

Айме МЕЙСТЕР, Сильвия РАНГ, О. ЭЙЗЕН

## ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИИ *n*-АЛКЕНОВ И *n*-АЛКИНОВ НА ГРАФИТИРОВАННОЙ ТЕРМИЧЕСКОЙ САЖЕ

В настоящей статье рассматриваются корреляции между некоторыми молекулярными параметрами и термодинамическими характеристиками адсорбции *n*-алканов, *n*-алкенов и *n*-алкинов  $C_6$ — $C_{10}$  на графитированной термической саже. Работа является продолжением цикла исследований [1–7], проводимых с целью изучения применения газо-адсорбционной хроматографии для исследования структуры и межмолекулярных взаимодействий при адсорбции.

При обработке экспериментальных данных были использованы следующие зависимости [8, 9]:

$$\lg K_1 = B + A \frac{1}{T} = \frac{\overline{\Delta S}_1^* + R}{2,303R} - \frac{\overline{\Delta U}_1}{2,303R} \frac{1}{T}, \quad (1)$$

$$-\overline{\Delta U}_1 = A \cdot 2,303R, \quad (2)$$

$$-\overline{\Delta U}_1 = \overline{\Delta U}_{1n} + \frac{4,6 \cdot 10^{-5} T_1 T_2}{T_2 - T_1} [b_{T_1} \Delta I + \Delta b (I_{T_1} - 100n)], \quad (3)$$

$$\overline{\Delta S}_1^* = 2,303R \cdot B - R, \quad (4)$$

$$q_{st,1} = RT^2 d \ln (K_1/T) dT = -\overline{\Delta U}_1 + RT, \quad (5)$$

где  $K_1$  — константа Генри, *мкм*, равная удерживаемому объему, отнесенному к единице поверхности адсорбента для нулевой дозы адсорбата,  $V_{s,1}$  [2, 7];

$A, B$  — константы, рассчитанные методом наименьших квадратов по величинам  $K_1$  на ЭВМ;

$R$  — универсальная газовая постоянная ( $R = 8,3147$  Дж/моль · град);

$T$  — температура в К ( $273,15 +$  температура колонки, °С);

$\overline{\Delta S}_1^*$  — стандартное дифференциальное молярное изменение энтропии, Дж/моль · град;

$\overline{\Delta U}_1$  — дифференциальное молярное изменение внутренней энергии адсорбата, кДж/моль;

$\overline{\Delta U}_{1n}$  — дифференциальное молярное изменение внутренней энергии *n*-алкана с *n* атомами углерода, кДж/моль;

$I$  — индекс удерживания [3];

$b$  — наклон прямой линейной зависимости  $\lg K_1 - n$  для *n*-алканов [6];

Таблица 1

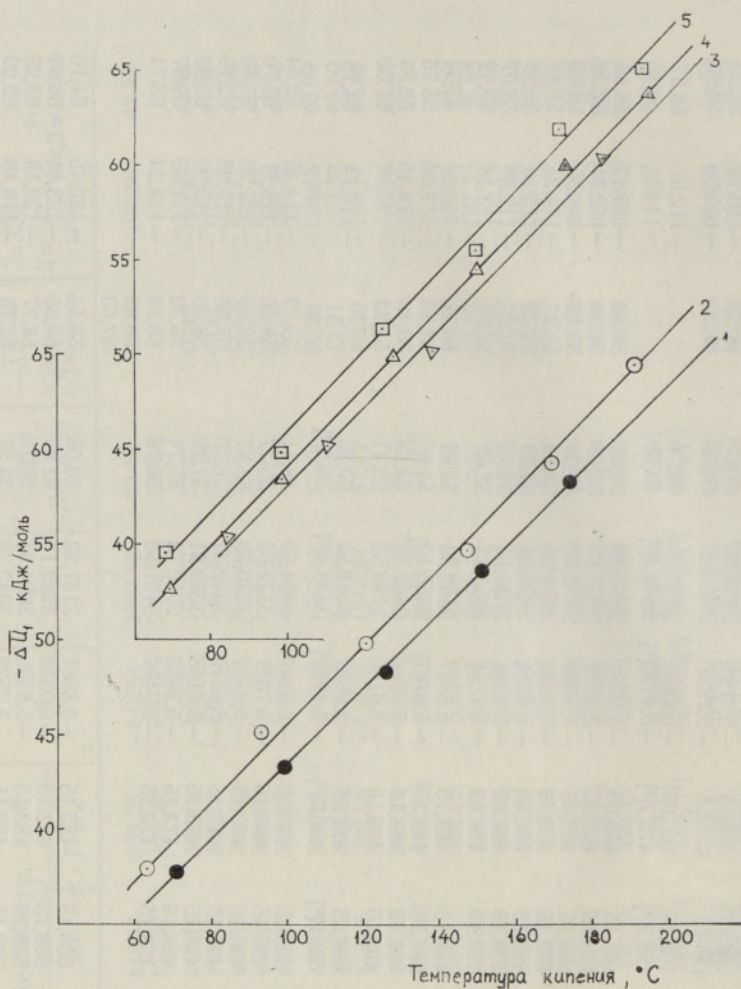
Константы *A* и *B* уравнения (1), значения  $-\overline{\Delta U}_1$ ,  $\overline{\Delta S}_1^*$  и  $q_{st,1}$  при адсорбции *n*-алканов, *n*-алкенов и *n*-алкинов  $C_6-C_{10}$  на графитированной термической саже

Адсорбат	Температура кипения, °С	Интервал температур, Т, К		Т <sub>сред.</sub>	В	А	$-\overline{\Delta U}_1^*$ , кДж/моль	$-\overline{\Delta U}_1^{**}$ (среднее), кДж/моль	$-\overline{\Delta S}_1^*$ , Дж/моль·град	$q_{st,1}$ кДж/моль
		Интервал температур, Т, К								
		от	до							
n-Гексан	68,74	348,15	448,15	398,15	-5,0264	2068,92	39,62		-104,56	42,93
		348,2[8]	453,2[8]	400,7[8]	-4,816[8]	2003,5[8]	38,4[8]			
1-Гексен	63,49	348,15	448,15	398,15	-4,9389	1982,71	37,97	40,43	-102,89	41,28
	68,84	348,15	448,15	398,15	-4,9310	1969,03	37,70	40,81	-102,74	41,01
	67,88	348,15	448,15	398,15	-5,0707	2063,51	39,51	41,34	-105,41	42,82
	66,45	348,15	448,15	398,15	-5,0183	1996,39	38,23	39,05	-104,41	41,54
	67,09	348,15	448,15	398,15	-5,0656	2026,33	38,80	39,96	-105,32	42,11
1-Гептин	71,38	348,15	448,15	398,15	-5,0300	1967,67	37,68	39,28	-104,63	40,99
	84,52	348,15	448,15	398,15	-5,2735	2103,85	40,29	42,21	-109,30	43,60
	81,43	348,15	448,15	398,15	-4,9507	1940,24	37,15	40,30	-103,11	40,46
n-Гептан	98,43	348,15	448,15	398,15	-5,3478	2409,79	46,14		-110,72	49,45
		423,2[8]	473,2[8]	448,2[8]	-4,995[8]	2292,3[8]	44,0[8]			
1-Гептен	93,64	348,15	448,15	398,15	-5,3300	2350,66	45,01	44,30	-110,38	48,32
	98,50	348,15	448,15	398,15	-5,1725	2264,70	43,37	44,12	-107,36	46,68
	97,95	348,15	448,15	398,15	-5,2837	2340,97	44,83	45,34	-109,49	48,14
	95,75	348,15	448,15	398,15	-5,2052	2254,38	43,17	42,61	-107,99	46,48
	95,67	348,15	448,15	398,15	-5,2192	2295,92	43,96	44,39	-108,26	47,27
1-Гептин	99,78	373,15	473,15	423,15	-5,2213	2260,69	43,29	44,72	-108,30	46,81
	111,25	373,15	473,15	423,15	-5,4057	2357,03	45,13	46,14	-111,83	48,65
	107,0	373,15	473,15	423,15	-5,3413	2298,80	44,02	44,32	-110,59	47,54
n-Октан	124,67	398,15	498,15	448,15	-5,5488	2696,32	51,63		-114,57	55,36
		413,2[8]	486,2[8]	449,7[8]	-5,1655[8]	2576,3[8]	49,4[8]			
1-Октен	121,30	398,15	498,15	448,15	-5,4621	2602,44	49,83	49,76	-112,91	53,56
	125,63	398,15	498,15	448,15	-5,4931	2599,63	49,78	49,38	-113,50	53,51
	124,95	398,15	498,15	448,15	-5,6058	2685,50	51,42	51,04	-115,66	55,15
	122,96	398,15	498,15	448,15	-5,1961	2460,51	47,12	47,53	-107,81	50,85
	123,28	398,15	498,15	448,15	-5,3316	2544,25	48,72	49,47	-110,41	52,45

<i>цис</i> -4-Октен	122,55	398,15	498,15	448,15	-5,3952	2514,55	48,15	47,08	-111,63	51,88
<i>транс</i> -4-Октен	122,32	398,15	498,15	448,15	-5,5066	2615,37	50,08	49,41	-113,76	53,81
1-Октин	126,25	423,15	498,15	460,65	-5,3466	2515,22	48,16	49,27	-110,70	51,99
2-Октин	138,00	423,15	498,15	460,65	-5,5378	2618,90	50,15	49,65	-114,36	53,98
3-Октин	133,14	423,15	498,15	460,65	-5,3195	2473,73	47,37	48,64	-110,18	51,20
4-Октин	131,57	423,15	498,15	460,65	-5,2937	2461,82	47,14	47,20	-109,68	50,97
<i>n</i> -Нонан	150,8	423,15	498,15	460,65	-5,4466	2858,45	54,74		-112,61	58,57
		453,2[8]	498,2[8]	475,7[8]	-5,4435[8]	2894,4[8]	55,6[8]			
1-Нонен	146,87	423,15	498,15	460,65	-5,5934	2854,01	54,65	54,88	-115,42	58,48
<i>цис</i> -2-Нонен	150,79	423,15	498,15	460,65	-5,4622	2791,17	53,45	54,34	-112,91	57,28
<i>транс</i> -2-Нонен	150,06	423,15	498,15	460,65	-5,5688	2872,47	55,00	55,44	-114,95	58,83
<i>цис</i> -3-Нонен	147,98	423,15	498,15	460,65	-5,5320	2800,75	53,63	53,27	-114,25	57,46
<i>транс</i> -3-Нонен	148,18	423,15	498,15	460,65	-5,5784	2856,26	54,69	54,78	-115,13	58,52
<i>цис</i> -4-Нонен	147,39	423,15	498,15	460,65	-5,4096	2728,10	52,24	51,77	-111,90	56,07
<i>транс</i> -4-Нонен	147,77	423,15	498,15	460,65	-5,4764	2803,83	53,69	53,74	-113,18	57,52
1-Нонин	150,8	438,15	498,15	468,15	-5,5647	2800,03	53,62	54,20	-114,87	57,51
2-Нонин		438,15	498,15	468,15	-5,6787	2865,10	54,86	54,43	-117,06	58,75
3-Нонин		438,15	498,15	468,15	-5,7516	2868,997	54,94	53,43	-118,45	58,83
4-Нонин		438,15	498,15	468,15	-5,6166	2788,98	53,41	51,82	-115,87	57,30
<i>n</i> -Декан	174	448,15	498,15	473,15	-5,6622	3145,53	60,23		-116,74	64,16
		468,2[8]	523,3[8]	495,7[8]	-5,499[8]	3138,4[8]	60,2[8]			
1-Децен	170,57	448,15	498,15	473,15	-5,5447	3034,69	58,11	59,22	-114,49	62,04
<i>цис</i> -2-Децен	174,24	448,15	498,15	473,15	-5,7371	3121,52	59,77	58,46	-118,17	63,70
<i>транс</i> -2-Децен	173,33	448,15	498,15	473,15	-5,8992	3230,76	61,87	59,89	-121,28	65,80
<i>цис</i> -3-Децен	171,34	448,15	498,15	473,15	-5,6279	3042,47	58,26	57,48	-116,08	62,19
<i>транс</i> -3-Децен	171,45	448,15	498,15	473,15	-5,5168	3023,21	57,89	58,40	-113,96	61,82
<i>цис</i> -4-Децен	170,72	448,15	498,15	473,15	-5,3863	2910,78	55,74	55,70	-111,46	59,67
<i>транс</i> -4-Децен	170,82	448,15	498,15	473,15	-5,7407	3121,65	59,78	58,18	-118,24	63,71
<i>цис</i> -5-Децен	170,47							56,83		
<i>транс</i> -5-Децен	171,32							57,63		
1-Децин	173,87	458,15	508,15	483,15	-5,8561	3137,32	60,08	58,14	-120,45	64,10
2-Децин	183,65	458,15	508,15	483,15	-6,0330	3232,13	61,89	60,35	-123,84	65,91
3-Децин	178,82	458,15	508,15	483,15	-5,8396	3094,94	59,26	58,77	-120,14	63,28
4-Децин	177,37	458,15	508,15	483,15	-5,7532	3042,79	58,27	57,18	-118,48	62,29
5-Децин	177,33	458,15	508,15	483,15	-5,4456	2884,11	55,23	56,12	-112,59	59,25

\* Определено по уравнению (2).

\*\* Определено по уравнению (3).



Зависимость  $-\overline{\Delta U}_1$  от температуры кипения адсорбата при адсорбции 1-алкинов (1), 1-алкенов (2), 2-алкинов (3), *цис*-2-алкенов (4) и *транс*-2-алкенов (5) на графитированной термической саже.

$$\begin{aligned} \Delta I &= I_{T_2} - I_{T_1}, & T_2 > T_1, \\ \Delta b &= b_{T_2} - b_{T_1}, & \Delta b < 0; \end{aligned}$$

$q_{st,1}$  — изостерическая теплота адсорбции, кДж/моль. В табл. 1 значения  $q_{st,1}$  представлены при средней температуре изотермии *n*-алканов, *n*-алкенов и *n*-алкинов, соответственно.

Из результатов расчета, приведенных в табл. 1, явствует, что существует линейная зависимость между значениями  $-\overline{\Delta U}_1$ , с одной стороны, и температурами кипения [10, 11] соединений данного гомологического ряда (рисунок) и числом атомов углерода в молекуле, с другой. Последняя зависимость описывается уравнением

$$-\overline{\Delta U}_1 = a_0 + a_1 n, \quad (6)$$

где  $a_0$  и  $a_1$  — константы. Их значения, рассчитанные методом наименьших квадратов, сведены в табл. 2.

Таблица 2

Константы уравнения (6) для *n*-алканов,  
*n*-алкенов и *n*-алкинов

Соединения	I*		II**	
	$a_0$	$a_1$	$a_0$	$a_1$
<i>n</i> -Алканы	10,63	4,98	—	—
1-Алкены	9,18	4,99	11,01	4,84
<i>цис</i> -2-Алкены	5,44	5,42	12,26	4,65
<i>транс</i> -2-Алкены	6,61	5,49	12,71	4,74
<i>цис</i> -3-Алкены	7,67	5,05	8,22	4,99
<i>транс</i> -3-Алкены	9,68	4,89	12,21	4,64
<i>цис</i> -4-Алкены	17,89	3,80	4,09	5,31
<i>транс</i> -4-Алкены	10,87	4,85	11,68	4,69
1-Алкины	4,46	5,51	11,42	4,71
2-Алкины	8,12	5,29	14,56	4,50
3-Алкины	4,44	5,51	11,36	4,73
4-Алкины	2,86	5,57	4,03	5,35

\* I — рассчитаны по уравнению (2) для углеводородов C<sub>6</sub>—C<sub>10</sub>.\*\* II — рассчитаны по уравнению (3) для углеводородов C<sub>6</sub>—C<sub>11</sub>.

Инкременты  $-\overline{\Delta U}_1$  (величины  $a_1$ ) на CH<sub>2</sub>-группу для *n*-алканов, *n*-алкенов и *n*-алкинов обладают близкими значениями — в среднем около 5,0 кДж/моль.

Из данных табл. 1 видно, что различия между значениями  $-\overline{\Delta U}_1$ , полученными с помощью уравнений (2) и (3), составляют в среднем  $\pm 0,97$  кДж/моль ( $\pm 2,07\%$  отн.), т. е. лежат в пределах средней погрешности определения этих величин.

Значения  $q_{st, 1}$ , определенные методами: 1) из линейных зависимостей  $\lg(V_{s, 1}/T)$  от  $1/T$  [2, 7], 2) по индексам удерживания [5, 6] и 3) по уравнению (5), совпадают. Так, различия между результатами первого и второго методов в среднем  $\pm 1,91\%$  (отн.), а первого и третьего  $\pm 0,46\%$  (отн.). Наиболее прост и универсален третий способ.

При равном числе атомов углерода в молекуле величины  $-\overline{\Delta U}_1$  увеличиваются по мере перемещения кратной связи от центра к концу цепи, для *цис*- и *транс*-алкенов наблюдается последовательность: 5-, 4-, 3-, 2-алкен; для *n*-алкинов: 5-, 4-, 3-, 1-, 2-алкин. В том же порядке увеличиваются и температуры кипения, значения индексов удерживания, удерживаемые объемы и изостерические теплоты адсорбции изомеров с кратной связью в середине цепи [2, 3, 10].

Для *транс*-алкенов характерны более высокие значения  $I$ ,  $K_1$ ,  $q_{st, 1}$  и  $-\overline{\Delta U}_1$  по сравнению с соответствующими *цис*-алкенами, что объясняется разной геометрией этих молекул. Значения  $-\overline{\Delta U}_1$  в среднем выше у *транс*-2-алкенов на 1,71, у *транс*-3-алкенов на 0,73 и у *транс*-4-алкенов на 2,47 кДж/моль, чем у соответствующих *цис*-алкенов.

Введение тройной связи в молекулу адсорбата вместо двойной приводит к понижению значений  $I$  и  $K_1$ , несмотря на то, что *n*-алкины имеют высшие температуры кипения. Однако при одинаковых числе атомов углерода и положении кратной связи в молекуле значения  $-\overline{\Delta U}_1$  и  $q_{st, 1}$  увеличиваются в порядке *цис*-алкен < *n*-алкин < *транс*-алкен < *n*-алкан, что объясняется прежде всего разными температурными зависимостями

Таблица 3

Инкременты двойной и тройной связей

Положение кратной связи в молекуле	$\Delta(-\overline{\Delta U}_1)$		
	алкан, <i>цис</i> -алкен	алкан, алкин	алкан, <i>транс</i> -алкен
2	1,66	0,01	0,05
3	2,39	1,92	1,66
4	3,49	2,59	1,02

удерживания *n*-алкенов и *n*-алкинов, определяемыми особенностями их молекулярной структуры [3]. Средние различия в значениях  $-\overline{\Delta U}_1$  между *n*-алканами и *цис*-алканами [ $\Delta(-\overline{\Delta U}_1)_{\text{алкан, цис-алкен}}$ ], *n*-алканами и *n*-алкинами [ $\Delta(-\overline{\Delta U}_1)_{\text{алкан, алкин}}$ ], *n*-алканами и *транс*-алканами [ $\Delta(-\overline{\Delta U}_1)_{\text{алкан, транс-алкен}}$ ] зависят от положения кратной связи (табл. 3).

В удерживании 1-алкенов и 1-алкинов геометрические факторы играют меньшую роль, и более высокие значения  $-\overline{\Delta U}_1$  (в среднем на 0,55

$\text{кДж/моль}$ ) для первых соединений обусловлены главным образом большим числом атомов водорода (контактирующих центров) в их молекуле.

Величины  $-\overline{\Delta U}_1$  *n*-алкенов и *n*-алкинов могут быть рассчитаны из значений  $-\overline{\Delta U}_1$  соответствующих *n*-алканов по следующим уравнениям:

$$1\text{-алкены: } -\overline{\Delta U}_1 = -\overline{\Delta U}_{1n\text{-алкан}} - 1,45 + 0,01 n,$$

$$\text{цис-2-алкены: } -\overline{\Delta U}_1 = -\overline{\Delta U}_{1n\text{-алкан}} - 5,19 + 0,44 n,$$

$$\text{транс-2-алкены: } -\overline{\Delta U}_1 = -\overline{\Delta U}_{1n\text{-алкан}} - 4,02 + 0,51 n,$$

$$\text{цис-3-алкены: } -\overline{\Delta U}_1 = -\overline{\Delta U}_{1n\text{-алкан}} - 2,96 + 0,07 n,$$

$$\text{транс-3-алкены: } -\overline{\Delta U}_1 = -\overline{\Delta U}_{1n\text{-алкан}} - 0,95 - 0,09 n,$$

$$\text{цис-4-алкены: } -\overline{\Delta U}_1 = -\overline{\Delta U}_{1n\text{-алкан}} + 7,26 - 1,18 n,$$

$$\text{транс-4-алкены: } -\overline{\Delta U}_1 = -\overline{\Delta U}_{1n\text{-алкан}} + 0,24 - 0,13 n,$$

$$1\text{-алкины: } -\overline{\Delta U}_1 = -\overline{\Delta U}_{1n\text{-алкан}} - 6,17 + 0,53 n,$$

$$2\text{-алкины: } -\overline{\Delta U}_1 = -\overline{\Delta U}_{1n\text{-алкан}} - 2,51 + 0,31 n,$$

$$3\text{-алкины: } -\overline{\Delta U}_1 = -\overline{\Delta U}_{1n\text{-алкан}} - 6,19 + 0,53 n,$$

$$4\text{-алкины: } -\overline{\Delta U}_1 = -\overline{\Delta U}_{1n\text{-алкан}} - 7,77 + 0,59 n.$$

При увеличении числа атомов углерода в молекуле адсорбата значения  $\overline{\Delta S}_1^*$  уменьшаются вследствие снижения подвижности молекул (табл. 1).

### Выводы

При хроматографическом разделении *n*-алкенов и *n*-алкинов на графитированной термической саже преобладающее значение в удерживании имеют геометрия молекул и число атомов углерода и водорода в молекуле, но заметную роль играют также характер и положение кратной связи.

Величины дифференциальных мольных изменений внутренней энергии адсорбата  $-\overline{\Delta U}_1$  увеличиваются линейно с повышением температуры кипения и числа атомов углерода в молекуле. Приведены уравнения последней зависимости, позволяющие предсказать  $-\overline{\Delta U}_1$  высших изомеров, а также инкременты  $-\overline{\Delta U}_1$  на  $\text{CH}_2$ -группу, двойной и тройной связей.

При одинаковом числе атомов углерода и положении кратной связи

в молекуле изменение значений  $-\overline{\Delta U}_1$  (*цис*-алкен < *n*-алкин < *транс*-алкен < *n*-алкан) не соответствует последовательности элюирования адсорбатов из хроматографической колонки (*n*-алкин < *цис*-алкен < *транс*-алкен < *n*-алкан), что может быть объяснено разными температурными зависимостями удерживания соединений этих гомологических рядов, определяемыми особенностями их электронной и геометрической структуры.

При равном числе атомов углерода в молекуле значения  $-\overline{\Delta U}_1$  *цис*- и *транс*-алкенов увеличиваются по мере перемещения двойной связи от центра к концу молекулы, для *n*-алкинов наблюдается порядок: 5-, 4-, 3-, 1- и 2-изомеры.

Сравнение методов определения термодинамических функций адсорбции по удерживаемым объемам и по индексам удерживания свидетельствует о хорошем совпадении результатов, но последний метод является более простым и универсальным.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ранг С., Пильт А., Эйзен О. Газохроматографическое разделение ненасыщенных углеводородов на графитированной саже. 1. Нормальные алкены C<sub>6</sub>—C<sub>10</sub>. — Изв. АН ЭССР. Хим. Геол., 1970, т. 19, № 3, с. 211—217.
2. Eisen, O. G., Kiselev, A. V., Pilt, A. E., Rang, S. A., Shcherbakova, K. D. Gas chromatographic investigation of adsorption of normal alkenes C<sub>6</sub>—C<sub>10</sub> on graphitized thermal carbon black. — Chromatographia, 1971, v. 4, N 10, p. 448—454.
3. Пильт А., Ранг С., Эйзен О. Индексы удерживания *n*-алкенов и *n*-алкинов C<sub>6</sub>—C<sub>11</sub> на графитированной термической саже. — Изв. АН ЭССР. Хим. Геол., 1972, т. 21, № 1, с. 30—38.
4. Пильт А., Ранг С., Эйзен О. Газохроматографическое разделение ненасыщенных углеводородов на графитированной саже. 2. Нормальные алкины C<sub>6</sub>—C<sub>11</sub>. — Изв. АН ЭССР. Хим. Геол., 1972, т. 21, № 2, с. 108—115.
5. Пильт А., Ранг С., Эйзен О. Вычисление теплот адсорбции *n*-алкинов C<sub>6</sub>—C<sub>10</sub> на графитированной термической саже по индексам удерживания. — Изв. АН ЭССР. Хим. Геол., 1972, т. 21, № 3, с. 271—273.
6. Пильт А., Ранг С., Эйзен О. Вычисление теплот адсорбции по индексам удерживания. — Изв. АН ЭССР. Хим. Геол., 1972, т. 21, № 4, с. 318—320.
7. Rang, S. A., Eisen, O. G., Kiselev, A. V., Meister, A. E., Shcherbakova, K. D. Gas chromatographic investigation of adsorption of C<sub>6</sub>—C<sub>10</sub> normal alkynes on graphitized thermal carbon black. — Chromatographia, 1975, v. 8, N 7, p. 327—330.
8. Август Н. Н., Киселев А. В., Пошкус Д. П. Адсорбция газов и паров на однородных поверхностях. М., 1975, с. 366.
9. Golovnya, R. V., Arsenyev, Yu. N. Gas chromatographic method for determination of enthalpy of solution from retention indices. — Chromatographia, 1970, v. 3, N 10, p. 455—461.
10. Эльвельт А. А. Исследование физико-химических свойств изомеров положения связи и конфигурации нормальных алкенов. Автореф. канд. дис. Тарту, 1977.
11. Эльвельт А., Эйзен О. О физико-химических характеристиках изомерных *n*-децинов. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1978, т. 27, № 1, с. 54—56.

Институт химии  
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию  
24/IV 1978

Aime MEISTER, Silvia RANG, O. EISEN

***n*-ALKEENIDE JA *n*-ALKÜÜNIDE ADSORPTSIOON TERMIISELT  
GRAFIIDITUD TAHMAL**

Artiklis on toodud *n*-alkaanide, *n*-alkeenide ja *n*-alküünide C<sub>6</sub>—C<sub>10</sub> diferentsiaalsete siseenergia moolmuutuste ( $-\overline{\Delta U}_1$ ) arvutamise tulemused. On leitud, et  $-\overline{\Delta U}_1$  väärtused suurenevad keemistemperatuuri ja süsinikuaatomite arvu suurenedes lineaarselt, ja esitatud vastavate sirgjooneliste sõltuvuste võrrandid. Võrdse süsinikuaatomite arvu puhul molekulis suurenevad *cis*- ja *trans*-alkeenide  $-\overline{\Delta U}_1$  väärtused kaksiksideme nihkudes ahela keskelt ahela otsa, *n*-alküünidel aga järjekorras 5-, 4-, 3-, 1- ja 2-alküün.

Aime MEISTER, Silvia RANG, O. EISEN

**INVESTIGATION OF ADSORPTION OF *n*-ALKENES AND *n*-ALKYNES ON  
THERMAL GRAPHITIZED CARBON BLACK**

The molar changes of the differential internal energy ( $-\overline{\Delta U}_1$ ) of adsorption, on thermal graphitized carbon black, of C<sub>6</sub>—C<sub>10</sub> *n*-alkenes and *n*-alkynes have been calculated and correlated with the molecular structure of isomers.

The  $-\overline{\Delta U}_1$  values increase linearly with the increase of the boiling temperature and the number of carbon atoms *n* in the molecule; the linear relationship between  $-\overline{\Delta U}_1$  and *n* is given in an equation form. The  $-\overline{\Delta U}_1$  values of *cis*- and *trans*-alkenes increase with the shift of the double bond from the centre towards the end of the molecule; for *n*-alkynes the following order is observed: 5-, 4-, 3-, 1-, 2-isomers.