} \cdots \text{NO}_2$; $\text{NH}_2 \cdots \text{NO}_2$).

Таким образом, удерживание *о*-, *м*- и *п*-изомеров с различными функциональными группами определяется природой заместителей, их возможным взаимодействием между собой в *орто*-положении, их влиянием на распределение электронной плотности бензольного кольца (электронодонорный или электроакцепторный характер заместителя), а также пространственным затруднением для специфического взаимодействия полярного заместителя с силанольными группами поверхности кремнезема, создаваемым неполярным заместителем в *орто*-положении к полярному заместителю. Указанные закономерности порядка удерживания *о*-, *м*- и *п*-изомеров позволяют предсказать порядок удерживания изомеров исследуемых соединений, учитывая характер и положение функциональных групп.

Рассмотрим теперь влияние увеличения в молекуле числа полярных групп на удерживание некоторых стероидов. На рис. 16.8

представлена хроматограмма трех стероидов: кортикостерона, кортизона и гидрокортизона на силехроме с гидроксильной поверхностью при элюировании смесью этанола с хлороформом. Наиболее сильно удерживается гидрокортизон, в молекулу которого помимо двойной связи в кольце А входят три группы OH и две группы CO, а наименее сильно — кортикостерон, в молекулу которого входят две группы OH и две группы CO. Промежуточное положение занимает кортизон, в молекулу которого входят две группы OH и три группы CO. Таким образом, спиртовые группы стероидов при одинаковой геометрии молекул увеличивают их удерживание на гидроксильной поверхности силикагеля наиболее сильно.

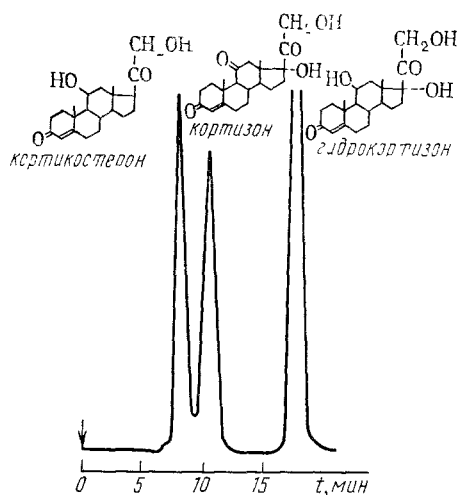


Рис 16.8. Хроматограмма смеси кортикостероидов на силехроме с гидроксильной поверхностью при элюировании смесью хлороформа с этанолом (97 : 3), $t = 22^\circ\text{C}$

его состава по заданной программе (градиентный режим элюирования). Надо иметь в виду, что при этом может измениться порядок выхода компонентов разделяемой смеси. На рис. 16.9 представлены хроматограммы смеси анилина с фенолом на силикагеле с гидроксильрованной поверхностью при элюировании *n*-гексаном, содержащим разные количества изопропанола. При небольших концентрациях изопропанола в *n*-гексане (меньше 1,5%) сильнее удерживается фенол, а при концентрациях изопропанола, больших 1,5%, сильнее удерживается анилин. На рис. 16.10 приведены соответствующие зависимости емкости колонны по фенолу и анилину от концентрации изопропанола в *n*-гексане. Так как такое изменение порядка выхода компонентов смеси фенола с анилином наблюдается также на гидрофобизированных поверхностях, то его главной причиной является более сильное, чем у анилина, взаимодействие фенола с изопропанолом. Следует учитывать также, что с ростом концентрации изопропанола растет его адсорбция на спирольных группах поверхности силикагеля, что делает эту поверхность гидрофобной, ослабляя взаимодействие

с ней полярных молекул (вид адсорбционного модифицирования поверхности, которое подробно рассматривается в конце этой лекции).

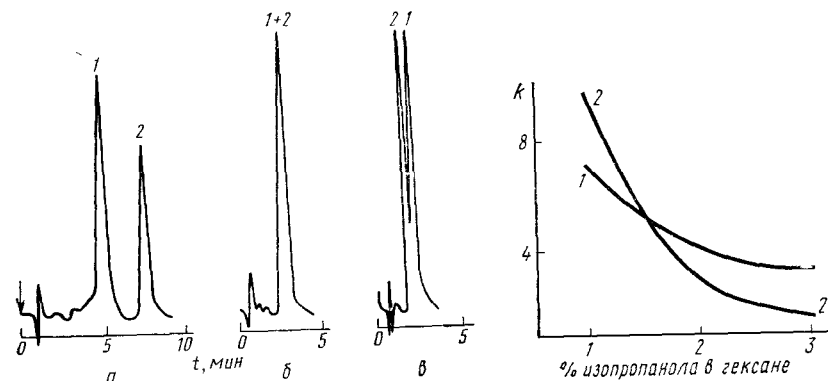


Рис. 16.9. Хроматограммы анилина (1) и фенола (2) на колонне, заполненной силикагелем с гидроксильрованной поверхностью ($s = 600 \text{ м}^2/\text{г}$, $t = 25^\circ\text{C}$). Элюент — смесь *n*-гексан — изопропанол; содержание изопропанола: 1 (а), 1,5 (б) и 2% (в)

Рис. 16.10. Зависимость емкости колонны с силикагелем по отношению к анилину (1) и фенолу (2) от концентрации изопропанола в *n*-гексане ($s = 600 \text{ м}^2/\text{г}$, $t = 25^\circ\text{C}$)

Для более полного изучения влияния состава элюента на удерживание на полярном адсорбенте необходимо проведение систематических исследований межмолекулярных взаимодействий в таких системах как адсорбционными и хроматографическими, так и спектроскопическими методами.

16.5. Влияние увлажнения органического элюента на хроматографию на полярном адсорбенте

Примесь воды в неполярном или слабополярном элюенте приводит к уменьшению удерживания и влияет на селективность разделения на полярных адсорбентах, в частности, на силикагеле с гидроксильрованной поверхностью. Для получения воспроизводимых результатов необходимо поддерживать постоянную концентрацию воды в элюенте. Вместе с тем, изменяя концентрацию воды в элюенте, можно регулировать удерживание и селективность, а экранированием особо активных мест поверхности приблизить начальную часть изотермы адсорбции к линейной, т. е. получать симметричные пики при небольших дозах. Однако на практике трудно поддерживать постоянную концентрацию воды в элюенте, так как, во-первых, практически все элюенты, даже алканы, в той или иной мере содержат примесь воды, содержание которой изменяется в зависимости от влажности воздуха и, во-вторых, изменения температуры и состава элюента приводят

к нарушению равновесия в колонне, а из-за плохой растворимости воды (в основном в углеводородных элюентах) равновесие вновь устанавливается медленно.

Для суждения о степени увлажнения гидроксильной поверхности силикагеля на воздухе и о возможности удаления воды с этой поверхности надо рассмотреть изотерму адсорбции и десорбции пара воды (см. рис. 3.11) и инфракрасные спектры адсор-

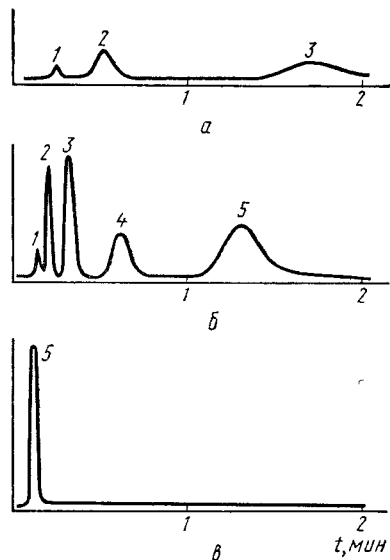
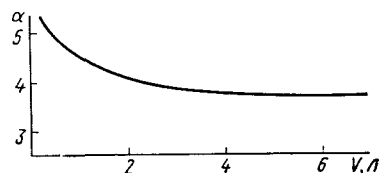


Рис. 16.11. Хроматограммы олигофенилов на силикагеле с гидроксильной поверхностью при элюировании *n*-гептаном (Х. Энгельгардт, 1980):

a — осушенным над цеолитом NaX; *b* — слабо увлажненным (смесь осушенного и увлажненного на воздухе *n*-гептана в соотношении 2:1). *в* — увлажненным на воздухе. Число бензольных колец в олигофенилах обозначено цифрами у пиков

Рис. 16.12. Зависимость селективности α , т. е. отношения исправленного времени удержания дурола (1, 2, 4, 5-тетраметилбензола) к исправленному времени удержания его изомера *n*-бутилбензола, от пропущенного объема гексана *V* (в литрах) через колонну с силикагелем с гидроксильной поверхностью ($s=650 \text{ м}^2/\text{г}$, $t=20^\circ\text{C}$) ↓



бированной воды в области деформационных (рис. 3.6) и составных (рис. 3.14) колебаний. Эти исследования показывают, что на гидроксильной поверхности чистого силикагеля вода адсорбируется обратимо, образуя водородные связи с силанольными гидроксильными группами поверхности, и что откачкой в вакууме адсорбированная вода удаляется с такой поверхности уже при 25°C . Было показано также, что наличие на поверхности силикагеля акцепторных примесей приводит к более прочному удерживанию органических оснований (см. рис. 3.21 и 3.22). Хотя и в меньшей степени, но это относится и к воде.

Благодаря малой растворимости воды в углеводородных элюентах в порах силикагеля может произойти капиллярное расслаивание, подобное описанному на рис. 14.11 для водных растворов ограниченно растворимых веществ. При капиллярном расслаивании адсорбция осложняется растворением в выделившемся в порах растворе (насыщенной углеводородом воде) и адсорбцией на образовавшейся поверхности раздела между двумя расслаившимися растворами.

При работе на сухом силикагеле с *n*-гексаном, предварительно не осушенным, содержащим ~ 100 мкг воды на 1 г (это было измерено методом газовой хроматографии на углеводородных полярных сополимерах, см. рис. 6.2), удерживание полярных и слабополярных веществ со временем уменьшается до определенного предела, после которого эти величины удерживания остаются постоянными. На рис. 16.11 приведены хроматограммы полифенилов на силикагеле при элюировании осушенным над цеолитом NaX *n*-гептаном, затем при элюировании слабо увлажненным *n*-гептаном и, наконец, при элюировании *n*-гептаном, увлажненным до насыщения. На сухом силикагеле удерживание высших полифенилов очень велико. По мере увлажнения этого элюента (т. е. по мере роста адсорбции воды на силикагеле) времена удерживания сокращаются, а в случае наибольшего содержания воды в элюенте селективность полностью теряется. Вместе с тем небольшое содержание воды в неполярном элюенте (обычно в его «воздушно-сухом» состоянии) сокращает время удерживания полярных веществ при сохранении селективности (рис. 16.11, б).

На рис. 16.12 показано, что селективность α по отношению к паре изомеров дурол — *n*-бутилбензол в системе силикагель — гексан с увеличением объема пропущенного через колонну *n*-гексана находившегося до входа в колонну в равновесии с неосушенным воздухом) падает до определенного предела и далее остается постоянной. Из рисунка видно, что достаточно пропустить через колонну 4 л такого *n*-гексана, чтобы установилось адсорбционное равновесие с растворенной водой в «воздушно-сухом» *n*-гексане. С повышением температуры удерживание на увлажненном силикагеле изменяется сложным образом. Выше 65°C удерживание при пропускании различных объемов элюента не изменяется, что указывает на достаточно сильное снижение адсорбции воды.

Все это следует учитывать как при оптимизации селективности колонн с гидрофильными адсорбентами, так и особенно при определении термодинамических характеристик адсорбции из разбавленных растворов на таких адсорбентах методом жидкостной хроматографии (см. последний раздел лекции 14).

16.6. Хроматография на полярном адсорбенте из водного элюента

В лекции 14 было отмечено, что на силикагеле с гидроксильной поверхностью такие полярные вещества, как ацетон и диоксан, при небольших концентрациях адсорбируются положительно из такого полярного растворителя, как вода (рис. 14.10). Следовательно, в условиях жидкостной хроматографии эти вещества должны удерживаться сильнее воды.

С точки зрения проявления различных межмолекулярных взаимодействий представляет интерес удерживание на полярном адсорбенте органических полярных и слабополярных веществ из чисто водных растворов. В результате сильного неспецифического

взаимодействия молекул этих веществ с остовом кремнезема и влияния гидрофобных взаимодействий в элюенте они адсорбируются из разбавленных водных растворов положительно, причем это имеет место как в случае ограниченно растворимых в воде веществ, так и веществ, смешивающихся с водой во всех отно-

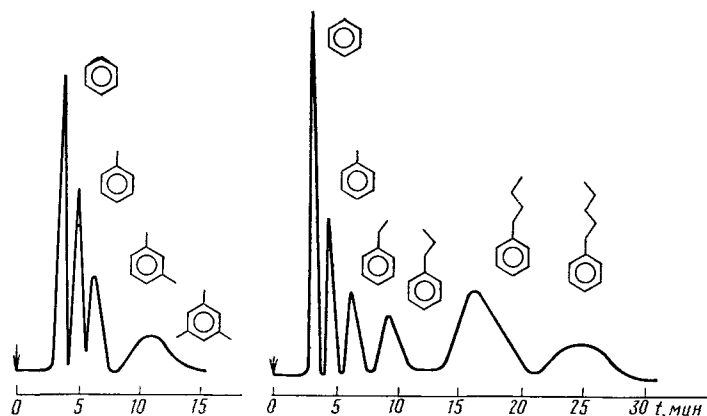


Рис. 16.13. Хроматограмма водных растворов полиметил- и моно-*n*-алкилбензолов на силикагеле с гидроксильной поверхностью ($s=300 \text{ м}^2/\text{г}$, размер зерен 5—8 мкм) при элюировании водой ($t=32^\circ\text{C}$)

шениях. Ниже приведены некоторые значения констант Генри $K_{n,s,c,1}$ при элюировании водой полярных органических веществ из колонны, заполненной силикагелем с гидроксильной поверхностью.

Дозируемое вещество (адсорбат)	$K_{n,s,c,1}$ $\text{см}^3/\text{г}$	Растворимость в воде
Диоксан	2,15	Полная
Ацетон	2,60	Полная
Бензол	2,90	~ 0,2%
Пиридин	60,5	Полная

Значения константы Генри для адсорбции на силикагеле с гидроксильной поверхностью из растворов в воде ацетона и бензола довольно близки, хотя растворимость бензола мала, а ацетон смешивается с водой в любых отношениях.

При увеличении числа и (или) длины углеводородных заместителей в алкилбензолах эта положительная адсорбция на полярном адсорбенте из водных растворов усиливается, так что возможно их разделение в порядке роста числа атомов углерода в молекуле. На рис. 16.13 показана хроматограмма водных растворов полиметил- и моно-*n*-алкилбензолов на силикагеле с гидроксильной поверхностью в порядке увеличения углеводородной части молекулы. Из рисунка видно, что полиметилбензолы

и изомерные им моно-алкилбензолы на этом специфическом адсорбенте удерживаются тем сильнее, чем больше число атомов углерода в молекулах обоих гомологических рядов. Причинами этого являются выталкивание гидрофобных алкильных групп из водных растворов на поверхность силикагеля и их неспецифическое взаимодействие с остовом силикагеля. Оба эти эффекта усиливаются с ростом числа метильных и метиленовых групп в алкилбензолах. Таким образом, здесь также очень важна химическая природа адсорбата, адсорбента и элюента.

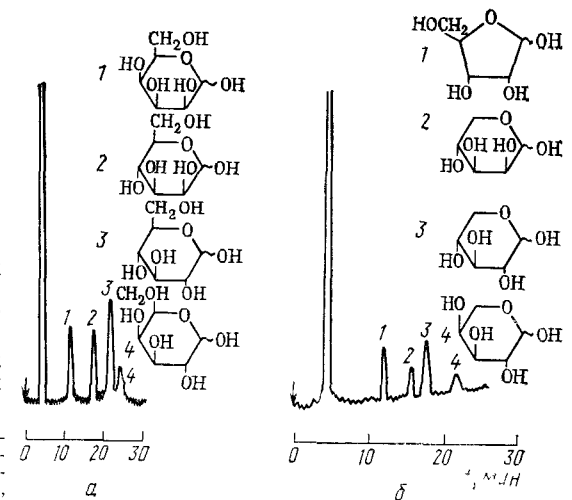
16.7. Динамическое адсорбционное модифицирование силикагеля диаминами в жидкостной хроматографии углеводов из водного элюента

Рассмотрим теперь разделение на силикагеле с гидроксильрованной поверхностью веществ, растворимых только в сильно полярных растворителях, на примере углеводов. Углеводы плохо разделяются на гидроксильрованной поверхности силикагеля из сильно полярных элюентов, потому что силанольные группы поверхности имеют кислотный характер. Особое значение для разделения таких полярных адсорбатов из полярных элюентов на гидроксильрованной поверхности силикагеля имеет модифицирование поверхности адсорбента органическими модификаторами с полярными группами основного характера (электронодонорными группами), обращенными к элюенту. Удержать на поверхности полярного адсорбента такие модификаторы можно, как это было показано в лекциях 4 и 5, прибегнув к предварительному адсорбционному или химическому модифицированию поверхности полярного адсорбента кислотного типа. В частности, в лекции 5 было рассмотрено аминирование силикагеля путем проведения химической реакции силанольных групп его поверхности с γ -аминопропилтриэтоксисиланом [см. реакцию (5.23)]. Однако не обязательно проводить предварительное химическое модифицирование поверхности. Можно воспользоваться адсорбцией бифункциональных веществ, в данном случае диаминов, добавив их в элюент в такой концентрации, при которой обеспечивается создание достаточно плотного адсорбционного слоя. Молекулы этих непрерывно действующих на адсорбент в колонне при прохождении элюента адсорбционных модификаторов должны быть бифункциональными, в данном случае обе группы должны быть донорами, чтобы одна из них обеспечивала сильное специфическое взаимодействие с силанольными группами поверхности силикагеля, а другая была бы обращена к элюенту для обеспечения специфического взаимодействия с дозируемыми адсорбатами. Важно при этом, чтобы создание достаточно плотного мономолекулярного слоя модификатора обеспечивалось при весьма малых его концентрациях в элюенте. Такими бифункциональными модификаторами по отношению к кислым силанольным группам силикагеля из водно-ор-

Соединение	Формула	V'_g см ³ /г
D-манноза		2,04
D-глюкоза		2,41
D-галактоза		2,70
<i>Дисахариды:</i>		
сахароза		3,24
мальтоза		4,40
целлобиоза		4,45

Соединение	Формула	V'_g см ³ /г
<i>Трисахариды:</i>		
мелицитоза		6,60
рафиноза		8,0

Рис. 16.14. Разделение двух смесей изомерных углеводов на силикагеле, модифицированном адсорбционным способом добавкой в элюент пиперазина. Элюент ацетон — вода (9 : 1, $4,4 \times 10^{-4}$ г/см³ пиперазина); размер зерен силикагеля 7 мкм:



a — гексозы 1 — тало́за, 2 — манно́за, 3 — глю́коза, 4 — гала́ктоза, *b* — пентозы 1 — рибо́за, 2 — ксило́за, 3 — араби́ноза, 4 — араби́ноза

16.8. Хроматография на пористых полимерах с полярными группами из неполярного элюента



Рис. 16.15. Зависимость емкости колонн k , заполненных пористыми сополимерами, от электрического момента диполя p молекул дозируемого замещенного бензола. Колонны заполнены пористыми сополимерами эпоксиэтилметилакрилата с этилендиметилакрилатом (черные точки) и стирола с дивинилбензолом (белые точки). Элюент n -гексан, $t = 26^\circ\text{C}$.

Наблюдается приблизительно пропорциональность k электрическому моменту диполя, причем это сказывается в одинаковой степени как для замещающих групп NO_2 , так и для групп CN .

ЛЕКЦИЯ 17. ЖИДКОСТНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ НА КАРБОСИЛИКАГЕЛЯХ И СИЛИКАГЕЛЯХ С АДсорбЦИОННО И ХИМИЧЕСКИ МОДИФИЦИРОВАННОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ ИЗ ПОЛЯРНЫХ ЭЛЮЕНТОВ

Особенности хроматографии на неполярных адсорбентах из полярного элюента. Хроматография на адсорбентах, модифицированных отложением пироуглерода и нерастворимого в элюенте органического вещества. Хроматография ароматических и алкилароматических углеводородов на адсорбентах с привитыми алкильными и фенильными группами. Удерживание полярных веществ на неполярном адсорбенте из полярного элюента, хроматография стероидов, сердечных гликозидов и микотоксинов. Хроматография на силикагелях с привитыми акцепторными группами. Лигандообменная хроматография оптических изомеров на хиральных адсорбентах. Использование взаимодействий ионных пар. Решения хроматоскопических задач.

Рекомендуемая литература [4, 5, 34, 86—97].

17.1. Особенности жидкостной хроматографии на неспецифических адсорбентах из полярного элюента

На неполярных адсорбентах из сильно полярных элюентов, например, водно-спиртовых смесей, сильнее адсорбируются молекулы, содержащие неполярные углеводородные цепи, циклы или группы (см. рис. 14.4 и 14.15). В основном эти молекулы удерживаются на неполярной (гидрофобной) поверхности за счет адсорбции их неполярных частей, т. е. за счет неспецифического межмолекулярного взаимодействия с адсорбентом, как это было показано в разделе 16.5 при адсорбции ароматических углеводородов из водных растворов на гидроксиллированной поверхности кремнезема. Полярные же группы молекул дозируемого вещества при адсорбции на неполярном адсорбенте из полярного элюента уменьшают удерживание, так как их межмолекулярное взаимодействие с полярными группами молекул элюента, влияя на их ориентацию, ослабляет межмолекулярное взаимодействие молекул дозируемого вещества с адсорбентом и облегчает их возвращение в объем элюента. Таким образом, в этом случае удерживание в основном определяется, во-первых, неспецифическим межмолекулярным взаимодействием молекул дозируемого вещества с адсорбентом и, во-вторых, специфическим межмолекулярным взаимодействием этих молекул с элюентом, причем последнее уменьшает удерживание. Этот молекулярный механизм удерживания надо иметь в виду, так как распространенный в литературе по жидкостной хроматографии термин «обращеннофазная хроматография» не передает существа дела. Действительно, из лекции 16 следует, что органические вещества, во-первых, удерживаются из водных растворов и на полярном адсорбенте (гидроксиллированной поверхности силикагеля) и, во-вторых, порядок выхода органических веществ может быть изменен при изменении состава элюента как на полярном, так и неполярном адсорбентах.

Жидкостная хроматография на неполярных адсорбентах из полярных элюентов имеет следующие особенности.

1. Хорошо разделяются гомологи, так как их молекулы удерживаются за счет неспецифического межмолекулярного взаимодействия с неспецифическим адсорбентом или с неполярным модифицирующим слоем на поверхности специфического адсорбента в тем большей степени, чем больше их углеводородная часть и чем выгоднее она может ориентироваться на поверхности.

2. Слабо удерживаются сильнополярные вещества, они элюируют раньше менее полярных и неполярных (близких по молекулярной массе и геометрической структуре); если на полярном адсорбенте сильнополярные вещества удерживаются сильно и для их десорбции необходимо градиентное элюирование с увеличением полярности элюента, то из колонны с неполярным адсорбентом при применении полярных элюентов сильнополярные вещества выходят достаточно быстро.

3. Большое влияние на удерживание оказывают специфические межмолекулярные взаимодействия дозируемого вещества с полярным элюентом. Изменяя природу и состав элюента, можно иногда изменить удерживаемые объемы и селективность разделения в большей степени, чем при изменении природы адсорбента. В некоторых случаях взаимодействие дозируемого вещества с элюентом усиливают за счет добавки в элюент специальных веществ (в частности, растворов солей серебра для увеличения селективности разделения ароматических и непредельных соединений). В таких случаях происходит увеличение селективности при уменьшении удерживания.

4. Колонны с неполярным адсорбентом стабильны, поскольку в них не накапливается адсорбируемая вода. При правильной эксплуатации (защите от прочно адсорбируемых органических примесей на специальной колонне, включенной перед основной колонной, и других мерах предосторожности) они могут работать долго без регенерации.

5. Колонны с неполярным адсорбентом при применении полярных элюентов имеют, однако, меньшую эффективность по сравнению с аналогичными по размерам колоннами с полярным адсорбентом с такими же размерами зерен, удельной поверхностью и пористостью, так как вязкость полярных элюентов (в частности, водно-спиртовых смесей) значительно выше, чем таких неполярных элюентов, как гексан. Это увеличивает размывание пиков.

Колонны с неполярными или слабополярными адсорбентами весьма важны для анализа и моделирования многих биологических систем, так как процессы адсорбции, происходящие на таких адсорбентах, особенно на поверхностях, полученных направленным химическим модифицированием или адсорбированных соответствующие макромолекулы, близки к процессам, происходящим в живых организмах, так как в обоих случаях адсорбция происходит из водных сред. В лекции 16 было, однако, показано, что и на полярных адсорбентах из водных растворов могут положительно адсорбироваться даже смешивающиеся с водой органические вещества.

17.2. Хроматография на адсорбентах, модифицированных отложением пироуглерода или слоя нерастворимого в элюенте органического вещества

В лекциях 1, 9 и 10 были приведены примеры исключительно высокой селективности графитированных термических саж и карбохромов к структурным изомерам в условиях газовой хроматографии. Однако гранулы как из графитированной сажи, так и из карбохромов недостаточно прочны, чтобы выделить из них узкие фракции с размером частиц 10 мкм и ниже, нужные для высокоэффективной жидкостной хроматографии. Под высоким давлени-

ем частицы сажи или карбохромов сдавливаются и проницаемость колонны падает. Эти трудности можно преодолеть, используя узкие фракции прочных частиц малых размеров достаточно крупнопористых силикагелей, в порах которых отложен пироуглерод.

В лекции 4 было рассмотрено получение карбосилохромов для газовой хроматографии (см. рис. 4.9 и 4.10). В условиях жидкостной хроматографии на колонне с карбосилохромом из полярного элюента хорошо разделяются гомологи. На рис. 17.1 показан быстрый рост емкости колонны с карбосилохромом с увеличением числа атомов углерода в молекуле (сравните изотермы адсорбции на рис. 14.3, полученные статистическим методом).

В табл. 17.1 приведены характеристики удерживания двух изомерных трехкольчатых и четырех изомерных четырехкольчатых ароматических углеводородов с конденсированными ядрами (ПАУ). В случае жидкостной хроматографии на поверхности с полярными группами — на гидроксильной и на аминированной поверхности силикагеля при элюировании гексаном (см. рис. 16.4 и табл. 17.1) сильнее удерживаются углеводороды с угловым расположением конденсированных колец.

В отличие от этого на силикагеле, модифицированном отложением пироуглерода или химически привитыми алкильными (октадецильными) группами антрацен удерживается сильнее фенантрена (как и в газовой хроматографии на графитированной саже, см. лекцию 9), а тетрацен сильнее трифенилена. Таким образом, на пироуглероде, как и на гидрофобных группах — $C_{18}H_{37}$ и на акцепторных группах производных тетранитрофлуорена, сильнее удерживаются линейные и более вытянутые молекулы изомерных ПАУ (такие как антрацен и тетрацен) и слабее — наиболее компактные (такие как фенантрен и трифенилен). То обстоятельство, что модификатор с акцепторными группами — NO_2 не изменяет этой последовательности удерживания изомерных ПАУ, указывает скорее на геометрию их молекул как на основную причину этого эффекта. Тройное повторение фенантренового сочетания бензольных колец с соответствующим сближением атомов водорода разных колец, возможно, делает молекулы этих изомеров неплоскими; предельный случай подковообразного сочетания ароматических ядер в молекуле 6-гелицена (а существуют 7-, 8- и 9-гелицены со спиральным расположением бензольных ядер) делает эту молекулу заведомо неплоской (см. с. 311):

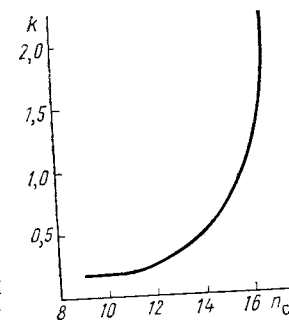
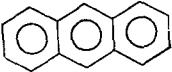
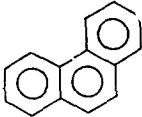
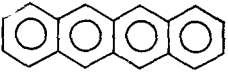
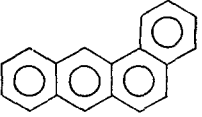
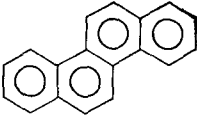
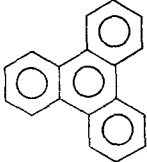
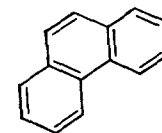
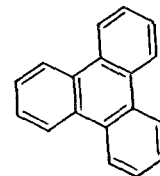
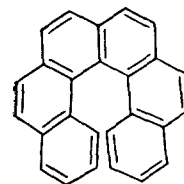


Рис. 17.1. Зависимость емкости k колонны с карбосилохромом от числа атомов углерода n_c в молекулах n -алканов. Элюент — изопропанол

Таблица 17.1. Характеристики удерживания изомерных полиароматических углеводородов на разных адсорбентах из разных элюентов

Название	Углеводороды формула	Удерживаемый объем, см ³	
		на гидроксильном силикагеле, элюент — гексан	на алкилированном силикагеле, элюент — изопропанол с водой (1 : 1)
Антрацен		7,4	9,9
Фенантрен		7,8	8,9
Тетрацен		11,6	22,4
Тетрафен		12,5	18,8
Хризен		13,7	18,2
Трифенилен		15,5	16,2



(17.1)

При адсорбции же на кривых поверхностях гидроксильрованного и особенно γ -аминопропилсилированного силикагеля наиболее выгодными для образования водородных связей с силанольными и аминогруппами являются, по-видимому, наиболее компактные молекулы, в частности, молекулы трифенилена. Та же последовательность наблюдается при модифицировании силикагеля соединениями с концевыми нитрильными группами. Здесь главную роль играет число и расположение π -связей и компактность молекулы ПАУ.

Аналогичные результаты для разделения гомологов и многих изомеров получают при модифицировании силикагеля путем предварительной адсорбции на его поверхности плоских молекул модификатора (фталоцианинов, порфиринов) или вытянутых макромолекул (например, углеводородных или алкилсилановых олигомеров). Такие модификаторы не должны растворяться в растворителях, служащих элюентами. На этих адсорбентах также происходит разделение гомологов и изомеров в соответствии со структурой их молекул.

17.3. Хроматография полиметил- и изомерных моноалкилароматических углеводородов на силикагелях с привитыми алкильными группами

Сравним теперь хроматографию на силикагеле с гидроксильрованной поверхностью гомологов и изомеров полиметил- и моноалкилбензолов из неполярного элюента (см. рис. 16.2 и 16.3) с их хроматографией на силикагеле, модифицированном прививкой алкильных групп, из полярного элюента. При разделении полиметил- и моноалкилбензолов на силикагеле, силанизированном реакцией (5.13) с гексаметилдисилазаном, из полярного элюента изопропанол — вода, в отличие от разделения на гидроксильрованной поверхности силикагеля из неполярного элюента *n*-гексана, удерживание возрастает с ростом числа атомов углерода в молекуле как в ряду полиметилбензолов, так и в ряду моно-*n*-алкилбензолов (рис. 17.2 и 17.3).

При использовании силанизированного силикагеля и полярного элюента — изопропанола и воды — удерживание преимущественно определяется неспецифическим межмолекулярным взаимодействием определяемого вещества с адсорбентом и специфическим межмолекулярным взаимодействием его с элюентом. В этом случае моно-

n-алкилбензолы удерживаются сильнее соответствующих полиметилбензолов с тем же числом атомов углерода в молекуле. Селективность α для изомерных пар этих соединений возрастает с ростом числа атомов углерода за счет возрастания неспецифического межмолекулярного взаимодействия алкильных цепей с ад-

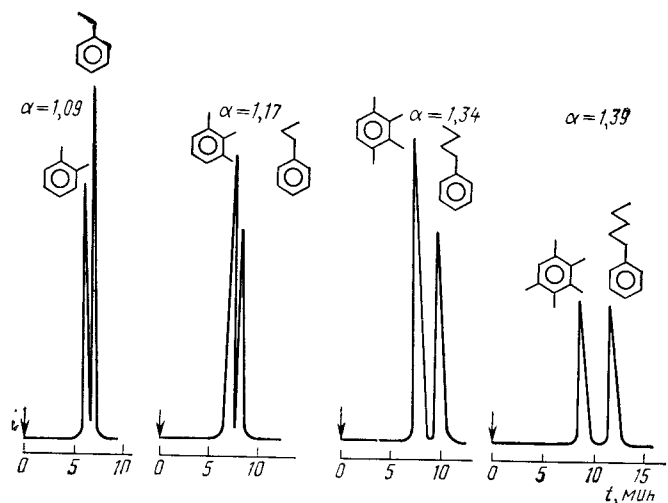


Рис. 17.2. Хроматограммы полиметилбензолов и изомерных им *n*-алкилбензолов на силианизированном силикагеле (обработанном гексаметилдисилазаном). Элюент — смесь изопропанол — вода (2 : 3); размер частиц 8 ± 2 мкм; 25°C; α — селективность

сорбентом в гомологическом ряду моноалкилбензолов и специфического межмолекулярного взаимодействия с элюентом в ряду полиметилбензолов. В отличие от удерживания тех же пар изомеров на силикагеле с гидроксильной поверхностью при элюировании гексаном (см. рис. 16.2 и 16.3), в этом случае сильнее удерживаются моно-*n*-алкилбензолы и селективность α меньше.

На силианизированном силикагеле из полярного элюента наиболее слабо удерживаются полиметилбензолы, у которых метильные группы расположены рядом, в *орто*-положении друг к другу. В случае *n*-алкилбензолов конформационно подвижная *n*-алкильная цепь вытягивается вдоль силианизированной поверхности кремнезема. Это обеспечивает наиболее сильное межмолекулярное взаимодействие с адсорбентом, а взаимодействие с полярным элюентом оказывается наименьшим. У полиметилбензолов электронная плотность распределена в кольце наиболее неравномерно и смещена к противоположной метильным группам части бензольного кольца. Это вызывает рост суммарного электрического момента диполя молекулы и более сильное специфическое межмолекулярное взаимодействие с полярным водно-спиртовым элюентом.

В табл. 17.2 приведены некоторые термодинамические характеристики удерживания бензола и его полиметил- и моноалкилпроизводных на силианизированном силикагеле из полярного элюента, подтверждающие эти зависимости удерживания от структуры молекул, природы элюента и химии поверхности адсорбента (за практически неадсорбируемое в этих условиях вещество для определения t_0 принималась бензойная кислота). Зависимость $\Delta(\Delta G)$ от n для моно-*n*-алкилбензолов на неполярном адсорбенте из полярного элюента близка к линейной. Это показывает, что величины $\Delta(\Delta G)$ аддитивны по группам CH_2 . Вклад одной группы CH_2 составляет около -600 Дж/моль. Эта величина характеризует неспецифическое межмолекулярное взаимодействие группы CH_2 молекулы моно-*n*-алкилбензола с этим адсорбентом.

При адсорбции моно-*n*-алкилбензолов на гидроксильной поверхности силикагеля вклад группы CH_2 в величины $\Delta(\Delta G)$ меньше и имеет обратный знак (в среднем 190 Дж/моль, см. раздел 16.3). В случае же изомеров полиметилбензолов к соответствующей линейной зависимости $\Delta(\Delta G)$ от n ближе изомеры, в которых заместители CH_3 находятся в *орто*-положении. Вклад группы CH_2 в $\Delta(\Delta G)$ для полиметилбензолов составляет около -440 Дж/моль.

Установление вкладов, вносимых в термодинамические характеристики удерживания отдельными звеньями и функциональными группами молекул (а также макромолекул олигомеров, см. лекцию 18) весьма важно, поскольку накопление и уточнение значений этих вкладов, как уже отмечалось, необходимо, чтобы составить экспериментальную основу развития полуэмпирической молекулярной теории удерживания в жидкостной хроматографии.

Селективность α на силикагеле с гидрофобизированной поверхностью из полярного элюента меньше, чем на силикагеле с гидроксильной поверхностью из неполярного (сухого) элюента. Порядок удерживания изомеров полиметилбензолов, а также изопропилбензола и *n*-пропилбензола и, соответственно, *трет*-, *втор*- и *n*-бутилбензолов также противоположен порядку удерживания этих соединений на силикагеле с гидроксильной по-

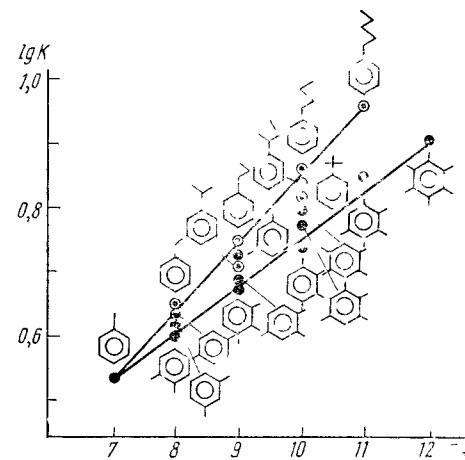


Рис. 17.3. Зависимость логарифма емкости k колонны с силианизированным силикагелем (см. рис. 17.2) от числа атомов углерода n в молекулах полиметилбензолов (черные точки) и моноалкилбензолов (белые точки) при элюировании смесью изопропанол — вода (2 : 3); $t = 25^\circ\text{C}$

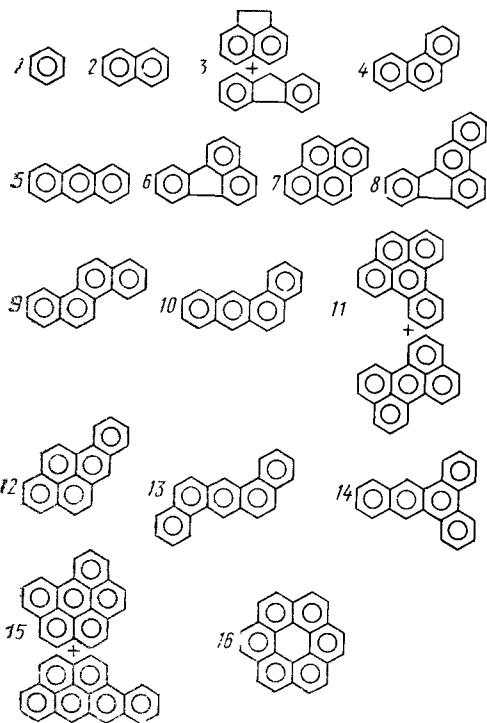
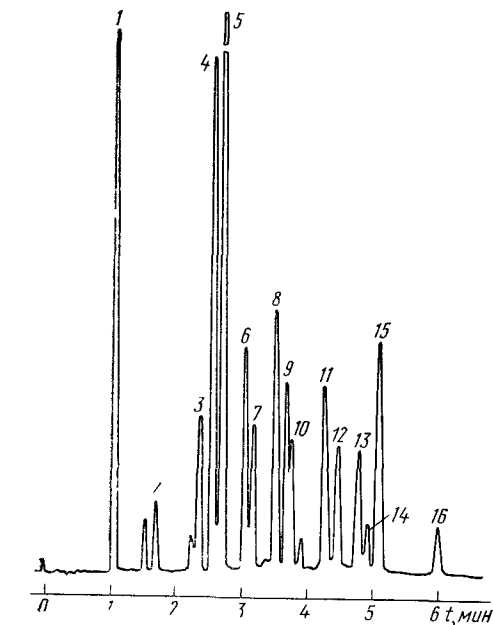


Рис. 17.4. Хроматограмма полиароматических углеводородов на силикагеле модифицированном прививкой *n*-алкильных групп (элюент ацетонитрил — вода). (G. L. Di Cesare et al., 1981):

1 — бензол; 2 — нафталин; 3 — аценафтен+флуорен; 4 — фенантрен. 5 — антрацен; 6 — флуорантен; 7 — пирен, 8 — бензо(б)флуорантен; 9 — хризен; 10 — бенз(а)антрацен; 11 — бенз(е)пирен+перилен; 12 — бенз(а)пирен; 13 — дибенз(аh)антрацен; 14 — дибенз(ас)антрацен; 15 — бенз(ghi)перилен+индено-(1, 2, 3-сd)пирен; 16 — коронен

верхностью из элюента гексана (см. рис. 16.3). Это связано с тем, что в случае гидроксилированной поверхности силикагеля при элюировании гексаном удерживание определяется специфическим и неспецифическим межмолекулярным взаимодействием дозируемого вещества с адсорбентом при неспецифическом межмолекулярном взаимодействии этого вещества с элюентом, а в случае силанизированной поверхности силикагеля — слабым неспецифическим межмолекулярным взаимодействием алкилбензолов с адсорбентом при слабом специфическом межмолекулярном взаимодействии их с полярным элюентом.

На рис. 17.4 представлена хроматограмма серии полиароматических углеводородов с конденсированными ядрами на силикагеле, поверхность которого была модифицирована прививкой углеводородных цепей C_{18} , при элюировании смесью ацетонитрила и воды. Как было отмечено в лекции 5 (см. рис. 5.9), в этом случае происходит выталкивание из полярного элюента длинных

конформационно подвижных углеводородных цепей модификатора и их расположение преимущественно вдоль поверхности адсорбента (адсорбция углеводородов из водных растворов на силикагеле с гидроксильной и силанизированной поверхностями видна из рис. 16.13 и 17.3).

Таблица 17.2. Емкость колонны *k* и относительные (к бензолу) изменения свободной энергии при адсорбции $\Delta(\Delta G) = -RT \ln \alpha$; колонна заполнена силанизированным силикагелем [элюент — смесь изопропанола и воды (2 : 3)].

Ароматические углеводороды	<i>k</i>	$\Delta(\Delta G)$, Дж/моль	Ароматические углеводороды	<i>k</i>	$\Delta(\Delta G)$, Дж/моль
Бензол	2,72	—	Полиметилбензолы:		
Алкилбензолы:			<i>o</i> -ксилол	4,04	— 980
толуол	3,39	— 545	<i>m</i> -ксилол	4,29	— 1130
этилбензол	4,38	— 1180	<i>n</i> -ксилол	4,37	— 1175
изопропилбензол	5,10	— 1555	1, 2, 3-триметилбензол	4,74	— 1375
<i>n</i> -пропилбензол	5,53	— 1760	1, 3, 5-триметилбензол	5,21	— 1610
трет-бутилбензол	6,57	— 2185	1, 2, 3, 4-тетраметилбензол	5,33	— 1665
втор-бутилбензол	6,76	— 2255	1, 2, 3, 5-тетраметилбензол	5,86	— 1900
<i>n</i> -бутилбензол	7,14	— 2390	пентаметилбензол	6,96	— 2330
<i>n</i> -амилбензол	9,08	— 2985	гексаметилбензол	7,98	— 2665

Таким образом, показанное на рис. 17.4 разделение ароматических углеводородов происходит за счет их адсорбции на неполярной углеводородной поверхности. Поэтому порядок выхода этих углеводородов сходен с порядком их выхода из колонны с ГТС при газовой хроматографии и из колонны с отложенным в порах силикагеля пироуглеродом в жидкостной хроматографии из полярного элюента. Действительно, в этих случаях слабее удерживается фенантрен, а сильнее — антрацен (см. табл. 17.1). В противоположность этому на силикагеле с гидроксильной поверхностью из элюента сухого гексана сильнее удерживается фенантрен (см. рис. 16.4).

17.4. Удерживание сильнополярных веществ на неполярном адсорбенте из полярного элюента

Удерживание дозируемого вещества за счет его неспецифического межмолекулярного взаимодействия с адсорбентом и специфического межмолекулярного взаимодействия с элюентом особенно ярко проявляется в системе: неполярный адсорбент — сильнополярное дозируемое вещество — сильнополярный элюент. При хроматографии на неполярном адсорбенте из полярного элюента соединений, имеющих полярные функциональные группы, особенно большую роль играет межмолекулярное взаимодействие этих

соединений с полярным элюентом. Это межмолекулярное взаимодействие может быть сильно специфическим и определяется, в основном, возникновением водородных связей между π -связями или полярными функциональными группами молекул полярных соединений и полярными группами молекул элюента. Доля специфиче-

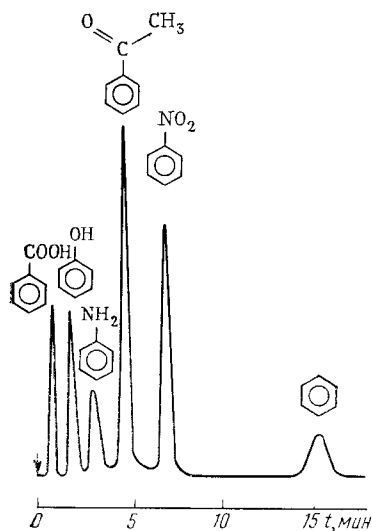
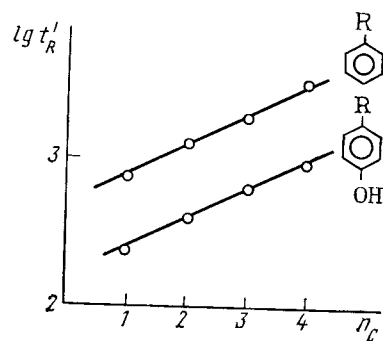


Рис. 17.5. Хроматограммы производных бензола, содержащих полярные функциональные группы, на силикагеле ($s=320 \text{ м}^2/\text{г}$) с привитыми к поверхности n -алкильными цепями C_{16} . Размер зерен 10 мкм; элюент: изопропанол—вода (2 : 3); $t=25^\circ\text{C}$

Рис. 17.6. Зависимость логарифма исправленного времени удерживания t'_R от числа атомов углерода n_C в алкильной цепи алкилбензолов и алкилфенолов на силанизированном силикагеле при элюировании смесью изопропанола с водой (1 : 4); $t=50^\circ\text{C}$



ского межмолекулярного взаимодействия полярного соединения с элюентом в общем межмолекулярном взаимодействии данного соединения с адсорбентом и элюентом может быть значительной. Ее можно увеличить добавлением в полярный элюент веществ, способных к еще более сильному специфическому межмолекулярному взаимодействию с молекулами дозируемых веществ (см. рис. 16.7 и 16.8).

Влияние межмолекулярного взаимодействия дозируемого полярного вещества с полярным элюентом на удерживание на силанизированном силикагеле можно проследить на примере производных ароматических углеводородов, отличающихся природой полярных функциональных групп. На рис. 17.5 приведена хроматограмма таких производных бензола. Взаимодействие полярных функциональных групп дозируемых производных бензола с полярными группами элюента уменьшает удерживаемый объем, и они элюируются из колонны значительно быстрее самого бензола. При адсорбции из растворов на силанизированном силикагеле полярные группы этих молекул направлены в сторону полярного элюента и специфически взаимодействуют с его полярными группами,

образуя, в частности, межмолекулярные водородные связи. Это мешает ориентации бензольного кольца параллельно неполярной поверхности, что, в свою очередь, уменьшает неспецифическое межмолекулярное взаимодействие с силанизированным силикагелем. Наиболее сильно взаимодействуют с полярным элюентом группы $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$ и NH_2 , вступающие в водородную связь с составляющими элюент молекулами спирта и воды. Введение в молекулу бензола групп CH_3 увеличивает неспецифическое межмолекулярное взаимодействие с адсорбентом, и поэтому удерживание по сравнению с бензолом увеличивается. Введение в бензол и толуол таких заместителей с большой поляризуемостью, как Cl , Br и I , сильно увеличивает удерживание на неполярном адсорбенте.

Таблица 17.3. Селективность α (относительно бензола) и относительные изменения свободной энергии $\Delta(\Delta G)$ на силанизированном силикагеле при элюировании раствором воды с изопропанолом (4 : 1) при 50°C

Соединение	Функциональная группа	α	$\Delta(\Delta G)$, Дж/моль	Соединение	Функциональная группа	α	$\Delta(\Delta G)$, Дж/моль
Анилин	$-\text{NH}_2$	0,356	2780	Хлорбензол	$-\text{Cl}$	1,91	-1730
Фенол	$-\text{OH}$	0,412	2390	Бромбензол	$-\text{Br}$	1,97	-1810
Бензиловый спирт	$-\text{CH}_2\text{OH}$	0,551	1600	Иодбензол	$-\text{I}$	2,53	-2490
Анизол	$-\text{OCH}_3$	0,562	1540	<i>n</i> -Крезол	$-\text{OH}$	0,29*	3290*
Ацетофенон	$-\text{COCH}_3$	0,605	1340	<i>n</i> -Толуидин	$-\text{NH}_2$	0,36*	2690*
Бензонитрил	$-\text{CN}$	0,730	905	<i>n</i> -Нитротолуол	$-\text{NO}_2$	0,62*	1350*
Нитробензол	$-\text{NO}_2$	0,830	500	<i>n</i> -Ксилол	$-\text{CH}_3$	1,42*	-935*
Фторбензол	$-\text{F}$	1,180	-435	<i>n</i> -Бромтолуол	$-\text{Br}$	1,71*	-1440*
Толуол	$-\text{CH}_3$	1,74	-1480				

* Относительно толуола.

В табл. 17.3 приведены значения селективности α по отношению к бензолу и толуолу, а также относительные изменения свободных энергий при адсорбции. Уменьшение удерживания алкилфенолов по сравнению с удерживанием алкилбензолов связано с проявлением водородной связи алкилфенолов с полярным элюентом. Значения α в расчете на группу OH для ряда алкилфенолов примерно одинаковы. Это видно из рис. 17.6, на котором зависимости $\lg t'_R$ от числа атомов углерода в n -алкильных заместителях n_C близки к линейным и параллельны, причем линия для алкилфенолов лежит значительно ниже линии для менее полярных алкилбензолов.

Значительное влияние на удерживание веществ и селективность разделения оказывает внутримолекулярное взаимодействие, в частности внутримолекулярная водородная связь. В лекции 16 показано, что внутримолекулярная водородная связь ослабляет специфическое межмолекулярное взаимодействие с полярным адсорбентом. Теперь можно отметить, что внутримолекулярная водородная связь ослабляет специфическое взаимодействие дозируемых веществ и с

Таблица 17.4. Селективность α (относительно фенола) и соответствующие относительные изменения свободной энергии $\Delta(\Delta G)$ оксипроизводных бензола на силанизированном силикагеле при 40°C. Элюент: вода — изопропанол (1 : 5)

Соединение	Формула	α	$\Delta(\Delta G)$, Дж моль
Флороглюцин		0,143	5050
Гидрохинон		0,306	3060
Резорцин		0,405	2360
Пирокатехин		0,532	1640
Фенол		1,00	0
Пирогаллол		1,13	-330

полярным элюентом. В ряду моно-, ди- и триоксибензолов роль внутримолекулярной водородной связи проявляется особенно ярко (табл. 17.4). Изотермы триоксибензолов (флороглюцина и пирогаллола) сильно различаются по временам удерживания. В молекуле пирогаллола гидроксильные группы находятся в *орто*-положении друг к другу и могут образовывать внутримолекулярную водородную связь, ослабляя специфическое межмолекулярное взаимодействие с водно-спиртовым элюентом и увеличивая неспецифическое взаимодействие с неполярным адсорбентом. В молекуле же флороглюцина все гидроксильные группы находятся в *мета*-положении друг к другу, поэтому они не вступают во внутримолекулярную водородную связь и могут образовывать сильные межмолекулярные водородные связи с гидроксильными группами молекул элюента (воды и спирта).

Стероиды выходят из колонны с гидрофобизированным силикагелем тем легче, чем больше в их молекуле гидроксильных групп, взаимодействующих с полярным элюентом, т. е. в противоположном порядке по сравнению с рассмотренным на рис. 16.8.

Перейдем теперь к разделению более сложных полярных молекул на неполярном адсорбенте из полярного элюента. Важной задачей является разделение таких лекарственных препаратов, как сильно действующие сердечные гликозиды, молекулы которых состоят из агликона — стероидной жесткой и обычно более гидрофобной части молекулы с присоединенным к ней лактонным кольцом, и гликона — конформационно подвижной и более гидрофильной сахарной части, связанной со стероидным остовом кислородным мостиком (см. формулу цимарина в разделе 14.7). При применении силикагеля, поверхность которого модифицирована реакцией с дифенилдихлорсиланом (см. рис. 5.7), достигнуто полное разделение восьми сердечных гликозидов (рис. 17.7) из полярного элюента этанол — вода (40 : 60) в порядке уменьшения полярности («гидрофильности») молекулы: первым выходит G-строфантин (5 гидроксильных групп в стероидной части молекулы и 3 гидроксильные группы в моносахариде, всего 8 групп OH в молекуле) и последним олеандрин (одна гидроксильная группа в стероидной части и одна в моносахариде, всего только 2 группы OH в молекуле).

На рис. 17.8 приведена хроматограмма семейств сердечных гликозидов с одинаковой агликонной частью в каждом семействе и одинаковой по структуре звеньев, но разной по длине гликонной частью на силикагеле с силанизированной поверхностью из полярного элюента. Первым при элюировании водно-спиртовой смесью (65 : 35) выходит, как и в предыдущем случае, G-строфантин (наибольшее число гидроксильных групп в молекуле). Затем выходит семейство сердечных гликозидов, имеющих одинаковый агликон: K-строфантозид, K-строфантин- β и цимарин в порядке уменьшения «гидрофильной» гликонной части (три-, ди- и моносахаридной). После этого выходит следующее семейство сердечных гликозидов — изоланид и дигоксин — опять с одинаковым (но более «гидрофобным», чем у предыдущего семейства) агликоном, и тоже в порядке уменьшения гликонной части.

Эти результаты аналогичны полученным при разделении на полярном адсорбенте — силикагеле с гидроксильной поверхностью при элюировании неполярным элюентом *n*-гексаном моно-*n*-алкилзамещенных бензолов (см. рис. 16.2 и 16.3). В обоих случаях в гомологических рядах соответствующих семейств (молекулы каждого семейства имеют одинаковую жесткую часть) удерживание уменьшается при усилении межмолекулярного взаимодействия лиофильного «хвоста» молекулы с элюентом. Таким образом, в этих столь, казалось бы, несходных случаях наблюдается аналогичное влияние межмолекулярных взаимодействий дозируемое вещество — адсорбент, дозируемое вещество — элюент и элюент —

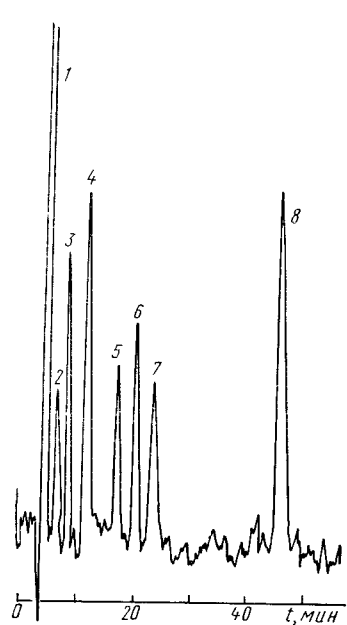
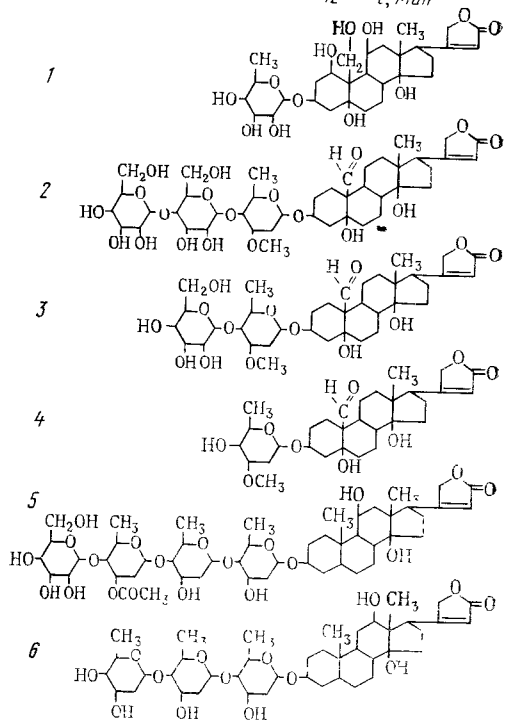
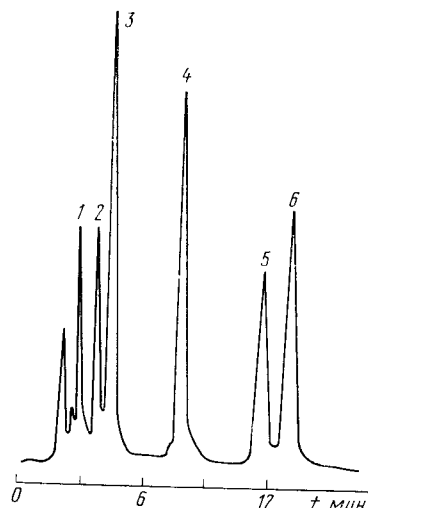


Рис. 17.7. Разделение смеси сердечных гликозидов на силикагеле LiChrosorb 60 (размер частиц 5 мкм), модифицированном дифенилди-хлорсиланом. Элюент — смесь этанола с водой (40 : 60); $t = 50^\circ\text{C}$; УФ-детектор; $\lambda = 220 \text{ нм}$:

1 — G-строфантин, 2 — K-строфантозид; 3 — K-строфантин- β ; 4 — эризимин; 5 — цимарин; 6 — ланатозид С; 7 — дигоксин; 8 — олеандрин (см. табл. 17.5)

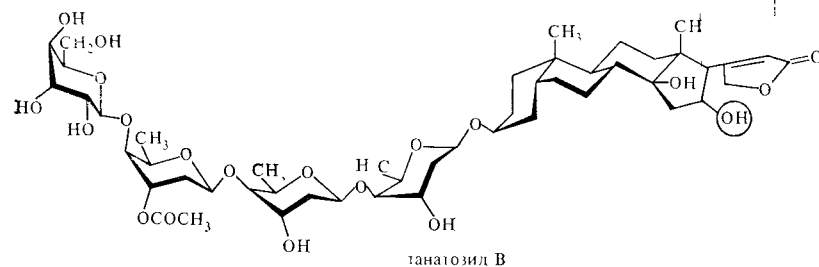
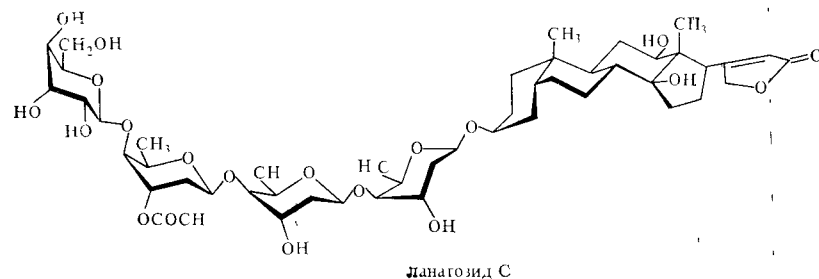
Рис. 17.8. Разделение смеси сердечных гликозидов на силикагеле с привитыми *n*-октильными группами. Элюент — смесь этанола с водой (7 : 3); $t = 50^\circ\text{C}$:

1 — G-строфантин; 2 — K-строфантозид; 3 — K-строфантин- β ; 4 — цимарин; 5 — изотанид; 6 — дигоксин. Гликозиды 2–4 имеют одинаковый агликон, гликозиды 5 и 6 имеют другой, но также одинаковый агликон



ной дифенилди-хлорсиланом при элюировании водно-этанольным раствором (65 : 35) при 50°C . Гликозиды расположены в порядке роста K_1 . Из таблицы виден рост константы Генри по мере «гидрофобизации» молекулы более чем в 100 раз.

Обратим внимание на интересные случаи разделения следующих двух пар изомеров. Во-первых, дезглюкохейротоксин адсорбируется на гидрофобной поверхности из полярного растворителя сильнее конваллятоксина, что связано с более выгодным расположением сахарного остатка по отношению к полярному элюенту во втором случае. Во-вторых, ланатозид В адсорбируется сильнее изомерного ему ланатозид С. Сильное увеличение K_1 для ланатозид В связано, по-видимому, с рассмотренным выше «гидрофобизирующим» влиянием внутримолекулярной водородной связи, в данном случае между гидроксильной группой в положении 16 [см. формулу стерана (1.4)] и лактонным кольцом. В ланатозиде С соответствующая гидроксильная группа расположена у кольца С стероидной части молекулы, т. е. далеко от лактонного кольца:



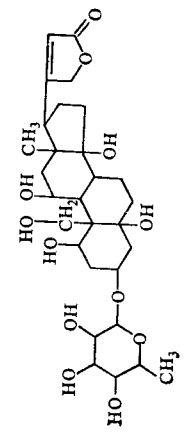
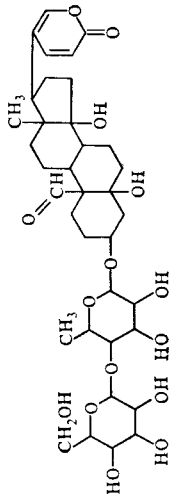
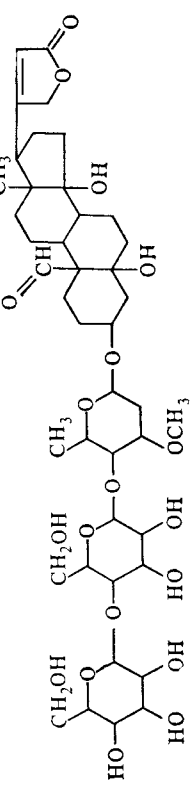
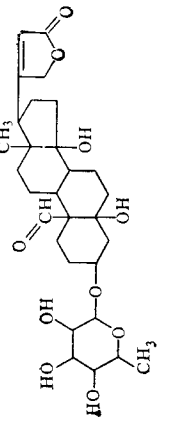
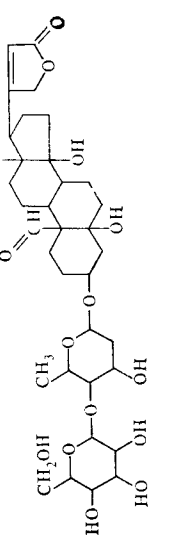
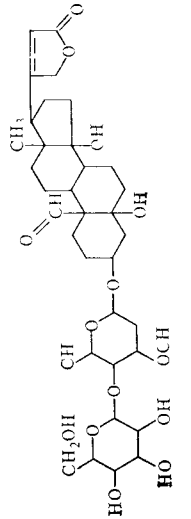
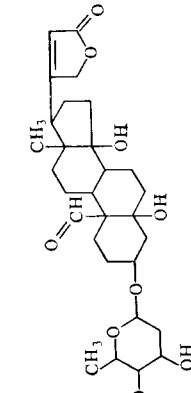
Аналогично флороглюцину, гидрохинону и фенолу (см. табл. 17.4), многим стероидам и сердечным гликозидам, микотоксины семейства трихотецена (см. с. 202) разделяются на колонне, заполненной модифицированным силикагелем, из полярного элюента в порядке уменьшения числа гидроксильных групп (рис. 17.9).

Отметим, что модифицирование поверхности прививкой фенильных групп, помимо жесткости модифицирующего слоя (см. рис. 5.9) придает ему слабую специфичность, что позволяет полностью разделять нуклеиновые основания.

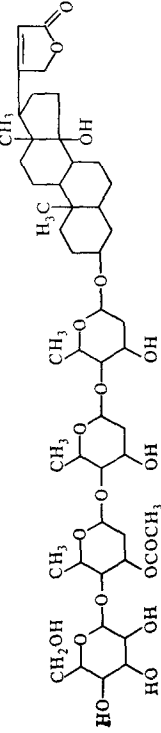
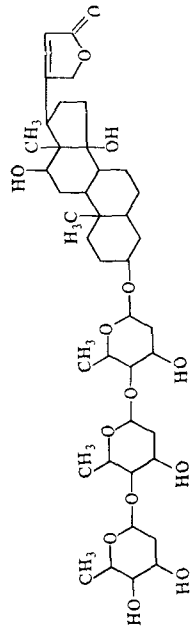
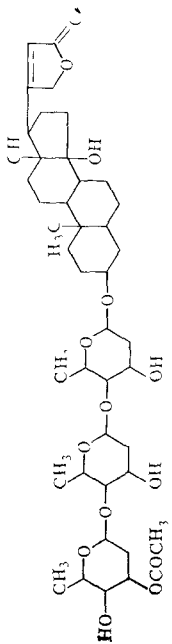
адсорбент, хотя природа каждого из этих межмолекулярных взаимодействий различна.

В табл. 17.5 приведены константы Генри K_1 (исправленные удельные объемы для малой пробы $V_{г\text{л}}^0$) для адсорбции ряда сердечных гликозидов на поверхности силикагеля, модифицирован-

Т а б л и ц а 17.5. Значения константы Генри K_1 при адсорбции сердечных гликозидов на силикагеле, модифицированном дифенилдихлорсиланом, из водно-этанольного раствора (63 : 35) при 50°C

Соединение	Формула	K_1 , см ³ /г
G-строфантин		0,72
Корельборин-л		2,09
K-строфантозид		2,18
Конваллятоксин		2,36
Олиторизид		2,44
K-строфантин-β		2,83
Дезглокохейротоксин		2,87

Соединение	Формула	К ₁ , см ³ /г
Эризимин		3,90
Деацетилланатозид		5,3
Цимарин		6,0
Ланатозид С		8,6
Дигоксин		10,4
Ланатозид В		18,6
Олсандрин		20,4

Соединение	Формула	K _t , см ³ /г
Ланатозид А		46,5
Дигитоксин		58,3
Ацетилдигитоксин		107,2

Для определения констант Генри в рассмотренных случаях важно создать условия, когда межмолекулярное взаимодействие вещества с адсорбентом практически полностью компенсируется межмолекулярным взаимодействием с элюентом (галловая кислота из водных растворов на силианизированном силикагеле, см. рис. 14.13). В этом случае адсорбция из растворов близка к нулю и удерживание соответствует времени t_0 на рис. 7.5. Подбор вещества, для которого в данной системе адсорбент — элюент $\Gamma=0$, часто затруднителен.

17.5. Жидкостная хроматография на адсорбентах с привитыми электронодонорными и электроноакцепторными группами

Помимо электростатических ориентационных межмолекулярных взаимодействий и водородных связей в жидкостной хроматографии можно использовать и другие виды слабых специфических взаимодействий с образованием нестойких комплексов с переносом заряда. Можно иммобилизовать, т. е. закрепить адсорбционно (см. лекцию 4) или химически (см. лекцию 5) на поверхности адсорбента-носителя соответствующие электронодонорные или электроноакцепторные молекулы или группы. В лекции 5 был рассмотрен пример химического модифицирования поверхности силикагеля путем прививки к ней тетранитрофлуорона через ряд промежуточных реакций [см. (5.25)]. Электроноакцепторные группы NO_2 в этом случае расположены близко друг к другу и обеспечивают удерживание молекул, проявляющих достаточно сильные электронодонорные свойства. Из рис. 17.10 видно, что полученный адсорбент проявляет высокую селективность по отношению к таким электронодонорным молекулам, как ароматические углеводороды с конденсированными ядрами, в частности по отношению к бенз(е)- и бенз(а)пиренам. В табл. 17.6 приведены значения емкости колонны, заполненной таким электроноакцепторным адсорбентом, по отношению к ряду ароматических углеводородов с конденсированными ядрами. Из таблицы видна необходимость увеличения содержания дихлорметана в элюенте по мере увеличения числа конденсированных ароматических ядер в молекуле полиароматических углеводородов.

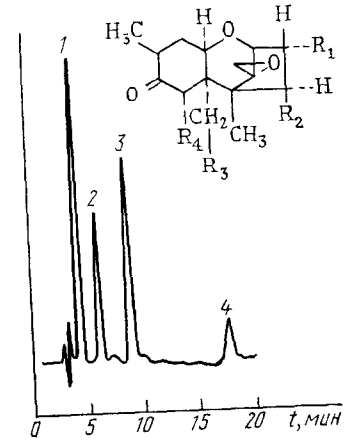

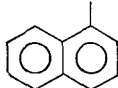
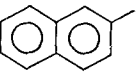
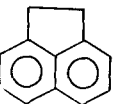

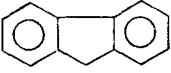
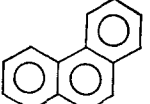


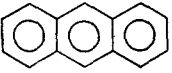
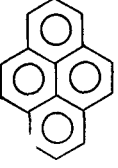
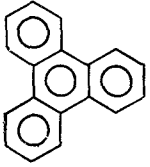
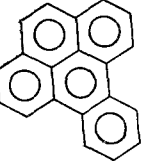
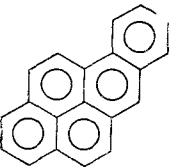
Рис. 17.9. Хроматограмма микотоксинов трихотеценового ряда на колонне, заполненной силикагелем с привитыми октадецильными группами (A. Visconti et al., 1983). Размер частиц 7 мкм, элюент — вода — метанол (70 : 30); УФ-детектор; $\lambda = 225$ нм; $t = 30^\circ\text{C}$:

1 — ниваленол ($R_1=R_2=R_3=R_4=$
 $=\text{OH}$); 2 — дезоксиниваленол
 $(R_1=R_3=R_4=\text{OH}; R_2=\text{H})$; 3 —
фузаренон ($R_1=R_2=R_3=R_4=\text{OH}$;
 $R_2=\text{OSOCCH}_3$); 4 — 3-ацетилде-
зоксибиваленол ($R_1=\text{OSOCCH}_3$;
 $R_2=\text{H}; R_3=R_4=\text{OH}$)

Таблица 17.6. Значения емкости колонны, заполненной силикагелем, модифицированным прививкой производных тетранитрофлуоренона. Элюент: *n*-гексан + дихлорметан. (По Н. Nemetsberger et. al. Chromatographia, v. 13, p. 277, 1980)

Соединение	Структурная формула	Содержание CH ₂ Cl ₂ в элюенте, %		
		10	40	100
Нафталин		2,5	0,9	—
1-Метилнафталин		3,1	1,0	—
2-Метилнафталин		3,9	—	—
Аценафтен		5,0	1,4	—
Аценафтилен		10,6	3,1	0,6
Флуорен		10,7	2,7	0,47
Фенантрен		—	9,1	1,4

Продолжение табл. 17.6

Соединение	Структурная формула	Содержание CH ₂ Cl ₂ в элюенте %		
		10	40	100
Антрацен		—	12,5	2,0
Пирен		—	15,6	2,4
Трифенилен		—	—	4,3
Бенз(е)пирен		—	—	9,5
Бенз(а)пирен		—	—	18,3

сти разделения. Это делает метод молекулярной жидкостной хроматографии исключительно важным и пригодным для разделения и анализа многокомпонентных смесей, содержащих вещества разной природы. Описанные в этих двух лекциях проявления в жидкостной хроматографии различных видов межмолекулярных взаимодействий и выделение среди них наиболее сильно влияющих на удерживание в конкретных системах дозируемое вещество — элюент — адсорбент позволяют уже теперь в благоприятных случаях предсказать порядок выхода веществ известной структуры и даже селективность их разделения.

Рассмотренный материал дает возможность поставить и обратную задачу: по удерживаемым объемам охарактеризовать проявляющиеся межмолекулярные взаимодействия, причем не только с адсорбентом и с элюентом на поверхности адсорбента, но и в объеме элюента. Особое значение имеет установление неизвестных параметров структуры сложных молекул на основании измерений удерживаемых объемов для нулевой пробы (констант Генри для адсорбции из растворов, см. лекцию 14), т. е. использование жидкостной хроматографии для суждения о структуре молекул дозируемых веществ. Хроматоскопические задачи на основе констант Генри для адсорбции из растворов, определенных методом жидкостной адсорбционной хроматографии, встречаются, конечно, значительно большие затруднения, чем при использовании констант Генри в газоадсорбционной хроматографии (см. лекцию 10). Эти затруднения связаны с тем, что молекулярно-статистическая теория адсорбции даже из разбавленных растворов еще не разработана. Однако из приведенных в лекциях 16 и 17 экспериментальных данных видно, что существуют определенные эмпирические связи между структурой разделяемых методом жидкостной хроматографии молекул и характеристиками их удерживания. Здесь необходимо прежде всего накопить надежные экспериментальные данные для молекул разной структуры в определенных системах элюент — адсорбент. В конце лекции 10 было отмечено, что даже качественный хроматоскопический анализ может представлять большой интерес. В случае же жидкостной хроматографии представляется возможность распространить его на большее количество сложных по структуре и поэтому мало изученных молекул.

ЛЕКЦИЯ 18. ВЛИЯНИЕ ХИМИИ ПОВЕРХНОСТИ И ПОРИСТОСТИ АДсорбЕНТА И ПРИРОДЫ РАСТВОРИТЕЛЯ НА АДсорбЦИЮ И ХРОМАТОГРАФИЮ ПОЛИМЕРОВ

Влияние на адсорбцию полимеров химии поверхности адсорбента и природы растворителя. Влияние на адсорбцию полимеров размеров пор адсорбента. Адсорбция из растворов и адсорбционная хроматография олигомеров. Адсорбционная и ситовая хроматография полимеров. Адсорбция и хроматография белков и вирусов.

Рекомендуемая литература: [34, 87, 89, 98—107].

18.1. Влияние на адсорбцию полимеров химии поверхности адсорбента и природы растворителя

Адсорбция макромолекул на непористых и достаточно крупнопористых адсорбентах как в статических, так и в хроматографических условиях определяется главным образом тремя процессами — конформационными превращениями макромолекул в растворителе и у поверхности адсорбента, диффузией макромолекул в поры адсорбента и адсорбцией их на поверхности этих пор. Адсорбционное равновесие часто устанавливается довольно медленно — от нескольких часов до нескольких месяцев.

В зависимости от природы растворителя и природы полимера, а также от способности макромолекул к конформационным превращениям, например от степени гибкости макромолекулярных цепей, макромолекулы в растворах могут находиться в разных состояниях.

Характер межмолекулярных взаимодействий макромолекул друг с другом и с растворителем, определяемый природой полимера и растворителя, может способствовать при слабом межмолекулярном взаимодействии с растворителем свертыванию гибких макромолекул в клубки, а при сильном межмолекулярном взаимодействии звеньев макромолекул с молекулами растворителя их вытягиванию.

Между этими крайними случаями имеется множество промежуточных. Соприкосновение раствора полимера с поверхностью даже непористого тела может привести к сильной или слабой адсорбции в зависимости от химии поверхности твердого тела, определяющей межмолекулярное взаимодействие с адсорбентом как звеньев макромолекул, так и молекул растворителя. Здесь сказываются те же факторы, влияние которых на адсорбцию из растворов и хроматографию обычных молекул было рассмотрено в лекциях 14, 16 и 17 для адсорбции и хроматографии молекул обычных размеров. Однако степень конформационной подвижности макромолекул зависит от разветвленности цепей, возможности и характера их сшивки, а также взаимной ассоциации, значение которых быстро возрастает с увеличением молекулярной массы полимера. Большое значение имеет распределение и природа функциональных групп в макромолекулах.

Если межмолекулярные взаимодействия звеньев макромолекул с адсорбентом сильные и макромолекулы близки к линейным и обладают достаточной конформационной подвижностью, то при малых степенях заполнения поверхности, когда взаимодействие между макромолекулами в адсорбционном слое и растворителем проявляется слабо, а с адсорбентом взаимодействие сильное, гибкие макромолекулы распрямляются и ориентируются параллельно поверхности твердого тела. С увеличением степени заполнения

усиливается влияние межмолекулярных взаимодействий между адсорбированными макромолекулами или их сегментами. Часть адсорбированных сегментов макромолекул при этом может десорбироваться с поверхности, и слой полимера становится более объемным и рыхлым.

Рассмотрим сначала один из простых случаев — адсорбцию макромолекул полиэтиленгликоля (ПЭГ), имеющих полярные функциональные группы в звеньях и на концах, на графитированной саже с удельной поверхностью $72 \text{ м}^2/\text{г}$ из водных растворов. На рис. 18.1 показаны изотермы гиббсовской адсорбции Γ трех фракций растворимого в воде ПЭГ. Сопоставление с вандерваальсовыми размерами мономерного звена $-\text{OCH}_2\text{CH}_2-$ (около $0,18 \text{ нм}^2$) ПЭГ и зависимостями газохроматографического удерживания от количества нанесенного полимера (см. лекцию 4) приводит к выводу, что на поверхности сажи макромолекулы ПЭГ вытягиваются, образуя плотные монослои. В случае олигомера ПЭГ с $M=300$ емкость монослоя, определенная экспериментально по изотермам адсорбции из растворов (рис. 18.1) и по положению минимумов зависимости удерживания различных паров от количества нанесенного полимера, совпадает с вычисленной из вандерваальсовых размеров макромолекул в плотном мономолекулярном слое. С ростом M , как видно из рисунка, экспериментально определенные значения Γ увеличиваются от $0,41$ до $0,73 \text{ мг}/\text{м}^2$. Это может быть вызвано, во-первых, уплотнением адсорбционного слоя за счет роста концентрации силовых центров на единице площади, занимаемой молекулой (ср. рис. 14.4), и, во-вторых, за счет относительного уменьшения числа концевых гидроксильных групп, т. е. усиления гидрофобизации макромолекул ПЭГ. Кроме того, с ростом M часто становятся более вероятными разветвленные конфигурации макромолекул.

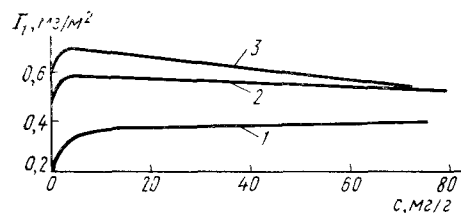


Рис. 18.1. Изотермы гиббсовской адсорбции Γ полиэтиленгликоля на саже из водных растворов со средней молекулярной массой 300 (1), 3000 (2) и 15 000 (3)

При адсорбции макромолекул на гидроксильрованной и химически модифицированной прививкой полярных функциональных групп поверхности кремнезема, помимо проявления универсальных дисперсионных межмолекулярных взаимодействий, возможно проявление и специфических межмолекулярных взаимодействий полярных групп макромолекул с адсорбентом. В случае адсорбции на гидроксильрованной поверхности кремнезема специфические межмолекулярные взаимодействия возможны у тех звеньев макромолекул, которые могут образовывать с силанольными группами поверхности водородные связи. Действительно, методом инфракрасной спектроскопии обнаружено образование водородных свя-

зей между силанольными группами поверхности кремнезема и гидроксильными, карбонильными, эфирными и другими протоноакцепторными функциональными группами, а также с входящими в макромолекулы многих полимеров ароматическими ядрами. С помощью этого метода было показано, что функциональные группы полимера, адсорбирующиеся на силанольных группах с большей энергией, способны вытеснить с поверхности кремнезема более слабо адсорбирующиеся молекулы растворителя.

Адсорбция полимеров на непористых и особенно на пористых адсорбентах происходит медленно. Время достижения адсорбционного равновесия быстро растет с увеличением молекулярной массы. Скорость адсорбции полимеров на поверхности непористого адсорбента определяется скоростью достижения макромолекулами поверхности и скоростью их распределения на поверхности. Скорость диффузии макромолекул к поверхности зависит от концентрации макромолекул в растворе, от природы растворителя и его вязкости, а следовательно, и от температуры. Распределение макромолекул на поверхности связано с доступностью для адсорбции макромолекул площади поверхности, т. е. с рельефом и химией поверхности адсорбента и степенью ее заполнения макромолекулами. Все это определяется природой и возможными конформациями макромолекул, их межмолекулярным взаимодействием с адсорбентом, с растворителем и друг с другом.

Химическое модифицирование поверхности кремнезема, проведенное посредством реакций различных модификаторов с поверхностными силанольными группами (см. лекцию 5), позволяет, как это было показано в лекциях 14, 16 и 17, существенно изменить адсорбционные свойства поверхности и, в частности, характер адсорбции полимеров. Свойства модифицированной поверхности определяются строением и концентрацией привитых органических групп. Из рис. 18.2 видно, что на аэросиле [высокодисперсном непористом кремнеземе (см. лекцию 3)] с гидроксильрованной поверхностью полистирол адсорбируется из растворов в неполярном растворителе CCl_4 положительно и адсорбция достигает предельного значения (около $1 \text{ мг}/\text{м}^2$, кривая 1). Прокаливание при 1000°C , после которого силанольные группы остаются лишь на небольшой части поверхности, несколько повышает вклад в неспецифическое межмолекулярное взаимодействие макромолекул полистирола с матрицей кремнезема из растворов CCl_4 (кривая 2).

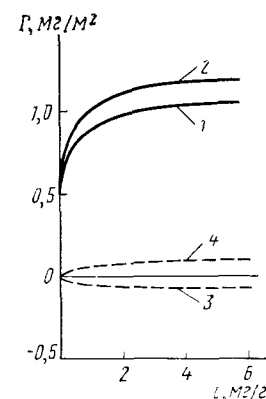


Рис. 18.2. Изотермы адсорбции полистирола со средней молекулярной массой 300 000 из растворов в CCl_4 (1 и 2) и в толуоле (3 и 4) на непористом кремнеземе (аэросиле), прошедшем различную обработку:

1 и 3 — осушка аэросила при 200°C ; 2 и 4 — дегидроксилирование поверхности прокаливанием при 1000°C

В случае растворов полистирола в толуоле, на гидроксированной поверхности аэросила происходит более сильная адсорбция полярных молекул растворителя — толуола, специфически взаимодействующих с силанольными группами поверхности. Поэтому на гидроксированной поверхности кремнезема положительно адсорбируется толуол, а полистирол адсорбируется отрицательно (кривая 3). На сильно дегидроксированной поверхности из растворов в толуоле, хотя и слабо, но положительно адсорбируется полистирол (кривая 4) в результате большего неспецифического взаимодействия с адсорбентом макромолекул полистирола по сравнению с подобными взаимодействиями молекул толуола (см. рис. 14.5).

18.2. Влияние на адсорбцию полимеров размеров пор адсорбента

Адсорбция полимеров на пористых адсорбентах и, в частности, на пористых кремнеземах, имеет свои характерные особенности. Эти особенности связаны с пространственными затруднениями проникновения макромолекул внутрь пор адсорбента. При данной химии поверхности адсорбента и природе элюента адсорбционное равновесие устанавливается тем медленнее, чем меньше размеры пор и чем больше молекулярная масса полимера. На рис. 18.3 показана зависимость адсорбции полистирола со средней молекулярной массой $M \approx 300\,000$ от концентрации его раствора в CCl_4 на силикагелях с разными размерами пор. Поверхность силикагелей была во всех случаях гидроксированной. Адсорбция полистирола $M \approx 300\,000$ на наиболее широкопористом силикагеле (средний размер пор около 80 нм) близка к таковой на непористом аэросиле. По мере сужения пор силикагеля адсорбция полистирола уменьшается. В порах силикагеля с отверстиями размером 11 нм этот полистирол совсем не адсорбируется. Чем меньше эффективный диаметр пор, тем меньше адсорбция и тем медленнее устанавливается адсорбционное равновесие.

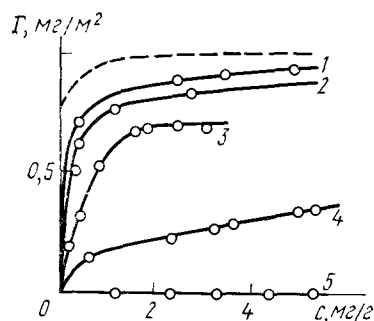


Рис. 18.3. Изотермы адсорбции полистирола со средней молекулярной массой 300000 из растворов в CCl_4 силикагелями с гидроксированной поверхностью с различными эффективными диаметрами пор:

1 — 80 2 — 55; 3 — 41; 4 — 28; 5 — 11 нм, пунктирная линия — изотерма адсорбции на непористом аэросиле

11 нм этот полистирол совсем не адсорбируется. Чем меньше эффективный диаметр пор, тем меньше адсорбция и тем медленнее устанавливается адсорбционное равновесие.

Низкомолекулярные фракции полимера адсорбируются быстрее высокомолекулярных, после чего происходит медленное вытеснение низкомолекулярных фракций более высокомолекулярными, как и на непористом аэросиле. Даже в широкопористом силикагеле

проявляется молекулярно-ситовый эффект: часть более узких пор оказывается недоступной для высокомолекулярных фракций.

18.3. Адсорбция из растворов и адсорбционная хроматография олигомеров

Адсорбция из растворов олигомеров — полимеров со сравнительно небольшой молекулярной массой (от 300 до 5000) — происходит в соответствии с их химическим строением. На рис. 18.4 показано разделение олигобутADIЕНОВ и их моно- и диоксипроизводных со средней молекулярной массой около 1200 на колонне с широкопористым силикагелем при градиентном элюировании с постепенным увеличением содержания полярного компонента метилэтилкетона в *n*-гептане. Первым из такой колонны при элюировании чистым *n*-гептаном выходит олигобутADIЕН, вторым при добавлении в *n*-гексан 5% метилэтилкетона выходит монооксиолигобутADIЕН и третьим, при содержании в *n*-гептане 15% метилэтилкетона, — диоксиолигобутADIЕН. Этот пример показывает, что методом адсорбционной хроматографии можно разделять синтетические олигомеры по типу и числу функциональных групп в их макромолекулах.

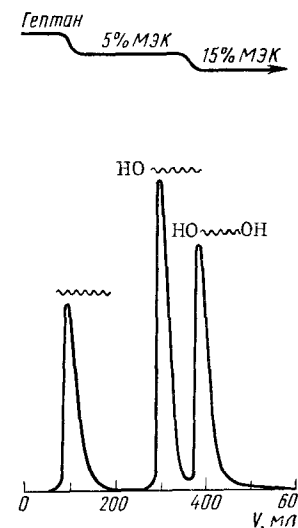


Рис. 18.4. Хроматограмма олигобутADIЕНОВ с молекулярной массой 1200 на силикагеле с гидроксированной поверхностью: $t = 20^\circ C$. Верхняя кривая — рост содержания метилэтилкетона (МЭК) в гептане: 0; 5 и 15%. (С. Г. Энтелис и др., 1982)

18.4. Адсорбционная и ситовая хроматография полимеров

Одни и те же макромолекулы на одном и том же по геометрии адсорбенте (удельная поверхность, объем и размеры пор одинаковы), различающемся химией поверхности, могут преимущественно адсорбироваться в виде развернутых цепей или оставаться в элюенте в виде свернутых клубков, а также занимать промежуточные положения с различными конформациями.

Разделение олигомеров и полимеров методом жидкостной хроматографии на твердых адсорбентах может быть основано на двух главных эффектах: адсорбционном и диффузионном. В первом случае время удерживания определяется в основном энергиями адсорбционного взаимодействия макромолекул и молекул элюента с поверхностью твердого тела и между собой (как и в адсорбционной жидкостной хроматографии молекул, см. лекции 16 и 17). Во втором случае время выхода вещества зависит в основном от гео-

метрических и диффузионных параметров макромолекул: для больших, свернутых в клубки макромолекул вероятность проникновения в поры адсорбента мала, и поэтому они выходят из хроматографической колонны раньше макромолекул меньших размеров и молекул элюента, проникающих в поры (ситовая, или гель-фильтрационная, гельпроникающая хроматография).

По сравнению с набухающими органическими гелями применение жестких макропористых адсорбентов на основе кремнезема для жидкостной хроматографии макромолекул обладает рядом преимуществ: возможностью многократной регенерации адсорбента, устойчивостью его структуры и упаковки в разнообразных элюентах, в частности в различных органических и водных сильноокислых средах, и при высоких температурах. Однако жесткие неорганические адсорбенты часто слишком сильно адсорбируют макромолекулы. Адсорбцию на поверхности жестких адсорбентов можно снизить двумя путями. Во-первых, применяя элюент, молекулы которого специфически взаимодействуют с поверхностью адсорбента, и, во-вторых, соответственно химически модифицируя поверхность адсорбента.

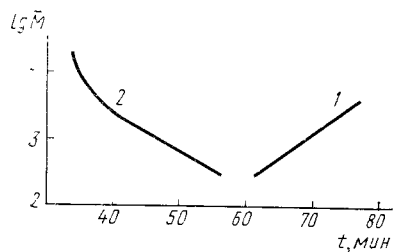


Рис. 18.5 Связь времени удерживания фракций полиоксиэтилена с их средней молекулярной массой \bar{M} на колонне, заполненной силором с эффективным диаметром пор около 45 нм с гидроксильной (1) и алкиламинированной (2) поверхностью при элюировании диоксаном

На рис. 18.5 приведена зависимость времен удерживания фракций полиоксиэтиленов от молекулярной массы на одинаковых по геометрии силикагелях с разным химическим строением поверхности — с гидроксильной поверхностью и поверхностью с привитыми алкиламинными группами. Химическое модифицирование позволило наблюдать переход от преимущественно адсорбционной хроматографии на сильно адсорбирующем полиоксиэтилене силикагеле с гидроксильной поверхностью (рост удерживания с ростом молекулярной массы — кривая 1) к преимущественно ситовой хроматографии на образце со значительно слабее адсорбирующей поверхностью, модифицированной прививкой алкиламинных групп (уменьшение удерживания с ростом молекулярной массы — кривая 2). Из рисунка видно, что в данном случае переход к ситовой хроматографии полимеров значительно сокращает время анализа и меняет порядок выхода фракций полимера в зависимости от их молекулярной массы по сравнению с адсорбционной хроматографией.

В первом случае эфирные и концевые гидроксильные группы макромолекул образуют водородные связи с силанольными группами поверхности адсорбента, что заставляет макромолекулы разворачиваться, проникать в поры адсорбента и адсорбироваться в

тем большей степени, чем больше молекулярная масса (адсорбционная хроматография); во втором случае взаимодействие с химически модифицированной поверхностью адсорбента слабое, цепи остаются свернутыми, так что проникновение в поры силикагеля и удерживание определяются в основном диффузией клубков, которая проходит легче для клубков малых размеров, чем для больших (ситовая хроматография).

При ситовой хроматографии фракций полистиролов с разными молекулярными массами (от 900 до 1 800 000) на макропористом

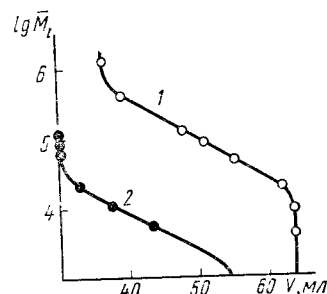


Рис. 18.6 Зависимость логарифма средней молекулярной массы \bar{M} узких фракций полистирольных стандартов от объема V элюента для пористых кремнезёмов с разными эффективными диаметрами пор 110 (1) и 14 нм (2). Элюент — толуол; $t=20^\circ\text{C}$. Точки получены для отдельных фракций полистирола

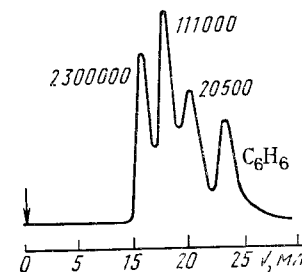


Рис. 18.7 Хроматографическое разделение образца полистирола на преобладающие фракции, полученное на силикагелях с эффективными диаметрами пор от 14 до 160 нм при элюировании тетрагидрофураном. Размер зерен 10 мкм, средние молекулярные массы фракций, определенные по калибровочным кривым типа приведенных на рис. 18.6, указаны у кривых

силикагеле (с эффективным диаметром пор 60 нм) при элюировании толуолом (слабая адсорбция полистирола, см. рис. 18.2) сначала вымываются наиболее высокомолекулярные фракции полистирола и сильнее удерживаются низкомолекулярные. Такой порядок элюирования связан с недоступностью пор силикагелей или со слабым проникновением в них макромолекул, размер клубков которых больше, чем эффективный диаметр пор. Быстрее диффундирующие в поры низкомолекулярные фракции полимера удерживаются сильнее. Еще сильнее удерживаются молекулы обычных размеров той же природы.

Жидкостная ситовая хроматография стандартов полистирола была изучена на ряде кремнезёмов (силикагеле, силороме и макропористых стеклах), отличающихся размерами пор и распределением объема пор по размерам. Для разных образцов силикагелей и силоромов были найдены зависимости удерживаемых объемов от средней молекулярной массы \bar{M} узких фракций полистирола. Из рис. 18.6 видно, что с увеличением эффективного диаметра пор кремнезёмов кривые смещаются вверх по оси $\lg \bar{M}$. На

этих кривых можно выделить области практически линейной зависимости $\lg \bar{M}$ от объема элюента V , по которым можно определить \bar{M} , измеряя V при хроматографическом разделении изучаемого образца полистирола на фракции.

Увеличение диаметра пор позволяет фракционировать полимеры с \bar{M} до $2 \cdot 10^6$. На колоннах, заполненных адсорбентами с разными размерами пор, можно расширить область линейной зависимости $\lg \bar{M}$ от V от сотен до миллионов. На рис. 18.7 приведена хроматограмма фракционирования одного из технических образцов полистирола на колонне с макропористым силикагелем, из которой видно разделение полистирола на три преимущественно присутствующие фракции в этом полистироле.

18.5. Адсорбция и хроматография белков и вирусов

На гидроксильрованной поверхности кремнезема адсорбция белков происходит практически необратимо. Необходимо резко снизить адсорбцию белков, сохранив возможность смачивания водными растворами. Этому отвечает, в частности, модифицирование

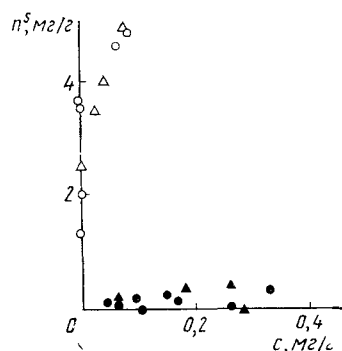


Рис. 18.8. Изотермы адсорбции лизоцима (кружки) и сывороточного альбумина (треугольники) на силихроме с гидроксильрованной поверхностью (светлые значки) и с поверхностью, модифицированной реакцией с γ -аминопропилтриэтоксисилоаном (темные значки), из растворов 0,1 М уксусной кислоты. (Силохром С-80, удельная поверхность $s=80 \text{ м}^2/\text{г}$, средний эффективный диаметр пор $d=50 \text{ нм}$)

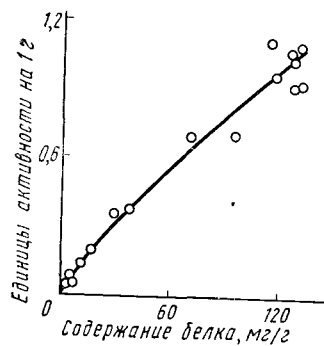


Рис. 18.9. Зависимость активности иммобилизованной уреазы (в единицах активности на 1 г сухого адсорбента-носителя) от количества белка, иммобилизованного на макропористом силихроме ($\bar{d}=180 \text{ нм}$, $s=41 \text{ м}^2/\text{г}$), поверхность которого была модифицирована сначала реакцией с γ -аминопропилтриэтоксисилоаном, а затем реакцией с глутаровым альдегидом

γ -аминопропилтриэтоксисилоаном (см. лекцию 5). Из рис. 18.8 видно, что изотермы адсорбции обоих белков на силихроме с гидроксильрованной поверхностью резко поднимаются уже при самых малых их концентрациях в растворе. В случае же силихрома с модифицированной поверхностью адсорбция этих белков резко снижается. Силанольные группы, сильно адсорбирующие белки,

по-видимому, в достаточной степени экранируются алкильным покрытием, содержащим аминогруппы в γ -положении. В кислой среде поверхность модифицированного силихрома за счет этих аминогрупп заряжена положительно. Таким образом, уменьшение адсорбции белков на модифицированном силихроме может быть связано не только с экранировкой силанольных групп, но и с электростатическим отталкиванием.

Подготовленная путем модифицирования реакцией с γ -аминопропилтриэтоксисилоаном поверхность достаточно крупнопористого силихрома или силикагеля может быть использована для иммобилизации белков и, в частности, ферментов, нужных для проведения биокаталитических реакций. Для этого, как указывалось в лекции 5, надо провести дальнейшее модифицирование поверхности адсорбента-носителя прививкой агента (глутарового альдегида), способного вступить в реакцию с аминогруппами как модификатора, так и белка. Адсорбент-носитель с привитыми теперь уже альдегидными концевыми группами вводится в реакцию с различными белками. Рассмотрим иммобилизацию уреазы — важного фермента, находящего также применение в аналитическом определении мочевины и в аппарате «искусственная почка». На рис. 18.9 представлена зависимость активности иммобилизованной уреазы от количества иммобилизованного белка. Адсорбентом-носителем является макропористый силихром со средним диаметром пор $d \approx 180 \text{ нм}$. Этот размер пор значительно превышает размер глобулы уреазы. Вместе с тем удельная поверхность этого силихрома еще достаточно высока ($s=41 \text{ м}^2/\text{г}$), чтобы обеспечить иммобилизацию значительного количества уреазы. Из рис. 18.9 видно, что при этом удается иммобилизовать до $\sim 120 \text{ мг}$ белка на 1 г сухого адсорбента-носителя (это составляет около $3 \text{ мг}/\text{м}^2$). Активность уреазы снижается не более, чем наполовину, даже при большом количестве уреазы в силикагеле, зато иммобилизованный так фермент можно многократно применять в проточных системах, и он не теряет активности при хранении по крайней мере в течение полугода.

Максимальная активность в расчете на 1 г адсорбента-носителя наблюдалась на макропористых силикагелях и силихромах со средними диаметрами пор около 70—90 нм и удельной поверхностью около $70 \text{ м}^2/\text{г}$. Дальнейшее повышение удельной поверхности было связано с таким сужением пор, при котором проявлялся ситовый эффект по отношению к уреазе и активность уреазы снижалась. При увеличении же размера пор удельная поверхность снижалась, что также приводило к уменьшению количества иммобилизованной уреазы.

Большое практическое значение имеет иммобилизация ферментов группы гидролаз, например превращающих крахмал в растворимые углеводы малой молекулярной массы (в сахара), изомерирующих глюкозу во фруктозу (глюкозонизомераза) и др.

Очистка ферментов — дорогостоящий процесс. Поэтому для ферментативного катализа в проточных аппаратах возникла необ-

ходимость в создании особо широкопористых и, вместе с тем, механически прочных и химически устойчивых носителей для иммобилизации клеток без извлечения из них нужного фермента. Эти условия удовлетворяют новые керамические носители с размерами пор до 10 мкм.

Важным применением иммобилизованных ферментов и ингибиторов ферментов, а также иммобилизованных антител и антигенов (иммуносорбенты) является

их использование в биоспецифической («аффинной») хроматографии. Высокая избирательность такой хроматографии заключается в том, что иммобилизованное вещество удерживает только один вид белков, а именно тот, который также является лигандом образующегося комплекса. Эта высокая избирательность, названная действием «ключ — замок», связана с соответствием химических, конформационных и конформационных свойств пары лигандов ингибитор — фермент или антиген — антитело при проявлении со-
зкупности неспецифических

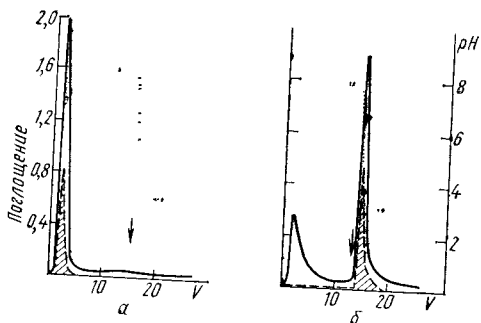


Рис. 18.10. Хроматограммы химо- трипсина на колоннах с макропористым сфероном (а) и с тем же сфероном с привитым ингибитором трипсина (б) (J. Turkova et al, 1973).

сплошная линия — регистрируемое УФ детек- тором поглощение при 280 нм; заштрихован- ная часть — протеолитическая активность, пунктирная линия — значения pH

и направленных специфических межмолекулярных взаимодействий.

Биоспецифическая хроматография применяется для очистки ферментов, так как она позволяет извлекать ферменты из сложных смесей в одну стадию с высокой степенью очистки и с большим выходом. В последнее время в качестве адсорбентов-носителей в биоспецифической хроматографии находят применение как макропористые неорганические адсорбенты (силикагели, силохромы, пористые стекла), так и макропористые органические сшитые сополимеры, например макропористые сополимеры глицидилме- такрилата с этилендиметакрилатом типа сферон (см. лекцию 6) со сферическими зёрнами разных размеров. Эти адсорбенты-носи- тели обладают разной удельной поверхностью и крупными порами разных размеров. На рис. 18.10 представлен пример биоспецифи- ческой хроматографии химотрипсина на сфероне с иммобилизован- ным химической прививкой белком — ингибитором трипсина (являющегося также ингибитором химотрипсина). Из колонны, за- полненной обычным макропористым сфероном без иммобилизован- ного ингибитора, химотрипсин выходит вместе с остальными бел- ками, а из колонны, заполненной сфероном с привитым ингибито- ром, сопутствующие белки выходят приблизительно за то же вре- мя, а химотрипсин прочно удерживается. Это позволяет отделить

химотрипсин от сопутствующих белков. Затем химотрипсин легко вытесняется из колонны при указанном на рисунке изменении pH элюента.

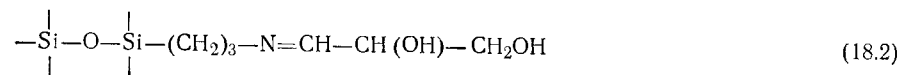
Подбором структуры пор и химии поверхности адсорбента, а также оптимальных условий элюирования можно осуществить концентрирование и очистку биополимеров методами адсорбцион- ной и (или) итовой хроматографии. В последнем случае крайне важно устранить сильную адсорбцию белков и вирусов на внеш- ней поверхности макропористых зёрен.

Рассмотрим некоторые примеры подавления хемосорбции виру- сов и белков при химическом модифицировании силохрома, в поры которого (~100 нм) способны проникать молекулы белков, а ви- русы проникнуть не могут. Химическое модифицирование велось с помощью реакции с γ -аминопропилтриэтоксисиланом, а также последующих реакций с концевой аминогруппой. Некоторые из по- лучаемых при этом модифицирующих поверхность кремнезема групп перечислены ниже (атомы кремния, принадлежащие остову самого кремнезема, показаны слева):

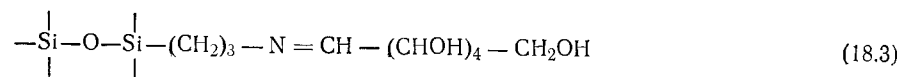
1) γ -аминопропилсилохром:



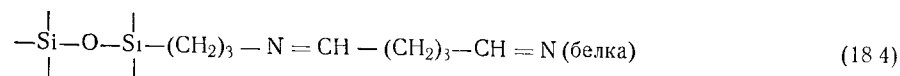
2) глицероаминопропилсилохром:



3) глюкозоаминопропилсилохром:



4) альбуминсилохром, в котором белок пришит к γ -аминопро- пилсилохрому [см. формулу (18.1)] через глутаровый альдегид [см. схему реакции (5.27) после восстановления шиффовых осно- ваний]:

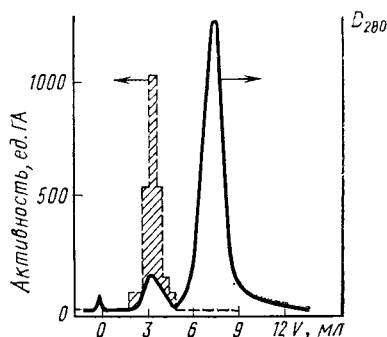


В табл. 18.1 приведены сведения об адсорбции белков и виру- сов на силохроме с гидроксильной поверхностью и с поверх- ностью, модифицированной прививкой поверхностных соединений (18.1) — (18.4). Из таблицы видно, что силохром с гидроксильно- ванной поверхностью в указанных в таблице условиях необратимо и полностью связывает вирусы (выход их из колонны равен нулю или крайне мал, 0,1%). Такой силикагель сильно связывает и бе- лок (выход белка невелик, составляет лишь ~10%).

Глицероаминопропилсилохром, глюкозоаминопропилсилохром и альбуминсилохром не удерживают вирусы необратимо. Что касается белков, то они не удерживаются полностью лишь на альбуминсилохроме.

Рис. 18.11. Ситовая хроматограмма вируса гриппа и сопутствующих белков на глюкозоаминопропилсилохроме [см. формулу (18.2) и табл. 18.1]:

Сплошная линия — оптическая плотность раствора при длине волны 280 нм, пунктирная — активность вируса в единицах геммаглютинации. Элюент — 0,1 М трис-солянокислый буфер, 0,1 моль/л, содержит 0,15 моль/л NaCl, pH 7,4—7,8



На рис. 18.11 показан пример полной очистки вируса гриппа от сопутствующих белков на колонне, заполненной одним из макропористых сит — глюкозосилохромом. Вирус гриппа не удерживается необратимо на модифицированном так кремнеземе и из-за молекулярно-ситового эффекта выходит из колонны первым. Лишь после этого появляется пик сопутствующих ему белков.

Таблица 18.1. Подавление хемосорбции белков и вирусов в результате химического модифицирования поверхности силохрома. (Средний эффективный диаметр пор $d=100$ нм; удельная поверхность $s=74$ м² г; элюент — 0,1 М трис-солянокислый буфер, содержит 0,15 М раствор NaCl, pH 7,4—7,8)

Образец сорбента	Выход из колонны с сорбентом, %			
	белок	вирус		
		ящюра	бешенства	гриппа
Силохром с гидроксильной поверхностью	10	0,1	0	0
γ-Аминопропилсилохром	25	—	0	0
Глицероаминопропил-силохром	80—90	—	100	100
Глюкозоаминопропил-силохром	—	100	—	100
Альбуминсилохром	100	—	100	—

ЛИТЕРАТУРА

1. Герасимов Я. И., Древинг В. П., Еремин Е. Н. и др. Курс физической химии/Под ред. Я. И. Герасимова. — М.: Химия, 1973, т. I, гл. XVI—XIX и Дополнение.
2. Киселев А. В., Яшин Я. И. Газоадсорбционная хроматография. — М.: Наука, 1967.
3. Авгуль Н. Н., Киселев А. В., Пошкус Д. П. Адсорбция газов и паров на однородных поверхностях. — М.: Химия, 1975.
4. Киселев А. В., Яшин Я. И. Адсорбционная газовая и жидкостная хроматография. — М.: Химия, 1979.
5. Яшин Я. И. Физико-химические основы хроматографического разделения. — М.: Химия, 1976.
6. Киселев А. В. Новый метод определения структурных параметров молекул на основе адсорбционной хроматографии (Хроматоскопия). — В кн.: Физическая химия. Современные проблемы/Под ред. Я. М. Колотыркина. — М.: Химия, 1982, с. 180.
7. Кельцев Н. В. Основы адсорбционной техники. — М.: Химия, 1976.
8. Петров Ал. А. Стереохимия насыщенных углеводородов. — М.: Наука, 1981.
9. Исидоров В. А., Зенкевич И. Г. Хромато-масс-спектрометрическое определение следов органических веществ в атмосфере. — Л.: Химия, 1982.
10. Laub R. J., Pecsok R. L. Physicochemical Applications of Gas Chromatography. — N. Y. — Chichester — Brisbane — Toronto: Wiley-Interscience, 1978.
11. Гудман М., Морхауз Ф. Органические молекулы в действии. — М.: Мир, 1977.
12. Моррисон С. Химическая физика поверхности твердого тела. — М.: Мир, 1980.
13. Адамсон А. Физическая химия поверхностей. — М.: Мир, 1979.
14. Джейкок М. Д., Парфит Г. Д. Химия поверхностей раздела фаз. — М.: Мир, 1984.
15. Ильин Б. В. Природа адсорбционных сил. — М. — Л.: Гостехиздат, 1952.
16. Barger R. M. Zeolites and Clay Minerals as Sorbents and Molecular Sieves. — Ld.: Acad Press, 1978.
17. Жданов С. П., Хвощев С. С., Самулевич Н. М. Синтетические цеолиты. их кристаллизация, структурно-химическое модифицирование и адсорбционные свойства. — М.: Химия, 1981.
18. Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита. — М.: Мир, 1976.
19. Химия цеолитов и катализ на цеолитах/Под ред. Дж. Рабо — М.: Мир, 1980, т. I.
20. Тарасевич Ю. И., Овчаренко Ф. И. Адсорбция на глинистых минералах — Киев: Наукова думка, 1975.
21. Proceedings of the Fifth International Conference on Zeolites/Ed. L. V. C. Rees. — London — Philadelphia — Rheine: Heyden and Son Ltd., 1980.

22. **Mortier W. J.** Compilation of extra framework sites in zeolites. — Guildford, U. K.: Butterworth, 1982.
23. **Киселев А. В., Лыгин В. И.** Инфракрасные спектры поверхностных соединений и адсорбированных веществ — М.: Наука, 1972.
24. **Flanigen E. M., Bennett J. M., Grose R. W.** a. o. Silicalite, a new hydrophobic crystalline silica molecular sieve. — Nature, 1978, v. 271, p. 512.
25. **Айлер Р. К.** Химия кремнезема. Растворимость, полимеризация, коллоидные и поверхностные свойства, биохимия — М.: Мир, 1982.
26. **Киселев А. В., Никитин Ю. С.** Макропористые адсорбенты для газовой хроматографии — Газовая хроматография. — М.: ВИНТИ, 1978, т. 2, с. 5.
27. **Неймарк И. Е., Шейнфайн Р. Ю.** Силикагель, его получение, свойства и применение. — Киев: Наукова думка, 1973.
28. **Киселев А. В., Никитин Ю. С.** Макропористые носители с жестким скелетом для иммобилизации ферментов. — Биологическая химия. — М.: ВИНТИ, 1978, т. 12, с. 6.
29. **Неймарк И. Е.** Синтетические минеральные адсорбенты и носители катализаторов — Киев: Наукова думка, 1982.
30. **Грег С., Синг К.** Адсорбция, удельная поверхность и пористость. — М.: Мир, 1984.
31. **Kiselev A. V., Kovaleva N. V., Nikitin Yu. S.** Gas Chromatography on Mopolayers. — J. Chromatogr., 1971, v. 58, p. 19.
32. **Березин Б. Д.** Координационные соединения порфиринов и фталоцианина. — М.: Наука, 1978.
33. **Bruner F., Bertonj G., Ciccolli P.** Comparison of Physical and Gas Chromatographic Properties of Sterling FT and Carbopack C Graphitized Carbon Blacks. — J. Chromatogr., 1976, v. 120, p. 307.
34. **Unger K. K.** Porous silica. Its properties and use as a support in column liquid chromatography. — Amsterdam: Elsevier, 1979.
35. **Rehák V., Smolkova E.** Chemically Bonded Stationary Phases for Gas and High Performance Liquid Chromatography. — Chromatographia, 1976, v. 9, p. 219.
36. **Chromatography, Equilibria and Kinetics.** Faraday Discussions of the Royal Society of Chemistry, 1980, No. 15, Faraday Symposium 15.
37. **Methods of Surface Analysis/Ed. A. W. Czanderna.** — Amsterdam — Oxford — N. Y.: Elsevier, 1975, v. 1.
38. **Томашпольский Ю. Я.** Методы электронного зонда в исследованиях поверхности и тонких пленок. — В кн.: Физическая химия. Современные проблемы/Под ред. Я. М. Колодыркина. — М.: Химия, 1982, с. 214.
39. **Сакодынский К. И., Панина Л. И.** Полимерные сорбенты для молекулярной хроматографии. — М.: Наука, 1977.
40. **Belyakova L. D., Kiselev A. V., Platonova N. P., Schevchenko T. I.** Porous Organic Polymers: Structure, Surface Chemistry and Adsorption of Certain Gases — Advances in Colloid and Interface Science, 1984, v. 21, p. 55.
41. **Гиббс Дж. В.** Термодинамические работы. — М.—Л.: Гостехиздат, 1950.
42. **Семенченко В. К.** Поверхностные явления в металлах и сплавах. — М.: Гостехиздат, 1957.
43. **Кейлеманс А.** Хроматография газов. — М.: Издательство, 1959.
44. **Vidal-Madjar C., Gonnord M.-F., Goedert M., Guiochon G.** Gas Solid Chromatographic Measurements of the Change in the Heat Capacity during Adsorption on Graphitized Thermal Carbon Blacks — J. Phys. Chem., 1975, v. 79, p. 732.
45. **Березин Г. И., Киселев А. В., Синицын В. А.** Двойной калориметр для измерения теплоемкости адсорбционных систем. — ЖФХ, 1967, 41, с. 926.
46. **Гиршфельдер Дж., Кертис Ч., Берд Р.** Молекулярная теория газов и жидкостей. — М.: Издательство, 1961.
47. **Годнев И. Н.** Вычисление термодинамических функций по молекулярным данным. — М.: Гостехиздат, 1956.
48. **Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.** Механика. — М.: Наука, 1973.
49. **Стил У.** Уравнение состояния адсорбированного вещества. — В кн.: Межфазовая граница газ — твердое тело/Под ред. Э. Флад. — М.: Мир, 1970, с. 260.
50. **Steele W. A.** The Interaction of Gases with Solid Surfaces. — Oxford — N. Y. — Toronto — Sydney: Pergamon Press, 1974.
51. **Пошкус Д. П.** Молекулярная теория адсорбции газов на неспецифических адсорбентах — В кн.: Основные проблемы теории физической адсорбции/Под ред. М. М. Дубинина и В. В. Серпинского — М.: Наука, 1970.
52. **Внутреннее вращение молекул.** — М.: Мир, 1977.
53. **Потапов В. М.** Стереохимия. — М.: Химия, 1976.
54. **Каплан И. Г., Родимова О. Б.** Межмолекулярные взаимодействия. — Усп. физ. наук, 1978, 126, с. 403.
55. **Дашевский В. Г.** Конформационный анализ органических молекул. — М.: Химия, 1982.
56. **Межмолекулярные взаимодействия от двухатомных молекул до биополимеров/Под ред. Б. Пульман.** — М.: Мир, 1981.
57. **Kiselev A. V., Markosyan D. L.** Chromatographic Determination and Molecular — Statistical Calculation of Retention Volumes of Oxygen Containing Organic Substances on Graphitized Thermal Carbon Black. Part I: Cyclic ethers and ketones. — Chromatographia, 1984, v. 17, p. 526.
58. **Маличенко Б. Ф.** Молекулярные диаграммы органических соединений: Справочник — Киев: Наукова думка, 1982.
59. **Kiselev A. V., Poshkus D. P.** Chromatostructural Analysis (Chromatoscopy): A New Method of Determination of Molecular Structure. — Faraday Discussions of the Royal Society of Chemistry, 1980, No. 15, Faraday Symposium 15, p. 13.
60. **Grumadas A. J., Poshkus D. P., Kiselev A. V.** Determination of the Molecular Structure Parameters on the Basis of Gas Adsorption Chromatography Data. Part 1. Determination of Potential Barriers of Inner Rotation in Biphenyl. — J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2, 1979, v. 75, p. 1398; Part 2. Determination of Potential Barriers and Equilibrium Angles of Inner Rotation for Methyl Derivatives of Biphenyl and Terphenyls. — J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2, 1982, v. 78, p. 2013.
61. **Вилков Л. В., Мاستрюков В. С., Садова Н. И.** Определение геометрического строения свободных молекул. — М.: Химия, 1978.
62. **Киселев А. В., Петрова Р. С.** Хроматоскопическое исследование структуры молекулы стирола. — Докл. АН СССР, 1983, 272, с. 1415.
63. **Пентин Ю. А., Тюлин В. И.** О потенциальных функциях внутреннего вращения молекул. — Вестн. МГУ, сер. 2. химия, 1977, 18, с. 580.
64. **Bezus A. G., Kiselev A. V., Lopatkin A. A., Pham Quandg Du.** Molecular Statistical Calculation of the Thermodynamic Adsorption Characteristics of Zeolites Using the Atom—Atom Approximation, Part 1. Adsorption of Methane by Zeolite NaX. — J. Chem. Soc. Faraday Trans 2, 1978, v. 74, p. 367.
65. **Kiselev A. V.** Investigation of the Adsorption in Zeolites at Zero Filling — In: Proceedings of the Fifth International Conference on Zeolites/Ed. L. V. C. Reses — London — Philadelphia — Rheine: Heyden and Son Ltd., 1980, p. 400.
66. **Bezus A. G., Вернов А. В., Киселев А. В.** и др. Расчет потенциальных рельефов и термодинамических характеристик для адсорбции углеродородов цеолитами. — ЖФХ, 1984, 58, с. 188.
67. **Киселев А. В., Лопаткин А. А., Шульга А. А.** Молекулярно-статистический расчет адсорбции газов силикалитом при предельно низких заполнениях. — Докл. АН СССР, 1984, 275, с. 916.
68. **Kiselev A. V., Lopatkin A. A., Shulga A. A.** Molecular Statistical Calculation of Gas Adsorption by Silicalite. — Zeolites, 1985, v. 5.
69. **Bezus A. G., Vasilieva E. A., Kiselev A. V.** a. o. The Calculation of Potential Energy and Thermodynamical Characteristics of Adsorption of Quadrupole Molecules by Zeolite NaX. — Zeolites, 1985, v. 5.
70. **Фаулер Р. Х., Гуггенгейм Е. А.** Статистическая термодинамика. — М.: Издательство, 1948.
71. **Де Бур Я.** Динамический характер адсорбции. — М.: Издательство, 1962.
72. **Мейсон Э., Сперлинг Т.** Вирнальное уравнение состояния — М.: Мир, 1972.
73. **Berezin G. I., Kiselev A. V.** The State and Phase Transitions of an Adsorbate on the Homogeneous Solid Surface. — J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1, 1982, v. 78, p. 1345.

74. Беккерова Р. К., Березин Г. И., Киселев А. В., Чистозвонова О. С. Теплоемкость адсорбционных систем в области двумерных фазовых переходов. — Докл. АН СССР, 1976, 231, с. 366.
75. Беккерова Р. К., Березин Г. И., Киселев А. В. Фазовые переходы адсорбированного и-гексана. — ЖФХ, 1978, 52, с. 249.
76. Киселев А. В. Адсорбционные свойства углеводов — Усп химии, 1955, 25, с. 705.
77. Kipling J. J. Adsorption from Solutions of Non-Electrolytes. — Ld. — N. Y.: Acad. Press, 1965.
78. Давыдов В. Я., Киселев А. В., Сапожников Ю. М. Адсорбция из тройных и бинарных растворов диоксиана, ацетона и воды на гидроксильированной поверхности кремнезема. — Коллоидн. журн., 1979, 41, с. 333.
79. Герасимов Я. И., Гейдерих В. А. Термодинамика растворов. — М.: Изд-во МГУ, 1980.
80. Everett D. H. Thermodynamics of Adsorption from Solutions. — Part 1. Perfect Systems. — Trans. Faraday Soc., 1964, v. 60, p. 1803; Part 2. Imperfect Systems. — Trans. Faraday Soc., 1965, v. 61, p. 2478.
81. Adsorption from Solution at the Solid/Liquid Interface/Ed. by G. D. Parfitt and C. H. Rochester. — Ld.: Acad. Press, 1983.
82. Oscik J. Adsorption. — Warszawa: Polish Scientific Publishers, Chichester: Ellis Horwood Ltd., 1982.
83. Kiselev A. V., Khopina V. V. Influence of Properties of Adsorbent and of the Surface and Bulk Solutions on Adsorption from Solution. — Trans. Faraday Soc., 1969, v. 65, p. 1936.
84. Русанов А. И. Термодинамика поверхностных явлений. — Изд-во ЛГУ, 1960.
85. Физическая адсорбция из многокомпонентных фаз/Под ред. М. М. Дубинина и В. В. Серпинского. — М.: Наука, 1972.
86. Жидкостная колоночная хроматография/Под ред. З. Дейка, К. Мацека, Я. Янака. — М.: Мир, 1978.
87. Энгельгардт Х. Жидкостная хроматография при высоких давлениях/Пер. с англ. под ред. К. В. Чмутова. — М.: Мир, 1980.
88. Snyder L. R., Kirkland J. J. Introduction to Modern Liquid Chromatography. 2nd ed. — N. Y.: Wiley-Interscience, 1979.
89. Современное состояние жидкостной хроматографии/Под ред. Дж. Киркланда. — М.: Мир, 1974.
90. Bristow P. A. Liquid Chromatography in Practice. — Macclesfield, U. K.: Oldfield and Son, 1976.
91. The Hydrophobic Interaction. Faraday Discussions of the Royal Society of Chemistry, 1982, No. 17, Faraday Symposium 17.
92. Boumahras M., Davydov V. Ya., Kiselev A. V. Separation of carbohydrates by liquid chromatography on silica gel, adding adsorption modifiers to the eluent. — Chromatographia, 1982, v. 15, p. 751.
93. Ageev A. N., Kiselev A. V., Yashin Ya. I. Regularities in the Retention of Isomeric Aromatic Hydrocarbons in Liquid Chromatography. Part 1. Analysis of Polymethyl- and Monoalkylbenzenes and Polynuclear Aromatic Hydrocarbons on Hydroxylated Silica Gel. — Chromatographia, 1980, v. 13, p. 669; Part 2. Analysis of Polymethyl- and Monoalkylbenzenes on Silanized Silica Gel. — Chromatographia, 1981, v. 14, p. 638.
94. Davydov V. Ya., Elizalde Gonzalez M., Kiselev A. V., Landa K. Physico-Chemical Applications of Liquid Chromatography. 2. Investigations of the Surface Properties of Chemically Modified Silica Gels and of the Adsorption of Cardiac Glycosides from Solutions. — Chromatographia, 1981, v. 14, p. 1318.
95. Davydov V. Ya., Elizalde Gonzalez M., Kiselev A. V. High-Performance Liquid Chromatography of Cardiac Glycosides. — J. Chromatogr., 1981, v. 204, p. 293.
96. Козаренко Т. Д., Зуев С. Н., Муляр Н. Ф. Ионнообменная хроматография аминокислот (теоретические основы и практика)/Под ред. Р. К. Саялева. — Новосибирск: Наука, 1981.
97. Davankov V. A. Resolution of Racemate by Ligand-Exchange Chromatography. — Advances in Chromatography, 1980, v. 18, p. 139.
98. Флори П. Статистическая механика цепных молекул. — М.: Мир, 1971.
99. Энтелис С. Г., Евреинов В. В., Кузаев А. И. Реакционноспособные олигомеры. — М.: Химия, 1985.
100. Киселев А. В., Рябинина Т. И., Эльтеков Ю. А. Влияние химии поверхности макропористых кремнезёмов на хроматографию полиоксиптиленов. — Докл. АН СССР, 1971, 200, с. 1132.
101. Рафиков С. Р., Будтов В. П., Монаков Ю. Б. Введение в физикохимию растворов полимеров. — М.: Наука, 1978.
102. Гельпроникающая хроматография Под ред. А. И. Кузаева. — Черноголовка: Изд-е Ин-та лим. физики АН СССР, 1974.
103. Бельский В. Г., Виленчик Л. З. Хроматография полимеров. — М.: Химия, 1978.
104. Детерман Г. Гель-хроматография. — М.: Мир, 1970.
105. Liquid Chromatography of Polymers and Related Materials (Chromat. Sci. Series, v. 8)/Ed. J. Cazes, M. Dekker. — N. Y., 1980.
106. Yau W. W., Kirkland J. J., Bly D. D. Modern Size-Exclusion Liquid Chromatography. Practice of Gel Permeation and Gel Filtration Chromatography. — N. Y. — Chichester—Brisbane—Toronto: Wiley—Interscience, 1979.
107. Туркова Я. Аффинная хроматография. — М.: Мир, 1980.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Абсорбция 128
 Автоадсорбция 144, 146
 Адамantan 174
 Адсорбент(ы)
 — в жидкостной хроматографии, требования 283
 — гидротермальная обработка 50
 — иммунные 342
 — инертные 128, 145
 — ионные, непористые 28
 — — тонкопористые 29
 — классификация по типу межмолекулярного взаимодействия 10—14
 — модифицированные см. Модифицирование адсорбентов
 — неспецифические 14, 307
 — носители в аффинной хроматографии 342
 — органические 111—126
 — — модифицирование 115, 118
 — — неполярные 112
 — — получение 112—119
 — — полярные 114—118, 306
 — — пористость 115, 119
 — — регенерация 123
 — — селективность 114
 — — сравнение с цеолитами 125
 — — термостойкие 118
 — — пироуглеродные 308
 — — специфические 49, 86
 — — хиральные 107, 330
 Адсорбция
 — из бинарных растворов 253
 — изотермы 15, 16
 — на ионных адсорбентах 28—47, 205—221
 — исправленный удерживаемый объем 136
 — из многокомпонентных растворов 258
 — по Гиббсу 130
 — полимеров 333—337
 — теплота 16, 33
 Акронат 80Д 27
 3-Аминопропил триэтоксисилан 101, 109, 305, 340, 343
 Анализ хроматографический
 — воды, в растворителях 114
 — газовых смесей 115
 — летучих веществ, выделяющихся из акроната 80Д 27
 Андростерон 79
 Аниониты 116, 118—125
 Афлатоксин В₁ 202
- Аэросил 49, 335
 — инфракрасные спектры 60, 63, 95
 — модифицированный 95
 Аэросилогель 49
- Бакингема — Корнера потенциал 168, 175
 Бакингема потенциал 168
 Белки 340 сл
 Биоподаль 244—247
 Бренстеда кислоты 72
- Взаимодействия межмолекулярные в хроматографии, виды 11, 28
 — специфические 37
 — учет в жидкостной хроматографии 282—297, 311—319
 Винилпиридин 118
 Вирусы 340
 Водородная связь 41
 — — внутримолекулярная 292 сл
 Время удерживания 136, 316, 338
 — — зависимость от размера дозы 137—138
- Галотан 86
 Гексаметилдисилазан 92
 Генри константа
 — — зависимость от температуры 214—216, 219, 220
 — — методы измерения, газохроматографический 134—140
 — — — сравнение 155
 — — — статический 152
 — — определение 133—134, 137
 — — расчет, для адсорбции на цеолитах 211—222
 — — для адсорбции на ГТС 169—183
 — — связь с химическим потенциалом 152
 Гиббса уравнения для поверхности 142
 Гистрезин 119
 Гуларовый альдегид 118
- Двумерное давление 233
 Десалин 174, 185
 Детекторы в хроматографии 8, 282
- Диаманитные восприимчивости ионов цеолита 208
 Диамантан 174
 Дивинилбензол 113, 118—122
 Диметилаллилхлорсилан 96
 Дипольные моменты 29, 32, 34, 287
 Дифенил, хроматоскопическое определение внутреннего вращения 190
 Дифенилдихлорсилан 92, 320
 Диффузия, влияние на селективность в жидкостной хроматографии 283
- Жидкие кристаллы 82
- Заряды ионов в цеолите 209
 Зеараленон 202
- Изостеры адсорбции 150, 151, 156
 Изотермы адсорбции 15, 16, 34, 35, 50, 55, 64, 93, 119, 120, 123, 124, 134, 137, 141, 144, 147, 157, 158, 223, 230, 232, 254—261, 265, 334—335, 340
 — — определение, газохроматографическим методом 134—138
 — — — статическим методом 157—160
 Иммобилизация
 — белков 341, 342
 — вирусов 343, 344
 — уреазы 341
 — ферментов 341
 Иммуносорбенты 342
 Инфракрасные спектры
 — — аэросилогеля 97
 — — кремнезема 55, 105
 — — пористого стекла 74
 — — силикагеля 100, 102
 — — системы ацетонитрил — аэросил 69
 — — — вода — аэросил 67, 95
 — — — вода — цеолит 43
 — — — пиридин — кремнезем 74
 — — — цеолита 46
- Капиллярное расслаивание 261, 298
 Карбокремнеземы 87
 Карбопаки 26, 79
 Карбосиликагели 89, 306
 Карбосилохром 88
 Карбосита 27
 Карбохромы 26
 — в жидкостной хроматографии 308
 Квадрольные моменты 220
 Кварц 48
 Кирквуда — Мюллера формула 169, 211
 Колонна хроматографическая
- — емкость 138, 283, 309, 315, 328
 — — разрешение 139, 140, 283, 285
 — — селективность 138, 140, 283
 — — эффективность 138, 283
 Константа равновесия 276, 281
 Концентрирование биополимеров 343
 Коэффициент
 — активности адсорбированного вещества 220, 252
 — — для модели двумерного бинарного раствора 276—279
 — — зависимость от адсорбции 142
 — — определение из изотерм адсорбции 141
 — — вириального разложения уравнения состояния 225, 228
 — — вытеснения 269, 273
 — — емкости 285, 289, 291, 297, 309, 313, 315, 328, 329
 — — распределения 270—274, 280
 — — селективности 298, 317, 318
 Крахмал 112
 Кремнеземы
 — аморфные 49—52
 — гидроксилорванные 60
 — гидротермальная обработка 50
 — дегидроксилирование 61
 — дейтерирование 60
 — инфракрасный спектр 55, 60, 74, 105
 — классификация 48
 — модифицирование, адсорбционное 82, 84, 89
 — — химическое 90—109
 — регидроксилирование 64
 Кристобалит 48
- Леннарда — Джонса потенциал 168
- Масс-спектры изомеров пергидрофенантрена 24
 Меламин 85
 Мелон 85
 Метиллидан, хроматоскопическое определение строения 188
 Метилфенилдихлорсилан 102
 Модели адсорбции
 — — двумерного ассоциированного ван-дерваальсова газа 235, 239
 — — двумерного ван-дерваальсова газа 231
 — — из растворов 265—281
 Модифицирование
 — адсорбентов адсорбционное 74, 296, 327
 — — — динамическое 301, 302, 331
 — — ГТС нитросоединениями 80
 — — жидкими кристаллами 83
 — — кремнезема, органическими полимерами 84

- Модифицирование адсорбентов пироуглеродом 88
 — фталоцианинами 78
 — химическое 7, 89—108, 327, 330, 335, 338, 341—343
- Молекулы, классификация по типу межмолекулярных взаимодействий 10
- Ниваленон** 202
- Октадецилтрихлорсилан** 102
Охратоксин А 202
- Очистка**
 — ферментов 341
 — химотрипсина 342
- Перфтор-*n*-октан** 119
Поверхностное давление 144
Поверхность адсорбента
 — анализ 109
 — влияние примесей на адсорбционные свойства 71
 — удельная 121, 130
 — степень заполнения 231, 233, 238
- Полиакрилонитрилы** 84, 118
Полиарилаты 85, 118
Полипиромеллитимиды 118
Полистирол 113
Полифенилсилоксаны 118
Полиэтиленгликоль 77
Поляризуемость 35
 — ионов цеолита 208
- Потенциалы межмолекулярного взаимодействия** 168
 — атом-атомные 168
 — атом-ионные 212
 — вклады электростатического и дисперсионного взаимодействия 216
 — неорганических полярных молекул с цеолитом 216
 — одноатомной молекулы с цеолитом 210—214
 — электростатические 217
- Работа смачивания** 280
Радиусы ионов цеолита 36, 37, 208
Разделение см также Анализ хроматографический
 — алканов, влияние дейтерозамещения 180
 — алкенов 47
 — аминокислот 108, 330
 — белков 340—344
 — бензола производных 19, 29, 71, 81, 83, 287—289, 293—295, 297, 298, 300, 306, 311—318
 — вирусов 343, 344
 — газовых смесей 26
 — изомеров, андростана 25
 — бензола алкилпроизводных 289, 293—295, 311—315
 — бензпирена 330
 — диметилнафталина 290
 — метилнитробензола 293, 294
 — нитроанилина 295
 — пергидрофенантрена 23
 — прегнана 25
 — стероидов 79
 — терфенила 291
 — фенола производных 293—295, 318
 — цикланов 21
 — микотоксинов 321, 327
 — на неспецифических адсорбентах 307—327
 — олигомеров 337
 — олигофенилов 298
 — полиароматических углеводородов 290, 291, 309—311, 327—330
 — полимеров 337—340
 — продуктов каталитического гидрирования циклопентадиена 79
 — сердечных гликозидов 319—326
 — смеси углеводородов 81, 86
 — на специфических адсорбентах 286—306, 327—331
 — стероидов 295, 319
 — углеводов 302—305
- Сажа графитированная термическая (ГТС)** 14
 — модифицированная 77—80
 — получение 15
 — удерживание, алканов 17, 154, 171, 224, 229
 — алкенов 17, 176
 — алкинов 177
 — ароматических углеводородов 17, 19, 21, 29, 177, 179, 185, 224
 — инертных газов 33, 154, 228
 — кетонов 17, 183
 — простых эфиров 17, 182
 — спиртов 16, 17
 — цикланов 21, 23, 25, 156, 174, 185
 — характеристики 15
 — электронная микрофотография 15
- Свободная энергия адсорбционной системы** 143, 146, 153, 155, 315, 317
- Селективность адсорбционной колонны** 138
 — связь с эффективностью 285
- Селективность разделения в жидкостной хроматографии** 283
 — влияние состава элюента 297
 — структуры разделяемых веществ 286—296, 302—305, 309—310, 317, 318
- Силикагели** 49, 52
 — в жидкостной хроматографии 283, 286, 292—300, 336—338
 — инфракрасные спектры 59, 66, 100, 102
 — модифицированные 309, 311, 316, 327, 335, 340
 — рентгеновский фотоэлектронный спектр 111
 — удерживание, полиароматических углеводородов 310
 — производных бензола 313
 — экранирование активных центров 81
 — электронно-микроскопические снимки 51
- Силикалит** 48
 — расчет термодинамических характеристик адсорбции 221
- Силохромы** 49, 52, 296, 338, 340, 344
 — модифицированные 85, 340, 343, 344
- Сквалан** 79
Статическая обменная емкость 121
Стирол 112, 119
Сферон 342
- Тенакс** 118
Теплоемкость, зависимость от температуры 245
 — изменение при адсорбции 151, 153, 155, 242
- Теплота адсорбции**
 — влияние поверхности адсорбента 16, 33, 36
 — дифференциальная 16, 32, 34, 35, 45, 65, 68, 70, 72, 94, 95, 159, 168, 223, 242
 — зависимость от степени заполнения 242
 — изостерическая 149, 155, 221
 — уравнение в форме вириального разложения 229
- Теплота конденсации** 34, 223
Тестостерон 81
Тетралин, хроматоскопическое определение строения 186
2,4,5,7-Тетрапиррофлуоренон 106, 327
Толан 137
1,3,5-Триазин 203
Тридимит 48
Триметилхлорсилан 92
- Угол внутреннего вращения, хроматоскопическое определение** 189—201
Удерживаемый объем, исправленный 136, 140
 — углеводов (табл.) 303
 — удельный 136
- — влияние структуры адсорбента 284
 — — полиароматических углеводородов (табл.) 310
- Удерживания характеристики термодинамические**
 — влияние геометрии молекул 18—26
 — методы определения 154
 — разных адсорбентов, сравнение 16, 34, 35, 37
 — связь с поляризуемостью молекул 35
- Уравнение**
 — Гиббса — Дюгема 266
 — Гиббса 142
 — двумерного состояния в виде вириального разложения 225, 229
 — идеального состояния 145
 — изотермы адсорбции, в форме вириального разложения 226
 — из растворов 253
 — для двумерного ассоциированного вандерваальсова газа 241
 — для двумерного вандерваальсова газа 231
 — Хилла-де-Бура 232, 240
 — состояния двумерного ассоциированного вандерваальсова газа 236
 — состояния двумерного вандерваальсова газа 231
- Фазовый переход конденсат — пар** 243
Фенилтрихлорсилан 99
Флуорен 179
Флюид 129
Фожазиты 207—208
- Химический потенциал** 132, 152, 161, 251, 276—278
 — зависимость от адсорбции 133
 — определение из изотермы адсорбции 144
 — стандартное изменение 153
- Хроматография**
 — аффинная 90, 342—344
 — биоспецифическая 342—344
 — газоадсорбционная 9—14, 47
 — газожидкостная 9
 — гель-проникающая, см. ситовая
 — гель-фильтрационная, см. ситовая
 — жидкостная 9, 249, 281 и сл.
 — — применение 262
 — — требования к адсорбентам 283—286
 — непарная 331
 — лигандообменная 330
 — и межмолекулярные взаимодействия 5—26
 — «бращеннофазовая» 307
 — ситовая 337—339, 343

Хроматография тонкослойная 10, 282
 Хроматон 83
 Хроматоскопия 184—204
 — азотсодержащих молекул 203
 — дифенилов 189—199
 — индана 187
 — кислородсодержащих молекул 202
 — тетралина 186
 Хромосорб-102 113

Целлюлоза 112

Цеолиты
 — деалюминирование 45
 — декатионирование 45
 — классификация 30
 — расчет константы Генри, для адсорбции алканов и цикланов 214, 216
 — для адсорбции одноатомных газов 211—214
 — для адсорбции полярных газов 218
 — строение 30, 36, 206
 — удерживание, воды 41
 — — инертных газов 33, 34, 214, 230
 — — углеводов 36, 40, 47, 215—216

Цимарин 263

Эйлера

— углы 162
 — функция 142
Элюэнт
 — влияние природы 281
 — влияние состава 297
Энергия
 — внутренняя 131, 142
 — — изменения при адсорбции 149, 155
 — свободная 131
 — — избыточная 142
 — — изменения при адсорбции 284, 316, 318
 — потенциальная, расчет для адсорбции на цеолитах 216
Энтропия, изменение при адсорбции 147
2,3-Эпоксипропилметакрилат 117
Этиленгликоль 118
Этиленметакрилат 117
Этиохоланолон 79
Эффективность адсорбционных колонн 283—286
 — влияние вязкости элюента 283
 — связь с селективностью 285
Эффекты адсорбционные в силовой хроматографии 337, 341

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
Часть I. Адсорбенты для молекулярной хроматографии и их модифицирование	5
Лекция 1. Качественная характеристика межмолекулярных взаимодействий в хроматографии. Углеродный адсорбент с однородной поверхностью	5
1.1 Химия поверхности твердых тел как одна из важнейших проблем естествознания и техники	5
1.2. Возможность изменения адсорбционных свойств поверхности путем ее химического модифицирования	7
1.3 Роль межмолекулярных взаимодействий молекул с адсорбентом и возможность их изучения с помощью хроматографии	8
1.4. Классификация молекул и адсорбентов по их способности к различным видам межмолекулярного взаимодействия	10
1.5. Просейший неспецифический адсорбент с одноатомной однородной поверхностью — графитированная термическая сажа	14
1.6. Высокая чувствительность термодинамических характеристик адсорбции (удерживания) на ГТС к геометрии молекул	18
1.7. Применение в хроматографии других углеродных адсорбентов — карбохромов и молекулярно-ситовых углей	26
Лекция 2. Ионные адсорбенты (непористые соли и цеолиты)	28
2.1 Кристаллические непористые ионные адсорбенты	28
2.2. Тонкопористые ионные кристаллы цеолитов типа А, X, Y	29
2.3 Особенности адсорбции цеолитами полярных и неполярных молекул	32
2.4. Влияние радиуса катионов на адсорбцию веществ, способных и неспособных к специфическим межмолекулярным взаимодействиям	36
2.5. Влияние на адсорбцию цеолитом степени обмена ионов натрия на двухзарядные катионы	38
2.6. Влияние содержания катионов в цеолитах типа X и Y на константы Генри, изотермы и теплоты адсорбции углеводов	39
2.7. Особенности адсорбции цеолитами воды	41
2.8 Влияние содержания катионов в цеолитах и температуры на составные адсорбированной воды	44
2.9 Декатионирование и деалюминирование цеолитов	45
2.10. Газовая хроматография на цеолитах	47
Лекция 3. Химия поверхности кремнезема и его адсорбционные свойства	47
3.1 Кристаллические модификации кремнезема. Кристаллический тонкопористый кремнезем — силикалит	47
3.2. Аморфные кремнеземы: аэросилы, силихромы, силикагели и пористые стекла	49
3.3. Гидроксильная поверхность кремнезема и определение общего содержания гидроксильных групп	52
3.4. Инфракрасный спектр поглощения кремнезема	55
3.5. Внутримолекулярная ассоциация силанольных групп	60
3.6. Изменение инфракрасного спектра поглощения кремнезема при его дейтерировании	60
3.7. Дегидроксильрование и регидроксильрование поверхности кремнезема	61

3.8. Параллельное спектроскопическое и термодинамическое исследование адсорбции пара воды на гидроксилированной поверхности кремнезема	66	7.5. Избыточные свободная энергия, энтропия, внутренняя энергия и теплоемкость адсорбционной системы	131
3.9. Спектроскопическое и термодинамическое исследование молекулярной адсорбции паров органических веществ на поверхности кремнезема	68	7.6. Условия равновесия и химический потенциал адсорбированного вещества	132
3.10. Влияние на адсорбционные свойства кремнезема электрооакцепторных примесей	71	7.7. Константа адсорбционного равновесия, константа Генри	133
Лекция 4. Адсорбционное модифицирование поверхности адсорбентов	74	7.8. Определение константы Генри и изотермы адсорбции газохроматографическим методом	134
4.1. Цели и возможности адсорбционного модифицирования поверхности адсорбента	75	7.9. Емкость, селективность, эффективность и разрешение хроматографической колонны	138
4.2. Адсорбционное модифицирование поверхности сажа монослоями молекул плоского строения, вытянутых макромолекул и смесей молекул с макромолекулами	78	7.10. Определение коэффициента активности адсорбированного вещества из изотермы адсорбции	141
4.3. Адсорбционное экранирование примесных активных центров на поверхности силикагеля	81	7.11. Фундаментальные уравнения Гиббса для поверхности	142
4.4. Модифицирование поверхности кремнезема веществами, образующими в объемной фазе жидкие кристаллы	82	7.12. Определение изотермы адсорбции поверхностного давления и уравнения состояния адсорбированного вещества	144
4.5. Модифицирование поверхности кремнезема органическими полимерами	84	Лекция 8. Изменения термодинамических функций при адсорбции газа на инертном адсорбенте	145
4.6. Отложение пироуглерода в порах кремнезема, получение и адсорбционные свойства карбокремнеземов	87	8.1. Интегральное и дифференциальное изменения свободной энергии при адсорбции однокомпонентного газа	145
Лекция 5. Химическое модифицирование поверхности кремнезема и его влияние на адсорбционные свойства	89	8.2. Дифференциальное изменение энтропии при адсорбции газа	147
5.1. Задачи конструирования поверхностных соединений на адсорбентах для хроматографии	89	8.3. Дифференциальное изменение внутренней энергии при адсорбции. Дифференциальная и изостерическая теплота адсорбции	149
5.2. Различные типы реакций химического модифицирования поверхности кремнезема	90	8.4. Дифференциальное изменение теплоемкости при адсорбции и теплоемкость адсорбированного вещества	152
5.3. Химическое модифицирование гексаметилдисилазаном, триметилхлорсиланом, диметилаллилхлорсиланом и его влияние на адсорбционные свойства кремнезема	92	8.5. Изменения термодинамических функций адсорбционной системы при предельно низких (нулевых) значениях адсорбции. Стандартное изменение химического потенциала адсорбата	154
5.4. Химическое модифицирование кремнезема алкил-, алкенил- и арилпроизводными моно-, ди- и трихлорсилана	97	8.6. Сопоставление экспериментальных методов определения термодинамических характеристик адсорбции при малом (нулевом) значении адсорбции	160
5.5. Модифицирование поверхности кремнезема прививкой органических групп, содержащих концевые реакционноспособные звенья	103	Лекция 9. Молекулярно-статистическая теория адсорбции при малом (нулевом) заполнении поверхности и межмолекулярные взаимодействия адсорбат — адсорбент. Решение прямой задачи; расчет констант Генри для адсорбции на графитированной саже молекул известной структуры	160
5.6. Химическое модифицирование поверхности макропористого кремнезема для иммобилизации ферментов	108	9.1. Молекулярно-статистические выражения константы Генри для адсорбции газа на инертном адсорбенте с однородной поверхностью	167
5.7. Исследования химии поверхности методами зондирующего воздействия и спектроскопии вторичной эмиссии	109	9.2. Потенциальная энергия межмолекулярного взаимодействия адсорбат — адсорбент	167
Лекция 6. Органические пористые адсорбенты	111	9.3. Нахождение полуэмпирических атом-атомных потенциалов $\Phi_{C(s,p^3)}$ и $\Phi_{C(s,p^2)}$... $\Phi_{C(s,p^1)}$, удовлетворяющих экспериментальным значениям констант Генри для адсорбции алканов	170
6.1. Получение органических пористых полимеров	111	9.4. Проверка возможности переноса атом-атомных потенциалов $\Phi_{C(s,p^3)}$... $\Phi_{C(s,p^2)}$ и $\Phi_{C(s,p^1)}$ на другие алканы и цикланы	172
6.2. Регулирование размеров пор пористых полимеров	119	9.5. Нахождение атом-атомного потенциала $\Phi_{C(s,p^2)}$... $\Phi_{C(s,p^1)}$ из адсорбции этилена и проверка возможности его переноса на другие алканы	175
6.3. Выбор оптимальной химии поверхности пористых полимеров	122	9.6. Нахождение атом-атомного потенциала $\Phi_{C(s,p^1)}$... $\Phi_{C(s,p^0)}$ из адсорбции ацетилена и проверка возможности его переноса на другие алканы	177
Часть II. Термодинамическая и молекулярно-статистическая теория адсорбции. Межмолекулярные взаимодействия при адсорбции. Хроматографический метод определения молекулярных параметров	126	9.7. Близость атом-атомного потенциала $\Phi_{C(s,p^0)}$... $\Phi_{C(s,p^1)}$ к потенциалу $\Phi_{C(s,p^2)}$... $\Phi_{C(s,p^3)}$ и проверка возможности его переноса на другие ароматические углеводороды	178
Лекция 7. Условия термодинамического равновесия системы газ — твердое тело и фундаментальные уравнения Гиббса для адсорбции	126	9.8. Расчеты и сопоставление с опытом K_1 для адсорбции на графитированной термической саже полиметил- и моно- <i>n</i> -алкилбензолов	179
7.1. Основное содержание второй части курса	126	9.9. Оценка изменений констант Генри для адсорбции на графитированной термической саже углеводородов при замещении атомов H на атомы D	180
7.2. Общие задачи, возможности и ограничения термодинамического исследования адсорбционных систем	127	9.10. Аддитивность термодинамических характеристик адсорбции на графитированной термической саже некоторых производных углеводородов	181
7.3. Инертные адсорбенты	128		
7.4. Трактровка Гиббса гетерогенных систем с поверхностями раздела: реальная система и система сравнения	129		

Лекция 10. Молекулярно-статистическая теория адсорбции при нулевом заполнении поверхности и полуэмпирическая теория межмолекулярных взаимодействий. Решенные обратные задачи: определение параметров структуры молекул из экспериментальных значений констант Генри	183	12.5. Модель двухмерного вандерваальсова газа и соответствующие этой модели уравнение изотермы адсорбции и зависимость теплоты адсорбции от заполнения поверхности	231
10.1. Хроматоскопия (хроматоструктурный анализ) — метод определения параметров структуры молекул из экспериментальных значений констант Генри с помощью молекулярно-статистической теории адсорбции и полуэмпирической теории межмолекулярных взаимодействий	184	Лекция 13. Модель ассоциации адсорбированных молекул, термодинамические характеристики адсорбции и двухмерные фазовые переходы	233
10.2. Хроматоскопия квазижестких молекул углеводородов	186	13.1. Уравнение состояния для модели двухмерного ассоциированного вандерваальсова газа на однородной поверхности инертного адсорбента	233
10.3. Хроматоскопическое определение параметров потенциальной функции внутреннего вращения жестких молекул	189	13.2. Зависимость степени ассоциации от заполнения поверхности и константы ассоциации	237
10.4. Хроматоскопия молекул, содержащих кислород, азот, галогены и другие атомы	201	13.3. Изотерма адсорбции двухмерного ассоциированного вандерваальсова газа	240
Лекция 11. Молекулярно-статистический расчет константы Генри для адсорбции цеолитами и силикалитом	205	13.4. Теплота адсорбции при образовании на поверхности двухмерного ассоциированного вандерваальсова газа	242
11.1. Особенности применения молекулярно-статистической теории к адсорбции молекул на ионных адсорбентах при малом (нулевом) заполнении	205	13.5. Теплоемкость двухмерного вандерваальсова ассоциированного газа	242
11.2. Выбор цеолитов как физически однородных кристаллических ионных адсорбентов	205	13.6. Двухмерный фазовый переход конденсат — пар и зависимость его критической температуры от ассоциации молекул адсорбата	243
11.3. Модели цеолитов типа А и типа X и Y, выбор повторяющихся объемов в их полостях	206	13.7. Определение бинадали для двухмерных ассоциированных состояний	244
11.4. Выбор силовых центров в решетке цеолита	207	Часть III. Адсорбция из растворов и молекулярная жидкостная хроматография	248
11.5. Модель распределения зарядов в цеолитах NaX, KX и NaY	209	Лекция 14. Влияние на адсорбцию из растворов химии поверхности адсорбента и межмолекулярных взаимодействий компонентов раствора с адсорбентом и друг с другом	248
11.6. Потенциалы межмолекулярного взаимодействия в атом-ионном приближении с учетом индукционного электростатического притяжения	209	14.1. Взаимное вытеснение молекул компонентов раствора с поверхности адсорбента	248
11.7. Молекулярно-статистическое выражение константы Генри для адсорбции цеолитами разных молекул	211	14.2. Определение гиббсовской адсорбции статическими методами	249
11.8. Введение в параметры атом-ионного потенциала эмпирической поправки на основе сопоставления теоретически рассчитанных и полученных из эксперимента значений константы Генри	212	14.3. Химический потенциал и коэффициент активности адсорбированного вещества, константа Генри	251
11.9. Расчет константы Генри для адсорбции цеолитами благородных газов	213	14.4. Влияние на изотерму гиббсовской адсорбции из бинарных растворов химии поверхности адсорбента и природы компонентов раствора	253
11.10. Расчет константы Генри для адсорбции цеолитом алканов и цикланов	214	14.5. Адсорбция из трехкомпонентных растворов	258
11.11. Расчет потенциальной энергии межмолекулярного взаимодействия с цеолитом неорганических полярных молекул	216	14.6. Адсорбция из растворов ограниченно растворимых жидких компонентов, капиллярное расслаивание в порах адсорбентов, влияние температуры	261
11.12. Расчет константы Генри для адсорбции цеолитом NaX неорганических полярных газов	218	14.7. Определение константы Генри и изотермы адсорбции прямым применением метода жидкостной хроматографии	262
11.13. Расчет константы Генри для адсорбции цеолитом NaX этилена и бензола	219	Лекция 15. Адсорбция из растворов и модель двухмерного поверхностного раствора постоянной толщины	265
11.14. Хроматоскопическая оценка квадрупольного момента молекулы циклопропана	220	15.1. Разные способы представления избыточной адсорбции и их связь с гиббсовской адсорбцией	265
11.15. Молекулярно-статистический расчет термодинамических характеристик адсорбции силикалитом	221	15.2. Модель бинарного адсорбированного раствора как мономолекулярного слоя постоянной толщины или как адсорбированного раствора постоянного объема	268
Лекция 12. Малые и средние заполнения поверхности и межмолекулярные взаимодействия адсорбат — адсорбат	222	15.3. Определение из избыточной адсорбции полного содержания и мольной доли компонента в поверхностном бинарном мономолекулярном растворе	269
12.1. Проявление межмолекулярных взаимодействий адсорбат — адсорбат на однородной поверхности неспецифического адсорбента при адсорбции молекул разной природы	222	15.4. Коэффициент распределения компонентов между двухмерным и трехмерным бинарными растворами	270
12.2. Уравнение двухмерного состояния в форме вириального разложения и молекулярно-статистическое выражение второго вириального коэффициента	225	15.5. Выражение для изотерм полной поверхностной концентрации и гиббсовской адсорбции через коэффициент распределения и коэффициент вытеснения	271
12.3. Уравнение изотермы адсорбции в форме вириального разложения	226	15.6. Выражение коэффициента распределения через избыточную адсорбцию	274
12.4. Применение уравнений с вириальными коэффициентами для описания экспериментальных изотерм и теплот адсорбции	227	15.7. Положение максимума изотермы гиббсовской адсорбции	275

15.8. Константа адсорбционного равновесия и коэффициенты активности для модели двухмерного бинарного раствора	276
Лекция 16. Жидкостная хроматография на полярных адсорбентах из неполярного и полярного элюента	281
16.1. Развитие жидкостной хроматографии и возможность ее использования для исследования межмолекулярных взаимодействий в системе дозируемое вещество — элюент — адсорбент	281
16.2. Емкость, селективность, эффективность и разрешение колонны в жидкостной хроматографии; влияние размеров пор и зерен адсорбента	283
16.3. Хроматография слабополярных веществ на полярном адсорбенте из неполярного элюента; полиметил- и моноалкилароматические углеводороды на силикагеле при элюировании <i>n</i> -алканом	286
16.4. Хроматография сильнополярных веществ на полярном адсорбенте из неполярного и слабополярного элюента; влияние внутримолекулярной водородной связи, экранирования полярных заместителей неполярными и удлинения алкильной цепи	292
16.5. Влияние увлажнения органического элюента на хроматографию на полярном адсорбенте	297
16.6. Хроматография на полярном адсорбенте из водного элюента	299
16.7. Динамическое адсорбционное модифицирование силикагеля динамиче-скими в жидкостной хроматографии углеводов из водного элюента	301
16.8. Хроматография на пористых полимерах с полярными группами из неполярного элюента	306
Лекция 17. Жидкостная хроматография на карбосиликагелях и силикагелях с адсорбционно и химически модифицированной поверхностью из полярных элюентов	306
17.1. Особенности жидкостной хроматографии на неспецифических адсорбентах из полярного элюента	307
17.2. Хроматография на адсорбентах, модифицированных отложением пироуглерода или слоя нерастворимого в элюенте органического вещества	308
17.3. Хроматография полиметил- и изомерных моноалкилароматических углеводородов на силикагелях с привитыми алкильными группами	311
17.4. Удерживание сильнополярных веществ на неполярном адсорбенте из полярного элюента	315
17.5. Жидкостная хроматография на адсорбентах с привитыми электронодонорными и электроноакцепторными группами	327
17.6. Лигандообменная жидкостная хроматография, разделение оптических изомеров на хиральных адсорбентах	330
17.7. Использование межионных взаимодействий ионных пар	331
17.8. Возможность использования молекулярной жидкостной хроматографии для решения хроматоскопических задач	331
Лекция 18. Влияние химии поверхности и пористости адсорбента и природы растворителя на адсорбцию и хроматографию полимеров	332
18.1. Влияние на адсорбцию полимеров химии поверхности адсорбента и природы растворителя	333
18.2. Влияние на адсорбцию полимеров размеров пор адсорбента	336
18.3. Адсорбция из растворов и адсорбционная хроматография олигомеров	337
18.4. Адсорбционная и ситовая хроматография полимеров	337
18.5. Адсорбция и хроматография белков и вирусов	340
Литература	345
Предметный указатель	350