Величины накопления, мкмоль/мл, продуктов радиолиза смесей $CH_3OH - CO_2 - H_2O$ и $CH_3OH - CO_2$

CH_3OH, моль/л	Температура, °С							
	0	25	45	65	0	25	45	65
	Гликолевая кислота				Этиленгликоль			
1,5	2,5	2,2	1,9	1,8	0,8	0,8	0,9	1,0
3,0	2,7	2,35	2,1	1,85	0,8	0,8	0,9	1,0
5,0	2,4	2,1	1,9	1,8	0,9	0,9	1,0	1,0
Чистый спирт	0,75	0,6	0,55	0,55	0,35	0,35	0,5	0,6
	Формальдегид				Водород			
1,5	0,07	0,06	0,05	0,03	0,80	0,85	0,95	1,05
3,0	0,10	0,08	0,07	0,05	0,85	0,95	1,15	1,25
5,0	0,14	0,13	0,10	0,07	1,05	1,20	1,45	1,50
Чистый спирт	0,51	0,53	0,53	0,55	3,1	3,3	3,4	3,5

Согласно [10], в интервале температур 25-230 °С выходы данных продуктов возрастают.

Выход водорода во всех исследованных растворах увеличивается, то же самое наблюдали при радиолизе метанола без добавок CO_2 [11].

Таким образом, температурная зависимость выхода гликолевой кислоты при карбоксилировании метилового спирта подтверждает ранее полученные данные о влиянии структуры раствора на протекающие процессы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Рабинович И. Б.— Ж. физической химии, 1960, т. 34, с. 423.
2. Фронтасьев В. П., Шрайбер Л. С.— Ж. структурной химии, 1965, т. 6, с. 512.
3. Петряев Е. П., Капустин И. А.— Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 2, хим., биол., геол., геогр., 1973, № 3, с. 3.
4. Капустин И. А., Гергалов В. И., Жигунов И. С. и др.— Химия высоких энергий, 1973, т. 7. с. 252.
5. Петряев Е. П., Капустин И. А.— Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 2, хим., биол., геогр., 1980, № 1, с. 9.
6. Капустин И. А., Гергалов В. И.— Весці АН БССР. Сер. хім. навук, 1973, № 5, с. 113.
7. Kules J., Schiller R.— J. Phys. Chem., 1971, B. 75, S. 2997.
8. Афанасьев А. М., Бяков В. М., Калязин Е. П.— Химия высоких энергий, 1971, т. 5, с. 501.
9. Ладыгин Б. Я., Сараева В. В.— Кинетика и катализ, 1965, т. 6, с. 221.
10. Афанасьев А. М., Бугаенко Л. Т., Бяков В. М. и др.— Весці АН БССР. Сер. фіз.-энэрг. навук, 1970, № 4.
11. Freeman G. R. Action chimiques et biolog. rachations, 1970, v. 14, p. 73.

Поступила в редакцию 21.02.79.

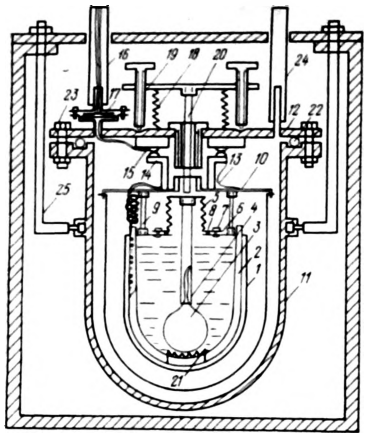
Кафедра радиационной химии и химической технологии

УДК 536.628 : 536.658.2 : 661.728

И. А. БАШМАКОВ, А. А. КОЗЫРО, Т. Л. ЮРКШТОВИЧ, Ф. Н. КАПУЦКИЙ

АДИАБАТИЧЕСКИЙ КАЛОРИМЕТР ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭНТАЛЬПИИ ГИДРАТАЦИИ И ИОНООБМЕННОЙ СОРБЦИИ НЕКОТОРЫМИ ПРОИЗВОДНЫМИ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Для изучения тепловых эффектов, сопровождающих гидратацию и ионный обмен с участием ионообменных производных целлюлозы, сконструирован адиабатический герметичный калориметр, позволяю-



Общая схема адиабатического калориметра (пояснения в тексте)

щий с высокой точностью проводить измерения небольших тепловых эффектов. Его можно использовать также для определения теплот смешения и реакций в системах жидкость — жидкость и жидкость — твердое вещество в интервале температур 10—70° С.

Калориметр (см. рисунок) состоит из калориметрического сосуда *1*, снабженного *U*-образной трубкой *2* с нагревателем из манганиновой проволоки (R = = 1170 Ом, $\varnothing$ = 0,06 мм) и медным термометром сопротивления. Термометр изготовлен из проволоки ПЭШОМТ (R = 76,5 Ом при 25 °С, $\varnothing$ = 0,05 мм). Нагреватель и термометр, бифилярно навитые на тонкостенной металлической гильзе, закреплены внутри *U*-образной трубки клеем БФ-6.

Один из реагирующих компонентов (жидкость) помещается в калориметрический сосуд, другой (жидкость или твердое вещество) находится в запаянной стеклянной ампуле *3*. Отросток ампулы вставляется в металлическую трубку *4*, которая закрепляется в сильфоне *5*. Сильфон *5* припаян оловом к фланцу *6*.

Герметичность калориметрического сосуда осуществляется при помощи болтов *7* и индиевой прокладки *8*. Преимущества такого уплотнения, а также способ изготовления прокладок из индия детально описаны в работе [1].

Калориметрический сосуд выполнен из платины и паян золотом, остальные детали его изготовлены из нержавеющей стали Х18Н9Т.

Толщина стенки калориметрического сосуда 0,2 мм, его масса 92 г, объем 120 мл.

Калориметрический сосуд подвешен на двух гетинаксовых стержнях *9* к крышке адиабатической оболочки *10*.

Адиабатическая оболочка состоит из двух частей: нижней съемной и верхней неподвижной. Они соединены между собой штыковым замком.

На внешней поверхности калориметрического сосуда и адиабатической оболочки бифилярно намотаны медные термометры сопротивления по 71,5 Ом каждый, включенные в схему болометра для поддержания адиабатических условий. Схема позволяла замечать изменения температуры оболочки относительно температуры калориметрического сосуда на 0,001 °С. Температура адиабатической оболочки регулировалась нагревателем из манганиновой проволоки (R = 982 Ом, $\varnothing$ = 0,1 мм)

Изотермическая оболочка *11* выполнена из алюминия. К ее крышке *12* крепится адиабатическая оболочка посредством втулки из гетинакса *13*. На втулке расположен диск *14* с радиальными посеребряными контактами, к которым припаиваются электрические провода от термометров сопротивления и нагревателей калориметра и адиабатической оболочки. Контакты диска *15* на крышке изотермической оболочки совмещаются с контактами диска *14* и соединены с измерительными схемами проводами, которые уплотняются в патрубке *16* между резиновыми прокладками *17*.

Для устранения теплопритока по проводам они приводились в контакт с крышками адиабатической и изотермической оболочек на длине 1 м. С целью уменьшения радиационного переноса тепла адиабатиче-

ская оболочка покрывалась серебром, изотермическая оболочка тщательно полировалась, а участки поверхности оболочек, где находились нагреватель и термометры сопротивления, оклеивались алюминиевой фольгой.

Сильфон *18* с упорами *19* припаян к крышке изотермической оболочки оловом и предназначен для раздавливания ампулы. При нажатии на сильфон *18* усилие через стержень *20* передается на сильфон *5*. При этом ампула с веществом касается шипов пластинки *21* и разбивается.

Герметизация изотермической оболочки достигалась при помощи резиновой прокладки *22* и болтов *23*. Вакуумирование пространства между оболочками калориметра до остаточного давления $1{,}33 \cdot 10^{-2}$ н/м^2 проводилось через патрубок *24*.

Изотермическая оболочка крепится на кронштейнах *25* в ультратермостате (точность термостатирования $\pm 0{,}03^\circ$ С).

Перемешивание жидкости в калориметрическом сосуде осуществляется покачиванием изотермической оболочки на кронштейнах *26* под действием специального механизма.

Сопротивление термометра калориметра определялось потенциометром Р 348. Вводимая в калориметр электрическая энергия при установлении теплового значения калориметра измерялась потенциометром Р 363/1. Продолжительность нагрева фиксировалась печатающим хронографом 21 ПМ. Температурный ход калориметра в равновесных условиях не превышал 10^{-5} град/мин.

С целью проверки работы калориметра проведено измерение энтальпии растворения хлористого калия ΔH_m при температурах 25 и 40° С. Масса соли и воды 0,3 и 80 г соответственно. Среднее значение ΔH_m, найденное из трех опытов при 25° С, составило 4181 кал/моль, что практически совпадает со справочной величиной (4185 кал/моль) [2]. При 40° С $\Delta H_m = 3658$ кал/моль. Значение среднего температурного коэффициента теплоты растворения в интервале 25—40° С—35 кал/град моль, что также близко к литературным данным [3].

Нами проведено также измерение теплот гидратации трех образцов целлюлозы: хлопковой целлюлозы (природная целлюлоза) в виде хлопчато-бумажной ткани; мерсеризованной 16%-ным раствором Na OH хлопчато-бумажной ткани и вискозного волокна (регенерированная целлюлоза) без авиважных и замасливающих добавок (Могилевский завод искусственного волокна). Теплоты гидратации для данных материалов при 25° С 10,88, 17,28 и 22,14 кал/г соответственно. Масса целлюлозных образцов в опытах 0,5 г, воды 80 г. Изменение температуры составляло 0,03—0,06° С. Относительная ошибка измерений не превышала 0,3%. Полученные значения близки к литературным данным по теплотам смачивания (гидратации) природной, мерсеризованной и регенерированной целлюлозы [4,5].

ЛИТЕРАТУРА

1. Бернат, Блэр, Хаймел.— Приборы для научных исследований, 1975, т. 46, с. 112.

2. Краткий справочник физико-химических величин. Под ред. К. П. Мищенко и А. А. Равделя.— Л., 1972, с. 50.

3. Мищенко К. П., Коганович Ю. А.— Ж. прикл. химии, 1949, т. 22, № 10, с. 1078.

4. Папков С. П., Файнберг Э. З. Взаимодействие целлюлозы и целлюлозных материалов с водой.— М., 1976, с. 85.

5. Кленкова Н. И. Структура и реакционная способность целлюлозы.— Л., 1976, с. 121.

Поступила в редакцию
09.10.78.

Кафедра химии высокомолекулярных соединений и коллоидной химии