

Л. А. РЕЗНИЦКИЙ, К. Г. ХОМЯКОВ

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕПЛОТ ПЛАВЛЕНИЯ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$ И NaHSO_4 ИЗ КРИВЫХ НАГРЕВАНИЯ В АДИАБАТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

Для определения теплоемкости в широком интервале температур применяется метод непрерывного нагрева в адиабатических условиях, впервые разработанный Мозером и Сайксом [1—5]. Этот метод по существу является количественным термическим анализом. Он с успехом может быть применен к исследованию тех соединений, у которых состояние термодинамического равновесия устанавливается достаточно быстро в процессе нагрева.

В литературе не отражены работы по применению метода непрерывного нагрева в связи с изучением теплот химических реакций. Ранее мы применяли этот метод для определения теплоты разложения стекловидного вещества, получаемого из диссоциированных в электрическом разряде паров воды и содержащего высшую перекись водорода [6]. Оценочный расчет теплот некоторых реакций с использованием калориметрических данных показал удовлетворительную сходимость с данными литературы.

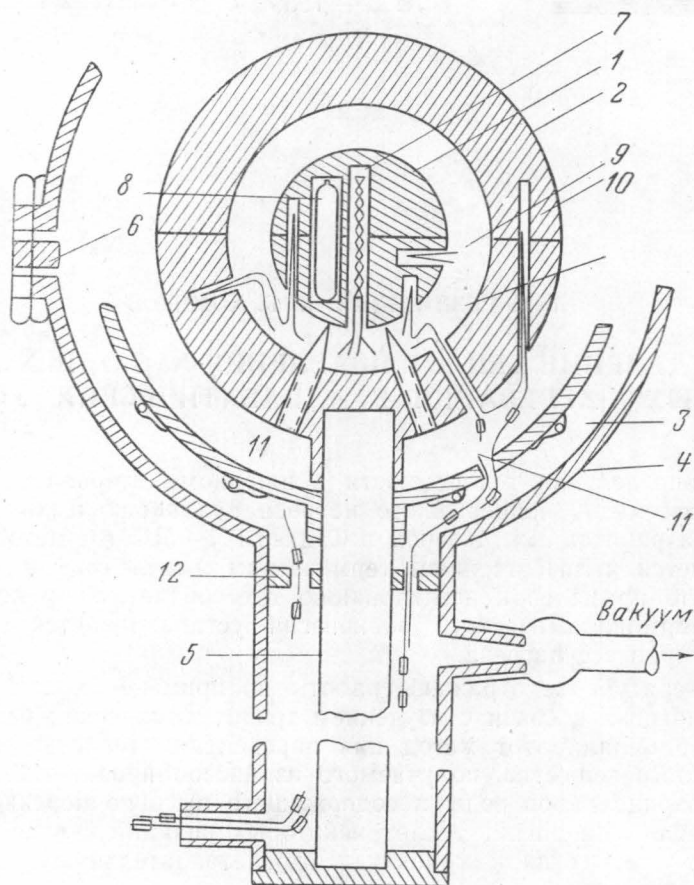
Настоящее сообщение посвящено описанию калориметра и некоторым характеристикам термического поведения бисульфата и пиросульфата натрия, отсутствующим в справочной литературе.

Шаровой калориметр

Мы применяли калориметр шарообразной формы, так как при данном объеме его поверхность является наименьшей, что особенно важно для калориметрических измерений при повышенной температуре. Медный шаровой калориметр (см. рисунок) состоит из двух полусфер с пазами для размещения нагревателя, спаев дифференциальной термопары, термопары калориметра и ампул с исследуемым веществом. Для определения термодинамических характеристик $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$ и NaHSO_4 — веществ, претерпевающих обратимое разложение при нагревании, измерения теплоемкости производили в герметически запаянных ампулах. В этих условиях измерение термодинамических величин происходит при постоянном для каждой температуры фазовом составе исследуемого

вещества и продуктов его распада. В случае быстрого установления конечного состояния данные калориметрических измерений, очевидно, можно использовать для термодинамических расчетов.

Ампулы представляют собой цилиндрические пробирки из молибденового стекла длиной 20 мм и диаметром 6 мм. Предварительными



Схематический разрез шарового калориметра:

1 — калориметр, 2 — оболочка, 3 — печь, 4 — внешний кожух, 5 — кварцевая труба, 6 — медная прокладка, 7 — нагреватель калориметра, 8 — ампула, 9 — термометр калориметра, 10 — термопары, 11 — стойки калориметра, 12 — центрирующее кольцо

опытами установлено, что по истечении часовой выдержки в расплавленном пиросульфате реакции между ним и стеклом ампулы не наблюдалось. В три ампулы помещается 2—3 г вещества.

Нагреватель калориметра — бифиллярная нихромовая спираль, ее сопротивление равно 10 ом.

Адиабатическая оболочка выполнена из меди и состоит из нижней и верхней полусфер общим весом 800 г. В теле оболочки на разных уровнях просверлены отверстия для спаев дифференциальной термопары, состоящей из 6 термопар.

Нихромовый нагреватель печи находится в фарфоровой изоляции на двух полусферах из листовой меди. Мощность печи 400 вт.

Герметизация калориметра достигается применением в качестве вакуумной прокладки хорошо отожженного медного плоского кольца толщиной 10 мм, зажимаемого между ножами стальных фланцев.

Методика эксперимента

В методе непрерывного нагрева исходными данными для расчета теплоемкости служат энергия, выделяемая нагревателем калориметра, подъем температуры калориметра и время, затраченное на этот подъем температуры. Измерение энергии производилось компенсационным методом с ППТВ и зеркальным гальванометром М-25. Подъем температуры измерялся по показаниям термопары калориметра с ППТН-1 и зеркальным гальванометром М-21/4. Время подъема температуры определялось секундомерами СМ-60.

Адиабатический режим контролируется 6-спайной термопарой AuPd—PtRh с точностью до $0^{\circ},005$, а в области тепловых эффектов — до $0,05—0^{\circ},08$. Поправка на теплообмен вычислялась из опытов, проведенных при разности температур оболочки и калориметра в $\pm 0,10—0^{\circ},13$, и в этих пределах принималась пропорциональной отклонениям дифференциальной термопары от нулевого положения. Эта поправка не превышала 1—2% от общей теплоемкости калориметра.

Термопара калориметра AuPd—Pt градуировалась по точке плавления льда, т. пл. KNO_3 $334^{\circ},4$ и т. пл. Zn $419^{\circ},5$. Воспроизводимость при градуировке $\pm 0^{\circ},1$.

Опыт начинался с помещения трех ампул с исследуемым веществом, эвакуированных до 10^{-2} мм рт. ст., в калориметр, затем прибор эвакуировался до 10^{-3} мм рт. ст. и заполнялся инертным газом. Включались нагреватели калориметра и печи и по достижении нулевого показания дифференциальной термопары снималась кривая теплоемкости, как описано выше. Опыты производились при скорости нагрева $0,8—1,0$ град/мин.

Для выяснения надежности получаемых термодинамических данных были определены тепловые эффекты некоторых процессов, относительно которых имеются литературные данные:

1. Для полиморфного превращения KNO_3 при 128° нами было найдено $\Delta H = 1345 \pm 17$ кал/М. Россини рекомендует $\Delta H = 1302$ кал/М. [7].
2. Для полиморфного превращения NH_4Cl при $187—195^{\circ}$ ΔH оказалось равным 1048 ± 10 кал/М. По данным Шиффера, $\Delta H = 1030$ кал/М. [8]; по данным Попова и Гальченко, в интервале $181—199^{\circ}$ $\Delta H = 1059 \pm 8$ кал/М. [9].

Определение теплот плавления NaHSO_4 и $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$

Приготовление реактивов. Пиросульфат натрия получен из реактивной серной кислоты и химически чистого сульфата натрия перекристаллизованного. Стехиометрическая смесь выдерживалась до постоянного веса при $240—250^{\circ}$ в фарфоровых тиглях в печи с терморегулятором. Бисульфат натрия получали испарением досуха в эксикаторе над пятиокисью фосфора водного раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$. Анализ препаратов на содержание серы производился весовым методом — осаждением хлористым барием в виде BaSO_4 . NaHSO_4 (т. пл. 183°)*

* Литературные данные: т. пл. 186° [10], 182° [7].

был изучен в интервале от 100 до 200°. Теплота плавления, установленная нами, оказалась равной 2480 ± 80 кал/М. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$ (т. пл. 402°,9) * исследован в интервале от 100 до 413°. В интервале от 378,8 до 393° $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$ обнаруживает аномалию теплоемкости, вероятно отражающую обратимое полиморфное превращение незадолго до температуры плавления. Ввиду невозможности разделения обоих тепловых эффектов — превращения и плавления — при графическом интегрировании каждый из них будет включать некоторую долю соседнего, но не более 5—6%. Теплота полиморфного превращения оценена в 1620 и теплота плавления в 9760 ± 90 кал/М.

Выводы

1. Построен шаровой калориметр для определения термодинамических величин методом непрерывного нагрева в адиабатических условиях.

2. Определены теплоты плавления NaHSO_4 и $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$ и теплота полиморфного превращения $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$, равные соответственно 2480, 9760 и 1620 кал/М.

* Литературные данные: т. пл. 402° [10].

ЛИТЕРАТУРА

1. Moser H. Z., Phys. **37**, 737, 1936.
2. Sykes C., Jones F. J. Inst. Metals., **59**, 257, 1936.
3. Welber B., Webeler R., Trumbare F. Acta metalurgica, **1**, 374, 1953.
4. Феенберг Я. М. Берман Ю. А. Зав. лаб., **19**, 9, 1057, 1953.
5. Dauphinll T., Douglas M., Preston-Thomas H. Proc. Roy. Soc. A., **233**, 214, 1955.
6. Резницкий Л. А., Хомяков К. Г., Некрасов Л. И., Скороходов И. И. ЖФХ, **32**, № 1, 87, 1958.
7. Rossini F. and others. Selected values of chemical thermodynamic properties U. Sh Nat. Bur. Stand., Cire 500, 1952.
8. Scoeffer E. Versl. Akad. Wetensch. Amsterdam., **24**, 11, 1513, 1915/16.
9. Плов М. М., Гальченко Г. Л. ЖОХ, **21**, 2220, 1951.
10. Спицын В. И., Мееров М. А. ЖОХ, **22**, 901, 1952; ЖОХ, **22**, 905, 1952.

Поступила в редакцию
11. 10 1958 г.

Кафедра
общей химии