

Сильвия РАНГ, Айме МЕЙСТЕР, О. ЭЙЗЕН

ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИИ ЦИКЛИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ НА ГРАФИТИРОВАННОЙ ТЕРМИЧЕСКОЙ САЖЕ ГАЗОХРОМАТО- ГРАФИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

В настоящей работе, которая является продолжением [1-7], приводятся индексы удерживания (I) и дифференциальные теплоты адсорбции (Q_1) на графитированной термической саже для монозамещенных алкилциклопентанов, -пентенов, -гексанов и -гексенов C_6-C_{11} и рассматривается зависимость указанных величин от числа атомов углерода в молекуле и от структуры и положения заместителя.

В качестве адсорбента использовалась графитированная термическая сажа Т-168 (3000°С) с удельной поверхностью 6 м²/г, которая была введена (11,7 г) в колонку из нержавеющей стали (длина 2,5 м, внутренний диаметр 3,3 мм) в виде шариков размером 0,25—0,5 мм без связующего.

Работа проводилась на хроматографе «Хром-3» с детектором по теплопроводности. Скорость газа-носителя (гелия) была 15—35 мл/мин. Измерения проводились в диапазоне температур 100—275° через 25-градусные интервалы.

При составлении смесей с n -алканами индивидуальные соединения были взяты в количествах, обеспечивающих равные высоты пиков компонентов на хроматограмме. Пробы вводились в колонку в виде жидкости в количестве 0,08—0,35 мкл 1 мкл шприцем Гамильтона. Контрольные опыты показали, что указанные количества пробы не оказали заметного влияния на время удерживания и позволили работать на линейном участке изотермы адсорбции, что подтвердилось симметричностью пиков.

I рассчитывались аналогично [2, 8-10]. В табл. 1 приведены значения I при средней для каждого соединения температуре колонки (t). Приводятся средние значения I 5-6 определений. Средняя квадратичная ошибка определения I составляет в среднем $\pm 0,4$ единицы.

Q_1 (табл. 1) были рассчитаны аналогично [4, 5]. Необходимые исходные данные для расчета — объемы удерживания (V_{s1}), дифференциальные теплоты адсорбции (Q_1) n -алканов C_5-C_{10} и значения константы b — приведены в табл. 2.

Чистота индивидуальных алкилциклоалканов и -алкенов, полученных в Институте химии АН ЭССР [11], составляла 95—99,5%.

Обсуждение результатов

Из данных табл. 1 видно, что монозамещенные алкилциклопентаны, -пентены, -гексаны и -гексены C_6-C_{11} с n атомами углерода элюируются между n -алканами, содержащими $n-1$ и n атомов углерода в молекуле, т. е. как правило, удерживаются слабее соответствующих n -алканов. Известно, что n -алканы сильно удерживаются на графитированной саже, так как все звенья их молекул могут непосредственно соприкасаться с базисной гранью графита.

Таблица 1
Индексы удерживания (I) и теплоты адсорбции (Q_1) на графитированной термической саже для моносамещенных алкилциклоалканов и -алкенов C_6-C_{11}

Соединение	Температура колонки (t), °C	I	Изменения I при изменении t на 10 и на 25°			Константы уравнения $I(T) = A + \frac{B}{T+C}$				Q_1 , ккал/моль
			σ_{10}	σ_{25}	A	B	C			
								4	5	
Метилциклопентан	125	$522,15 \pm 0,23$	0,87	2,17	510,47	-1624,83	-537,10	9,49*		
Этилциклопентан	150	$625,66 \pm 0,20$	0,66	1,66	623,27	-1116,22	-471,68	10,8		
<i>n</i> -Пропилциклопентан	175	$730,96 \pm 0,31$	-0,43	-1,08	716,46	4893,75	-110,50	12,32		
<i>n</i> -Бутилциклопентан	200	$833,76 \pm 0,31$	0,62	1,54	839,93	-652,79	-367,18	13,95		
<i>n</i> -Пентилциклопентан	225	$936,45 \pm 0,46$	0,45	1,12	933,55	-212,00	-571,05	15,43		
<i>n</i> -Гексилциклопентан	250	$1037,96 \pm 0,25$	0,32	0,80	1036,66	-67,91	-575,27	16,9		
Циклогексан	125	500						8,9*		
Метилциклогексан	125	$614,28 \pm 0,01$	1,09	2,73	622,29	-648,23	-317,08	10,73		
Этилциклогексан	175	$710,98 \pm 0,52$	1,26	3,15	661,57	-1945,25	-841,75	12,37		
<i>n</i> -Пропилциклогексан	200	$821,54 \pm 0,31$	1,20	3,00	825,05	-152,99	-429,39	13,88		
Изопропилциклогексан	175	$785,98 \pm 0,40$	1,56	3,91	797,18	-890,08	-368,53	13,65		
<i>n</i> -Бутилциклогексан	225	$921,31 \pm 0,41$	0,89	2,23	917,95	-168,49	-548,11	15,46		
Изобутилциклогексан	225	$877,55 \pm 0,43$	1,53	3,82	837,83	-10406,23	-759,99	14,93		
Втор. бутилциклогексан	225	$880,24 \pm 0,73$	1,02	2,55	873,26	-534,02	-574,50	14,69		
<i>n</i> -Гексилциклогексан	275	$1130,86 \pm 0,64$	0,63	1,56	1133,75	-165,06	-490,88	18,43		
1-Метил-1-циклопентен	125	$558,56 \pm 0,42$	-0,75	-2,18	570,04	1798,62	-554,67	9,41		
3-Метил-1-циклопентен	125	$519,25 \pm 0,36$	0,61	1,51	533,90	-3579,67	-153,65	9,21		
1-Этил-1-циклопентен	150	$633,63 \pm 0,38$	-0,19	-0,47	640,04	2174,89	-762,29	10,81		
3-Этил-1-циклопентен	150	$621,42 \pm 0,25$	0,27	0,67	617,90	-475,20	-558,00	10,57		
1- <i>n</i> -Пропил-1-циклопентен	175	$730,57 \pm 0,33$	-0,35	-0,87	725,99	621,39	-312,06	11,84		
3- <i>n</i> -Пропил-1-циклопентен	175	$722,47 \pm 0,28$	0,50	1,25	716,47	-750,00	-573,00	11,29		
1-Изопропил-1-циклопентен	175	$682,49 \pm 0,55$	0,80	2,00	679,13	-180,24	-501,61	11,85		
3-Изопропил-1-циклопентен	175	$706,09 \pm 0,42$	0,39	0,96	704,70	-67,66	-496,74	11,97		
1- <i>n</i> -Бутил-1-циклопентен	200	$822,66 \pm 0,28$	-0,13	-0,31	825,46	630,00	-698,00	13,51		
3- <i>n</i> -Бутил-1-циклопентен	200	$825,04 \pm 0,18$	0,53	1,33	805,48	-7226,35	-842,44	13,76		
1-Изобутил-1-циклопентен	200	$787,88 \pm 0,53$	1,30	3,25	745,88	-13650,0	-798,00	13,62		
1- <i>n</i> -Пентил-1-циклопентен	225	$924,21 \pm 0,53$	-0,19	-0,48	924,51	-5,48	-479,54	14,90		
3- <i>n</i> -Пентил-1-циклопентен	225	$925,48 \pm 0,21$	0,88	2,20	911,59	-2247,02	-659,76	15,41		

1	2	3	4	5	6	7	8	9
1-Изопентил-1-циклопентен	225	892,99 ± 0,90	0,71	1,78	887,89	-405,18	-577,46	14,67
1-н-Гексил-1-циклопентен	250	1022,15 ± 0,70	0,12	0,29	1022,47	-13,52	-480,35	16,56
3-н-Гексил-1-циклопентен	250	1021,96 ± 0,33	0,57	1,43	1021,27	-813,46	-644,61	16,67
Циклогексен	125	532,28 ± 0,69	0,24	1,09	531,51	-35,43	-444,09	9,81*
1-Метил-1-циклогексен	150	633,96 ± 0,43	-0,03	-0,08	633,64	-1,99	-429,16	10,70
3-Метил-1-циклогексен	150	611,94 ± 0,25	0,81	2,02	627,77	-3142,83	-224,47	10,58
4-Метил-1-циклогексен	150	634,64 ± 0,49	0,20	0,50	639,59	-1237,50	-173,00	10,77
1-Этил-1-циклогексен	175	716,66 ± 0,14	0,75	1,88	722,15	-442,29	-367,44	12,29
3-Этил-1-циклогексен	175	717,32 ± 0,40	0,90	2,24	709,25	-779,18	-544,55	12,30
4-Этил-1-циклогексен	175	730,09 ± 0,24	0,44	1,09	728,58	-72,31	-495,81	12,49
1-н-Пропил-1-циклогексен	225	807,64 ± 0,55	0,59	1,48	830,76	-9035,12	-107,21	13,58
3-н-Пропил-1-циклогексен	225	822,71 ± 0,23	0,54	1,36	828,17	-580,12	-391,75	13,76
4-н-Пропил-1-циклогексен	225	835,68 ± 0,25	0,78	1,96	771,71	-52242,30	-1314,67	14,03
1-Изопропил-1-циклогексен	200	749,41 ± 0,14	0,84	2,09	752,47	-150,81	-423,71	12,41
3-Изопропил-1-циклогексен	200	791,88 ± 0,31	0,83	2,08	795,20	-172,18	-421,13	12,86
1-Аллил-1-циклогексен	175	770,89 ± 0,05	1,25	3,13	777,26	-389,30	-386,87	13,04
3-Аллил-1-циклогексен	200	798,69 ± 0,79	0,56	1,39	734,32	-74561,78	-1631,33	13,20
1-н-Бутил-1-циклогексен	225	899,64 ± 0,05	1,14	2,86	871,72	-6883,55	-744,55	15,20
3-н-Бутил-1-циклогексен	225	925,16 ± 0,23	1,22	3,04	827,65	-78136,61	-1299,32	15,56
4-н-Бутил-1-циклогексен	225	934,86 ± 0,11	0,60	1,50	930,06	-418,68	-585,21	15,63
1-Изобутил-1-циклогексен	225	875,05 ± 0,34	1,41	3,53	887,95	-1259,62	-400,35	14,96
3-Изобутил-1-циклогексен	225	887,68 ± 0,15	1,20	2,99	899,58	-1481,55	-373,50	15,12
1-втор. Бутил-1-циклогексен	225	830,74 ± 0,18	0,02	0,04	832,77	-1,12	-497,45	14,59
3-втор. Бутил-1-циклогексен	225	879,59 ± 0,69	1,27	3,18	890,49	-1007,64	-405,56	14,77
1-н-Пентил-1-циклогексен	250	1009,87 ± 0,28	-0,61	-1,53	1006,09	-33,55	-531,87	16,78
3-н-Пентил-1-циклогексен	250	1026,66 ± 0,14	0,78	1,94	1035,67	-1092,49	-401,75	16,84

* Литературные данные для метилциклопентана $8,24 \pm 0,08$ ккал/моль [12]; для циклогексана $7,59 \pm 0,07$ ккал/моль [12], $8,2$ ккал/моль [13], $8,3$ ккал/моль [14]; для циклогексена $8,71 \pm 0,08$ ккал/моль [12].

Таблица 2

Значения V_{s1} , b и Q_1 для n -алканов C_5-C_{10} на графитированной термической саже при малых заполнениях поверхности

n -Алканы	V_{s1} , (ml/ml^2) при температуре, °C										Q_1 , ккал/моль	
	100	125	150	175	200	225	250	275	Наши данные	Литературные данные		
n -Пентан	0,736	0,398							8,9	$8,67 \pm 0,13$ [10] 8,9 [13] 8,6 [15]		
n -Гексан	3,030	1,435	0,625	0,375					10,3	10,1 [13] 10,6 [15]		
n -Гептан		5,115	2,063	1,036	0,57				11,6	$9,97 \pm 0,05$ [12] 12,0 [15]		
n -Октан			6,650	2,880	1,47	0,78	0,42	0,273	13,2	13,4 [15]		
n -Нонан					3,74	1,83	0,95	0,565	14,6	14,8 [15]		
n -Декал						4,30	2,05	1,170	16,2			
b	0,6145	0,5519	0,4935	0,4427	0,4085	0,3707	0,3443	0,3160				

При адсорбции же неплоских молекул названных выше монозамещенных цикланов и цикленов часть звеньев молекулы удалена от поверхности, в результате чего снижается суммарная энергия взаимодействия их с графитированной сажей и они удерживаются слабее *n*-алканов с тем же числом атомов углерода в молекуле. Эти результаты согласуются с литературными данными, по которым удерживаемые объемы и теплоты адсорбции циклопентана, циклогексана и циклогексена меньше соответствующих величин для *n*-пентана и *n*-гексана [12, 15, 16].

При равном числе атомов углерода в молекуле *n*-алкилциклопентаны удерживаются сильнее, чем *n*-алкилциклогексаны и их *I* выше на 10—20 единиц. Более сильное удерживание углеводородов с пятичленным циклом наблюдается и при сравнении *I* для изомерных алкилциклогексенов и алкилциклопентенов (в частности 1-изомеров) с равным *n* и одинаковым положением боковой цепи у цикла. Следовательно, звенья молекул алкилциклогексанов и алкилциклогексенов оказываются более удаленными от базисной грани графита по сравнению с соответствующими изомерными им алкилциклопентанами и -циклопентенами.

Для соединений с разветвленной боковой цепью наблюдается значительное уменьшение *I* (на 30—40 единиц) и Q_1 (в среднем на 0,2—0,5 ккал/моль) по сравнению с соответствующими углеводородами с *n*-алкильной группой у цикла. Аналогичное резкое уменьшение величин удерживаемых объемов и теплот адсорбции, связанное с уменьшением числа контактирующих звеньев адсорбированной молекулы с поверхностью графита, обнаружено при переходе от *n*-алканов к изоалканам и в других группах соединений при разветвлении углеродной цепи [12, 15, 16]. Втор. бутилциклогексены имеют более низкие *I*, чем изобутилциклогексены.

Суммарная энергия взаимодействия алкилциклопентенов и алкилциклогексенов с графитированной сажей в значительной степени зависит от положения боковой группы.

В гомологическом ряду монозамещенных *n*-алкилциклогексенов ($\geq C_8$) при равном числе атомов углерода в молекуле изомеры элюируются в следующем порядке: 1-, 3- и 4-*n*-алкил-1-циклогексены. По мере удаления боковой цепи от кратной связи циклогексенового цикла — из положения 1 в положение 3 и из последнего далее в положение 4 — *I* увеличиваются в среднем на 10—15 единиц в каждой ступени, а Q_1 — в среднем на 0,2 ккал/моль.

Закономерность увеличения *I* и Q_1 с удалением боковой алкильной группы от двойной связи цикла наблюдается и для более высококипящих ($>C_8$) *n*-алкилциклопентенов. Значения Q_1 для 3-*n*-алкил-1-циклопентенов ($>C_7$), как правило, превышают соответствующие величины для 1-*n*-алкил-1-циклопентенов в среднем на 0,1—0,5 ккал/моль.

Следовательно, как в группе пятичленных, так и шестичленных циклических углеводородов при равном числе атомов углерода в молекуле ($>C_8$) *I* и Q_1 увеличиваются в ряду: 1-изомер < 3-изомер \approx соответствующий циклоалкан < 4-изомер. Например, углеводороды с бутильной группой у пятичленного цикла элюируются в порядке: 1-*n*-бутил-, 3-*n*-бутил-1-циклопентены и *n*-бутилциклопентан, а соединения с бутильной группой у шестичленного цикла: 1-*n*-бутил-1-циклогексен, *n*-бутилциклогексан, 3-*n*-бутил-1-циклогексен (последние два соединения имеют весьма близкие значения *I*) и 4-*n*-бутил-1-циклогексен. Для первых членов гомологических рядов с пятичленным циклом (с метильной и этильной группами у цикла) характерным является следующий порядок элюирования: 3-изомер < соответствующий циклопентан < 1-изомер. Метилциклогексан и метилциклогексены элюируются в том же ряду:

3-метил-1-циклогексен, метилциклогексан, 1- и 4-метил-1-циклогексены. Однако Q_1 для всех этих изомеров весьма близки и различия их обычно находятся в пределах ошибки определения.

Соответственно пространственной конфигурации молекулы 1-*n*-алкил-1-циклопентены и -гексены, по-видимому, располагаются по отношению к поверхности адсорбента энергетически менее выгодно, звенья их молекул остаются более удаленными от базисной грани графита по сравнению с соответствующими 3- и 4-изомерами. По мере удаления боковой цепи от кратной связи цикла число контактирующих центров молекул с поверхностью адсорбента, по-видимому, постепенно увеличивается. В результате этого 1-изомеры удерживаются слабее 3-изомеров, которые в свою очередь удерживаются слабее 4-изомеров.

По значениям индексов удерживания и теплот адсорбции аллилциклогексены располагаются между изопропил- и *n*-пропилциклогексенами. Их индексы удерживания ниже на 20—30 единиц, а теплоты адсорбции — на 0,6 ккал/моль по сравнению с соответствующими *n*-пропилциклогексенами.

Линейные зависимости индексов удерживания (I^{200}) от числа атомов углерода (n) в молекуле при температуре 200° позволяют предсказать индексы удерживания для более высококипящих членов данного гомологического ряда. Общее уравнение этих кривых

$$I^{200} = a + bn.$$

Значения констант a и b , рассчитанные методом наименьших квадратов, приведены в табл. 3. Константа b , характеризующая увеличение индекса удерживания при прибавлении к молекуле группы CH_2 , составляет 85—103 единицы. Значения константы a колеблются от +1,1 до -140,2.

Таблица 3

Значения констант уравнений $I^{200} = a + bn$ и $Q_1 = Q_{0,1} + nQ_{1\text{CH}_2}$ для алкилциклоалканов и -алкенов $\text{C}_6 - \text{C}_{11}$

Гомологический ряд	a	b	$Q_{0,1}$	$Q_{1\text{CH}_2}$
<i>n</i> -Алканы			1,32	1,48
<i>n</i> -Алкилциклопентаны	-92,7	102,9	0,39	1,50
<i>n</i> -Алкилциклогексаны	-107,7	102,9	-2,47	1,85
Изоалкилциклогексаны	-19,9	85,4	2,13	1,28
1- <i>n</i> -Алкил-1-циклопентены	-53,7	97,7	0,77	1,42
3- <i>n</i> -Алкил-1-циклопентены	-74,2	99,8	0,04	1,52
1-Изоалкил-1-циклопентены	-140,2	103,2	0,69	1,41
1- <i>n</i> -Алкил-1-циклогексены	+1,1	89,5	0,15	1,51
3- <i>n</i> -Алкил-1-циклогексены	-88,1	101,0	-0,39	1,58
4- <i>n</i> -Алкил-1-циклогексены	-76,1	101,0	-0,47	1,61

Повышение температуры колонки на 10° вызывает увеличение I в среднем на 0,41 единицы для *n*-алкилциклопентанов, 1,01 единицы для *n*-алкилциклогексанов, 0,56 единицы для 3-*n*-алкил-1-циклопентенов, 0,37 единицы для 1-*n*-алкил-1-циклогексенов, 0,85 единицы для 3-*n*-алкил-1-циклогексенов и 0,50 единицы для 4-*n*-алкил-1-циклогексенов, а в ряду 1-метил- до 1-*n*-пентил-1-циклопентенов — понижение I в среднем на 0,32 единицы (табл. 1).

Линейная зависимость I от температуры колонки выражается уравнением, аналогичным для колонок со стационарными жидкими фазами [17]:

$$I(T) = A + \frac{B}{T+C},$$

где T — абсолютная температура, A, B, C — константы.

Для расчета констант A, B и C необходимы индексы удерживания при трех разных температурах колонки. В табл. 1 приведены значения констант A, B и C для алкилциклоалканов и алкилциклоалкенов C_6-C_{11} , рассчитанные на основе индексов удерживания данной работы. С помощью приведенного уравнения можно найти индексы удерживания для разных температур.

Дифференциальные теплоты адсорбции, приведенные в табл. 1, вычислены по индексам удерживания. Зависимость теплот адсорбции алкилциклоалканов и алкилциклоалкенов при одинаковом положении боковой цепи от числа атомов углерода (n) в молекуле является линейной. В табл. 3 приведены константы уравнения $Q_1 = Q_{0,1} + n Q_{1CH_2}$. Теплоты адсорбции исследованных углеводов (Q_1) могут быть рассчитаны из значений теплот адсорбции соответствующих n -алканов ($Q_{1n-алкан}$) по следующим уравнениям:

$$n\text{-алкилциклопентаны: } Q_1 = Q_{1n-алкан} - 0,93 + 0,02n,$$

$$n\text{-алкилциклогексаны: } Q_1 = Q_{1n-алкан} - 3,79 + 0,37n,$$

$$\text{изоалкилциклогексаны: } Q_1 = Q_{1n-алкан} + 0,81 - 0,20n,$$

$$1\text{-}n\text{-алкил-1-циклопентены: } Q_1 = Q_{1n-алкан} - 0,55 - 0,06n,$$

$$3\text{-}n\text{-алкил-1-циклопентены: } Q_1 = Q_{1n-алкан} - 1,28 + 0,04n,$$

$$1\text{-изоалкил-1-циклопентены: } Q_1 = Q_{1n-алкан} - 0,63 - 0,07n,$$

$$1\text{-}n\text{-алкил-1-циклогексены: } Q_1 = Q_{1n-алкан} - 1,17 + 0,03n,$$

$$3\text{-}n\text{-алкил-1-циклогексены: } Q_1 = Q_{1n-алкан} - 1,71 + 0,10n,$$

$$4\text{-}n\text{-алкил-1-циклогексены: } Q_1 = Q_{1n-алкан} - 1,79 + 0,13n.$$

Выводы

1. Определены индексы удерживания и дифференциальные теплоты адсорбции алкилциклопентанов, -пентенов, -гексанов и -гексенов C_6-C_{11} на графитированной термической саже при температурах $100-275^\circ$ и рассмотрены закономерности их изменения в зависимости от числа атомов углерода в молекуле, а также структуры и положения боковой цепи.

2. Приведены уравнения для вычисления индексов удерживания при 200° и других температурах. Найдено, что при повышении температуры колонки индексы удерживания указанных циклических углеводов, кроме 1- n -алкил-1-циклопентенов, увеличиваются.

3. Теплоты адсорбции увеличиваются линейно с увеличением числа атомов углерода в молекуле в данном гомологическом ряду. Приведены уравнения этих зависимостей. При равном числе атомов углерода в молекуле ($>C_8$) индексы удерживания и теплоты адсорбции увеличиваются в ряду: 1-изомер $<$ 3-изомер \approx соответствующий циклоалкан $<$ 4-изомер. Разница в значениях теплот адсорбции позиционных изомеров составляет в среднем $0,1-0,3$ ккал/моль. Разветвление заместителя резко понижает значение теплот адсорбции. Эти особенности объясняются в основном различиями в пространственном строении молекул. Представлены уравнения для расчета теплот адсорбции исследованных углеводов по значениям теплот адсорбции соответствующих n -алканов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ранг С., Пильт А., Эйзен О., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., **19**, 211 (1970).
2. Пильт А., Ранг С., Эйзен О., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., **21**, 30 (1972).
3. Пильт А., Ранг С., Эйзен О., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., **21**, 108 (1972).
4. Пильт А., Ранг С., Эйзен О., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., **21**, 318 (1972).
5. Пильт А., Ранг С., Эйзен О., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., **21**, 271 (1972).
6. Eisen O. G., Kiselev A. V., Pilt A. E., Rang S. A., Shcherbakova K. D., *Chromatographia*, **4**, 448 (1971).
7. Rang S. A., Eisen O. G., Kiselev A. V., Meister A. E., Shcherbakova K. D., *Chromatographia*, **8** (1975).
8. Kováts E., *Helv. Chim. Acta*, **41**, 1915 (1958).
9. Versino V., Geiss F., *Chromatographia*, **3**, No 11 (1970).
10. Гольберт К. А., Вигдергауз М. С., Курс газовой хроматографии, М., 1967, с. 46.
11. Рауде Х., Эйзен О., Сакс Т., Талвари А., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., **21**, 224 (1972).
12. Kalashnikova E. V., Kiselev A. V., Petrova R. S., Shcherbakova K. D., *Chromatographia*, **4**, 495 (1971).
13. Elkington P. A., Curthoys G., *J. Phys. Chem.*, **73**, 2321 (1969).
14. Киселев А. В., Кузнецов А. В., Филатова И. Ю., Щербакова К. Д., *ЖФХ*, **44**, 1272 (1970).
15. Киселев А. В., Щербакова К. Д., Яшин Я. И., *Ж. струк. химии*, **10**, 951 (1969).
16. Калашникова Е. В., Автореф. дисс. канд. хим. н., М., 1973.
17. Takács J., Rockenbauer M., Olácsi L., *J. Chromatogr.*, **42**, 19 (1969).

*Институт химии
Академии наук Эстонской ССР*

Поступила в редакцию
9/X 1973

Silvia RANG, Aime MEISTER, O. EISEN

**TSÜKLILISTE SÜSIVESINIKE ADSORPTSIOONI GAASIKROMATOGRAAFILINE
UURIMINE TERMISELTE GRAFIIDITUD TAHMAL**

Määrati monoasendatud tsüklopentaanide, tsüklopenteenide, tsükloheksaanide ja tsüklohekseneide C₆—C₁₁ retentsiooniindeksid ja diferentsiaalsed adsorptsioonisoojused termiliselt grafiiditud tahmal väikese pinnakattumisastme korral. Retentsiooniindeksite sõltuvus süsinikuaatomite arvust molekulis ja kolonni temperatuurist esitatakse võrranditena. Ilmneb, et retentsiooniindeksid suurenevad kolonni temperatuuri tõustes. Diferentsiaalsed adsorptsioonisoojused suurenevad süsinikuaatomite arvu suurenedes linearselt. Esitatakse vastavate sirgjooneliste sõltuvuste võrrandid.

Võrdse süsinikuaatomite arvu puhul molekulis kasvavad tsüklaanide ja isomeerete tsükleeniide (>C₈) retentsiooniindeksid ja adsorptsioonisoojused järgmiselt: 1-isomeer < 3-isomeer ≈ vastav tsükloalkaan < 4-isomeer. Tsükleeniide (>C₈) asendi isomeeride adsorptsioonisoojuste erinevus on keskmiselt 0,1—0,3 kcal/mooli. Külghela alküülrühma hargnemine vähendab märgatavalt retentsiooniindeksite ja adsorptsioonisoojuste väärtust. Need seaduspärasused seletuvad molekulide ruumilise struktuuri iseärasustega.

Silvia RANG, Aime MEISTER, O. EISEN

**GAS CHROMATOGRAPHIC INVESTIGATION OF ADSORPTION OF CYCLIC
HYDROCARBONS ON GRAPHITIZED THERMAL CARBON BLACK**

The retention indices and differential heats of adsorption at low surface coverages of graphitized thermal carbon black for mono-substituted cyclopentanes, cyclopentenes, cyclohexanes and cyclohexenes C₆—C₁₁ have been determined. The dependences of retention indices on the number of carbon atoms in the molecule and on the column temperature are given in the equation form. Generally, the retention indices increase when the column temperature rises.

The differential heats of adsorption increase linearly along with the increasing of the number of carbon atoms in the molecule for homologous series. The constants of equations for these straight lines are calculated.

At equal number of the carbon atoms in the molecule ($>C_8$), the retention indices and heats of adsorption increase in the following order: 1-isomer $<$ 3-isomer \approx corresponding cycloalkane with the identical side chain $<$ 4-isomer. Differences in the isosteric heats of adsorption of positional isomers of cyclenes ($>C_8$) have been found to be on an average 0.1–0.3 kcal per mole. Branching in a side chain alkyl group results in considerably lower values of retention indices and heats of adsorption. All these regularities are explained by the steric differences in the molecular structure of cyclenes, mainly.