

И. И. ЧЕРНЯЕВ, В. А. СОКОЛОВ, В. А. ПАЛКИН

КАЛОРИМЕТР ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ  
МАЛЫХ ТЕПЛОВЫХ ЭФФЕКТОВ МЕДЛЕННО ТЕКУЩИХ  
ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

(Разность полной энергии цис-, транс-изомеров  
дихлородиамминплатины)

Вопрос количественной характеристики трансвлияния является актуальным вопросом химии комплексных соединений. Термохимические измерения изомерных соединений платины могут дать материал, имеющий отношение к этому вопросу.

Еще в 1931 г. были измерены теплоты горения цис-, транс-нитритов платины [1], причем оказалось, что они совпадают друг с другом в пределах ошибок опытов.

Исследования [2, 3, 4] термической устойчивости цис-, транс-изомерных соединений платины и платиновых металлов ясно указывают на относительно большую устойчивость транс-изомеров. Термографические исследования показали, кроме того, что при 170° С цис-дихлородиамминплатина переходит в транс-изомер. При высоких давлениях наблюдался [5] переход цис-изомера в зеленую соль  $[Pt(NH_3)_4]$   $[PtCl_4]$ .

Для измерения разности энергии цис- и транс-изомеров были предприняты измерения теплот реакции изомеров дихлородиамминплатины с водным раствором аммиака.

Как известно, ацидоаммиачные изомерные соединения двухвалентной платины реагируют с аммиаком, давая хорошо растворимые соли тетраммина платины, не имеющие изомерных форм. Разность теплот взаимодействия изомеров с аммиаком, таким образом, непосредственно даст разность полной энергии изомеров. Выбор метода и конструкцию прибора определили следующие требования: а) необходимость измерения малых тепловых эффектов реакций в среде летучего растворителя; б) возможность работы при повышенных температурах для ускорения реакции; в) желательность работы с малыми количествами солей.

### I. МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ И АППАРАТУРА

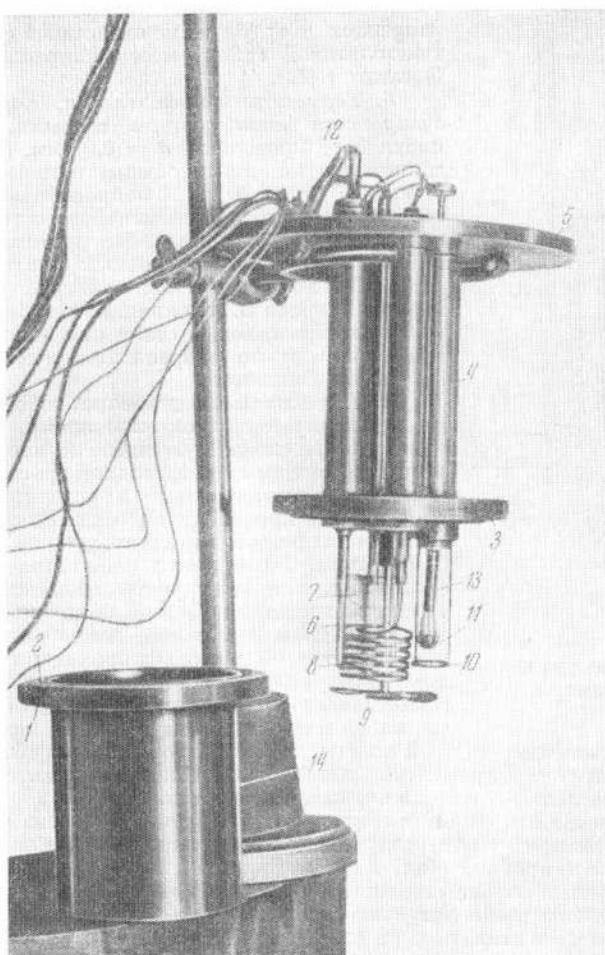
Нами был построен герметический калориметр с постоянным тепломеном (адиабатический), позволявший измерять малые теплоты при 70—80° С или даже при более высокой температуре.

Опубликованное подробное описание калориметра для измерения теплот адсорбции дало возможность уверенно и быстро решить вопрос постройки прибора, в большой мере аналогичного калориметру А. В. Киселева [6].

Изменение температуры калориметра, происходящее вследствие реакции между солями платины и водным раствором аммиака, измерялось термометром сопротивления. Калориметрический сосуд был окружен жидкостной оболочкой, температура которой автоматически регулировалась так, чтобы теплообмен калориметра в начальном и конечном периодах опыта оставался неизменным.

Калориметрическая установка состоит из: 1) собственно калориметра, 2) оболочки, 3) устройства для автоматического регулирования температуры оболочки и 4) измерительной схемы. Описание устройств, указанных в пунктах 3 и 4, будет дано в III и IV разделах.

1. Собственно калориметр (фиг. 1). Внешний стакан (14) калориметра, изготовленный из нержавеющей стали, имеет стенки толщиной 0,7 мм, снабжен



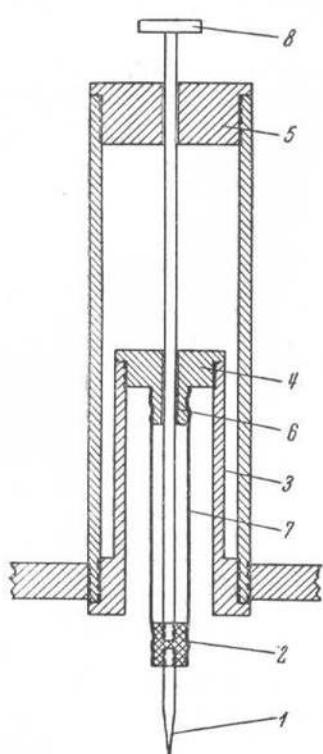
Фиг. 1. Общий вид калориметра

фланцем (1) с канавкой, залитой свинцом (2). Крышка из нержавеющей стали имеет два кольцевых ножа (3) и может герметически закрывать стакан; при этом ножи с помощью восьми винтов вдавливаются в свинец прокладки.

Пять труб (4) из нержавеющей стали, имеющие на концах правую и левую резьбу, ввинчены в крышку и в латунный диск, закрывающий при работе отверстие в жидкостной оболочке. Винтовые соединения труб с крышкой герметизированы проклейкой

бакелитовым лаком. В трубах закреплены: а) термометр сопротивления (6) для измерения изменений температуры калориметра; б) термометр сопротивления (7) для автоматического регулирования температуры оболочки; в) нагреватель (8), имеющий вид спирали; г) приспособление для внесения вещества — «разбивальница» и ажурная корзинка (10) из нержавеющей стали, о дно которой разбивается ампула (11) с исследуемым веществом; эта корзинка закреплена в текстолитовой шайбе, навинчивающейся на выступающую часть трубы; д) ось мешалки (9) с подшипниками и сальником.

Реакция проводится в цилиндрическом сосуде из нержавеющей стали  $65 \times 85$  мм, имеющем миллиметровые стенки. Этот сосуд вставляется во внешний стакан и удерживается в нем крестообразной текстолитовой подставкой с зазором около 10 мм.



Фиг. 2. Устройство для раздавливания ампул

ляют основные преимущества этой конструкции, предложенной проф. П. Г. Стрелковым. Стеклянная трубка нагревателя вклеена бакелитом в текстолитовую гайку, поставленную на бакелит.

г. Приспособление для внесения вещества. Исследуемое вещество помещают в ампулу — стеклянную пробирку с раздутым на конце тонкостенным шариком. Ампулу закрывают резиновой пробкой (фиг. 1,13), смазанной вакуумной смазкой. Резиновую пробку накалывают на острие стержня, проходящего через трубу из нержавеющей стали и выступающего выше латунного диска.

На фиг. 2 в разрезе схематически изображена трубка со стержнем для раздавливания ампул. Ампулу с помощью резиновой пробки укрепляют на острие (1) стержня. Острие соединено с остальной частью стержня с помощью текстолитового перехода (2) (см. также 2 на фиг. 3). Герметизация здесь осуществляется следующим образом: в трубу со стороны калориметра ввинчена трубка из нержавеющей стали (3), которая закрыта с одного конца завинчивающейся пробкой из нержавеющей стали с оливкой, имеющей отверстие (4). Стержень свободно проходит через отверстие этой пробки, а также через отверстие текстолитовой пробки (5), которая ввинчена в верхний конец трубы. На оливку металлической пробки (6), а также на текстолитовый переход стержня (2) надета резиновая трубка (7) (3 на фиг. 3). С помощью этой резиновой трубки (7) стержень держится на необходимой высоте. При надавливании на кнопку стержня (8) резиновая трубка растягивается, ампула упирается в дно корзинки и раздавливается. Метал-

а. Термометр сопротивления, служащий для измерения изменений температуры калориметра, имеет платиновый термоиздателейный элемент, сопротивлением около  $110 \Omega$ , впаянный в стекло и помещенный в тонкостенный стеклянный чехол. Стеклянный чехол закреплен в трубе из нержавеющей стали с помощью текстолитовой гайки, место закрепления проклеено бакелитом (12).

б. Термометр сопротивления, служащий для регулирования температуры оболочки, изготовлен из платиновой проволоки  $d = 0,04$  мм, бифилярно намотанной на пластинку слюды, и имеет сопротивление около  $127 \Omega$  при  $70^\circ\text{C}$ . Изолированный тонкой слюдой, термоиздателейный элемент этого термометра помещен в герметически закрытый платиновый чехол, паянny золотом и снабженный платиновой трубкой. Эта трубка впаяна в стеклянную трубку, через которую проходит провода. Стеклянная трубка закреплена в трубе из нержавеющей стали при помощи текстолитовой гайки; место закрепления текстолитовой гайки проклеено бакелитом.

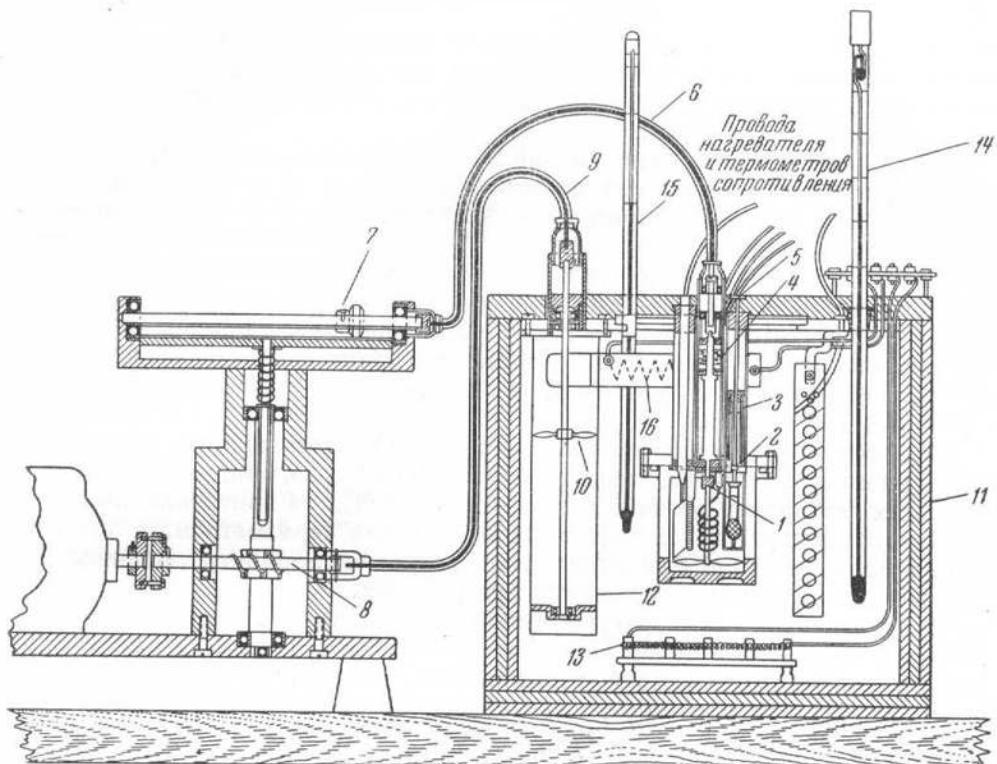
в. Нагреватель представляет собой манганиновую изолированную шелком проволоку, сопротивлением около  $13 \Omega$ , сложенную вдвое и проклеенную бакелитом. К концам нагревательной проволоки припаяны серебром медные токовые и потенциальные выводы. Для защиты проволоки нагревателя пами были изготовлены платиновый капилляр, длиной 50 см и диаметром 1,2 мм. Один конец капилляра кончается более широкой платиновой трубкой, впаянной в стекло. Проволока нагревателя с выводами, после тщательной изоляции спая и выводов, помещалась в платиновый капилляр так, что выводы проходили через стеклянную трубку. Капилляр сплющивали, испытывали на герметичность и свивали в спираль. Надежность защиты, малая масса и малая тепловая инерция представляют основные преимущества этой конструкции, предложенной проф. П. Г. Стрелковым.

г. Приспособление для внесения вещества. Исследуемое вещество помещают в ампулу — стеклянную пробирку с раздутым на конце тонкостенным шариком. Ампулу закрывают резиновой пробкой (фиг. 1,13), смазанной вакуумной смазкой. Резиновую пробку накалывают на острие стержня, проходящего через трубу из нержавеющей стали и выступающего выше латунного диска.

На фиг. 2 в разрезе схематически изображена трубка со стержнем для раздавливания ампул. Ампулу с помощью резиновой пробки укрепляют на острие (1) стержня. Острие соединено с остальной частью стержня с помощью текстолитового перехода (2) (см. также 2 на фиг. 3). Герметизация здесь осуществляется следующим образом: в трубу со стороны калориметра ввинчена трубка из нержавеющей стали (3), которая закрыта с одного конца завинчивающейся пробкой из нержавеющей стали с оливкой, имеющей отверстие (4). Стержень свободно проходит через отверстие этой пробки, а также через отверстие текстолитовой пробки (5), которая ввинчена в верхний конец трубы. На оливку металлической пробки (6), а также на текстолитовый переход стержня (2) надета резиновая трубка (7) (3 на фиг. 3). С помощью этой резиновой трубки (7) стержень держится на необходимой высоте. При надавливании на кнопку стержня (8) резиновая трубка растягивается, ампула упирается в дно корзинки и раздавливается. Метал-

лические нарезки заклеены бакелитовым лаком или герметизированы прокладками из мягкой резины.

*д. Мешалка.* Перемешивание осуществляется пропеллером из нержавеющей стали, вращающимся со скоростью 330 об/мин и расположенным вблизи дна цилиндрического реакционного сосуда. Небольшая пластинка под пропеллером препятствует веществу собираться в центре на дне сосуда. Ось мешалки изготовлена из нержавеющей стали и вращается в двух текстолитовых подшипниках скольжения, помещенных в центральной трубе прибора. Текстолитовый переход (фиг. 3, 1) соединяет эту ось со стержнем из нержавеющей стали, на котором посажен пропеллер. В верхней части центральной



Фиг. 3. Калориметр (разрез)

трубы, через которую проходит ось мешалки, находится сальник (фиг. 3, 4), набитый асbestosовым шнуром, пропитанным специальной графитовой смазкой из солидола и канифоли.

Ось мешалки с помощью специального приспособления (фиг. 3, 5) соединяется с гибким валом (фиг. 3, 6), приводимым во вращение от редуктора (фиг. 3, 7). Редуктор позволяет выбрать скорость размешивания между 500 и 180 об/мин. Он имеет два вала, один (фиг. 3, 7) для передачи движения мешалки калориметра, и другой (фиг. 3, 8), для приведения в движение мешалки оболочки (фиг. 3, 10), осуществляющее со скоростью 1200 об/мин, также при помощи гибкого вала (фиг. 3, 9).

Оболочка калориметра представляет собой латунный цилиндрический сосуд, емкостью около 30 л, заполненный смесью керосина с трансформаторным маслом (1 : 1); эта смесь при температуре 70° С, при которой производились измерения, перемешивается достаточно хорошо. Оболочка изолирована тремя слоями толстого (1 см) технического войлока (фиг. 3, 11); сверху войлока надет фанерный чехол. Мешалка оболочки помещена в трубе (фиг. 3, 12). В верхней части трубы, немного ниже уровня жидкости, вырезаны окна, к краям которых припаяны два желоба. Подобным устройством пользовался в своем калориметре А. В. Киселев [6]. Жидкость втягивается мешалкой снизу и растекается по желобам.

Оболочка имеет два нагревателя. В нижней части помещен нагреватель, выполненный из толстой никромовой проволоки (фиг. 3, 13) сопротивлением около 35 Ω, укрепленный на текстолитовых изоляторах. Этот нагреватель служит для разогрева оболочки

до температуры опыта. Во время опыта в этом нагревателе выделяется постоянная мощность, почти достаточная для компенсации теплопотерь оболочки.

Второй нагреватель (фиг. 3, 16), сопротивлением в  $125\ \Omega$ , из тонкой константановой проволоки, расположен зигзагообразно в желобах мешалки. Этот нагреватель позволяет автоматически регулировать температуру оболочки так, чтобы теплообмен калориметра с оболочкой всегда был малым и неизменным во время калориметрического опыта.

## II. МЕТОД ПОДДЕРЖАНИЯ УСЛОВИЙ ПОСТОЯННОГО ТЕПЛООБМЕНА

Автоматическое регулирование температуры оболочки в калориметрических опытах успешно применяется как при работе в малом интервале температур, близких к комнатным, так и при измерениях в широком интервале, вплоть до  $400^\circ\text{C}$  [7].

В построенном нами приборе, так же как и в калориметре А. В. Киселева [6], автоматическое регулирование температуры оболочки осуществлялось при помощи термометров сопротивления, один из которых помещен в калориметр, а другой в оболочку. Термометр, помещенный в калориметр, имеет сопротивление около  $127\ \Omega$ , питается током порядка  $1 \cdot 10^{-2}\text{A}$  и, следовательно, рассеивает мощность порядка  $1,3 \cdot 10^{-2}\text{ w/сек}$ . Так как в калориметре находится еще один термометр, примерно такого же сопротивления и питаемый током такой же силы, то общая мощность, рассеиваемая термометром, составляет около  $2,6 \cdot 10^{-2}\text{ w/сек}$ , или около  $0,6 \cdot 10^{-2}\text{ кал/сек}$ .

При теплоемкости системы около  $300\text{ кал/град}$  мощность, рассеиваемая термометрами, вызывала ход порядка  $1,2 \cdot 10^{-3}\text{ град/мин}$ ; так как подъем в опытах составляет величину порядка  $5 \cdot 10^{-2}\text{ }^\circ\text{C}$ , то изменение температуры калориметра, вследствие выделения тепла термометром, в течение часа примерно равно изменению температуры калориметра, происходящей вследствие выделения теплоты при реакции.

Если изменение температуры калориметра, вызываемое работой термометров, соизмеримо с изменением температуры, вызываемой реакцией, точные измерения практически невыполнимы. Поэтому оболочку следует поддерживать при температуре несколько меньшей температуры калориметра так, чтобы мощность, рассеиваемая термометрами и мешалкой, по возможности точно компенсировалась теплообменом калориметра с оболочкой.

При малых подъемах и большой чувствительности термометра, служащего для измерения изменения температуры, требования, предъявляемые к автоматическому регулированию температуры оболочки, достаточно велики, как в смысле чувствительности, так и в смысле воспроизводимости.

Условия постоянного теплообмена, которые надлежало выполнить, имеют вид:

$$\begin{aligned} \vartheta &= T + \delta T \\ \frac{d\vartheta}{d\tau} &= \frac{dT}{d\tau} \end{aligned}$$

Здесь  $\vartheta$  — температура калориметра,  $T$  — температура оболочки;  $\delta T$  — разность температур калориметра и оболочки, достаточная для создания теплопотока, компенсирующего мощность, рассеиваемую при работе термометров и мешалки, и  $\tau$  — время.

В начальном и конечном периоде  $\frac{d\vartheta}{d\tau} = 0$  и оба условия выполняются.

В главном периоде  $\frac{d\vartheta}{d\tau} \neq 0$ , при этом всегда наблюдается некоторое от-

ставание температуры оболочки. Если главный период достаточно продолжителен и если вскоре после начала реакции тепло выделяется с неизменной скоростью, то после некоторой перерегулировки выполняется только второе условие. В конечном периоде, опять-таки после перерегулировки, снова  $\frac{d\vartheta}{d\tau} = 0$  и выполняются оба условия.

В главном периоде опыта, при работе с максимальным реле, величина отставания температуры оболочки  $\Delta T$  (возрастание эффективной разности температуры оболочки и калориметра) в первом приближении пропорциональна скорости изменения температуры калориметра  $\frac{d\vartheta}{d\tau}$ .

В рассматриваемом здесь случае:

$$\Delta T = \vartheta - (T_0 + \delta T) = A \frac{d\vartheta}{d\tau} \quad (1)$$

Здесь  $A$  — константа, характеризующая инерцию оболочки и регулирующего устройства, имеет смысл, аналогичный константе запаздывания в выражении для установившегося хода температуры термически инертного тела, погруженного в среду с линейно меняющейся температурой. Из выражения (1) следует, что при работе с максимальным реле относительная погрешность опыта, вследствие нарушения теплообмена, определяется отношением подъемов температуры калориметра в некотором стандартном опыте и в опыте реальном и, в принятом приближении, в некоторых пределах не зависит от скорости изменения температуры и продолжительности опыта [7]<sup>1</sup>.

В случае пропорционального реле через нагреватель оболочки в начальном периоде течет ток силы  $i_0$ , компенсирующий теплоток от оболочки. Если в первом приближении считать, что избыточная сила тока в главном периоде пропорциональна отставанию  $\Delta T$  оболочки, то сила тока в нагревателе оболочки в главном периоде будет:

$$i_1 = i_0 + k(\Delta T)$$

Ток силы  $i_1$  необходимо пропускать в нагреватель оболочки для того, чтобы компенсировать теплопотери оболочки и нагревать ее со скоростью  $\frac{dT}{d\tau}$ , равной скорости нагревания калориметра  $\frac{d\vartheta}{d\tau}$ .

Мощность  $w_1$ , выделяемая током  $i_1$ , в главном периоде опыта будет:

$$w_1 = w_0 + c \frac{dT}{d\tau} = ai_1^2 = a(i_0 + k\Delta T)^2 \quad (2)$$

Здесь  $w_0 = ai_0^2$  — мощность, выделяемая в начальном периоде ( $a = Jr$  — коэффициент пропорциональности,  $r$  — сопротивление нагревателя,  $J$  — коэффициент Джоуля),  $c$  — теплоемкость оболочки. Решая (2) относительно  $\Delta T$  и полагая  $\frac{dT}{d\tau} = \frac{d\vartheta}{d\tau} = \alpha$ , находим

$$\Delta T = -\frac{i_0}{k} \pm \sqrt{\frac{i_0^2}{k^2} + \frac{\alpha c}{a}} \quad (3)$$

Можно найти значения  $i_1$  и  $i_0$ , при которых выражение (3) может быть с заданной точностью приближенно представлено линейной функцией, т. е. уравнением вида (1). Отыскав такое приближение, можно пока-

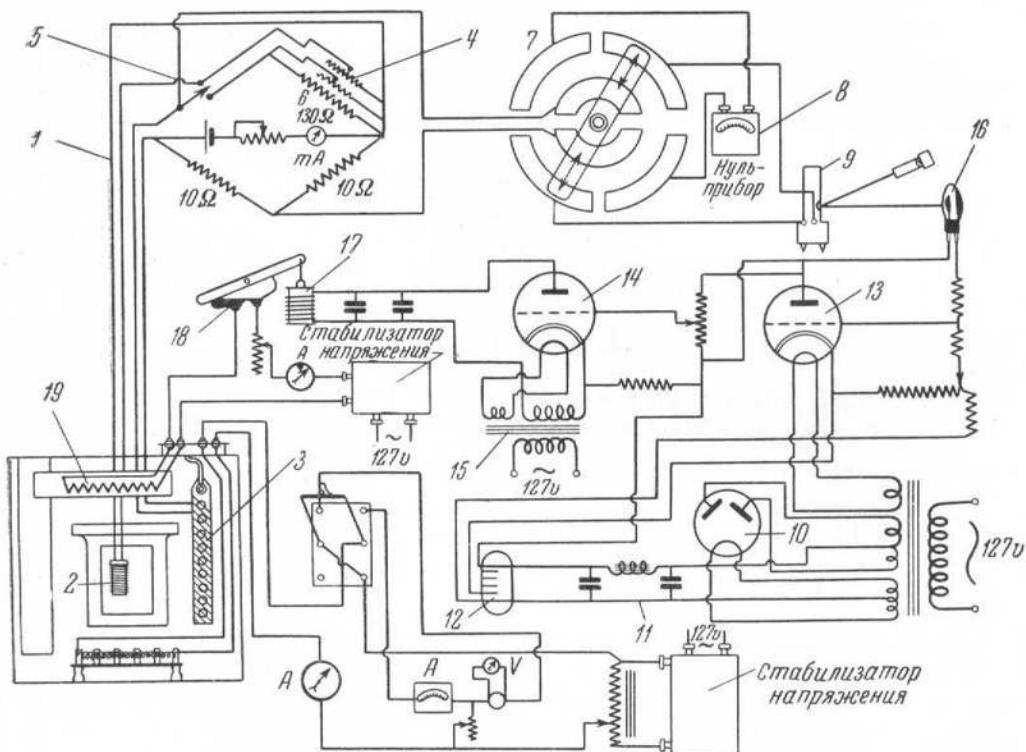
<sup>1</sup> В принятом приближении полагают, что периоды неустановившегося хода температуры калориметра малы, сравнительно с продолжительностью опыта.

зать, что относительная погрешность независима от скорости изменения температуры калориметра и продолжительности опыта; это условие, являющееся, как указывалось выше, прямым следствием уравнения (1), не может быть непосредственно получено из выражения (3). Таким образом, в случае работы с пропорциональным реле можно ожидать, что простое выражение для относительной погрешности, полученное в [7], должно быть заменено более сложным соотношением.

Совершенно ясно, что изложенные выше соображения имеют характер сравнительно грубых оценок, однако они, а также тот факт, что нам не удалось получить достаточно стабильный режим работы тиатронов, при длительной их эксплуатации в схемах фазового управления, заставили остановиться на управлении температурой оболочки при помощи максимального реле.

### III. СХЕМА АВТОМАТИЧЕСКОЙ РЕГУЛИРОВКИ

Схема автоматической регулировки представлена на фиг. 4. Управление температурой оболочки осуществляется с помощью моста Уиттена (1) с постоянными



Фиг. 4. Схема регулировки

плечами равного сопротивления, осуществленными бифилярно намотанными катушками манганиновой проволоки. Двумя другими плечами являются два термометра сопротивления, один из которых помещен в калориметр (2), а другой в оболочку (3). Параллельно термометру, помещенному в калориметр, включен пятидекадный магазин сопротивлений (4).

Для удобства работы необходимо иметь возможность термостатировать оболочку перед началом опыта. Для этого при помощи переключателя (5) включается постоянное сопротивление (6) около  $130\ \Omega$ , выполненное в виде бифилярно намотанной

катушки манганиновой проволоки. Параллельно этой катушке включен еще один пятидекадный магазин сопротивлений. Постоянные сопротивления моста компактно смонтированы на панели из изолятора и погружены в масло.

Свободный от собственных термо-э. д. с. переключатель (7) с ламмелями и щетками из красной меди позволяет включать в диагональ моста стрелочный нульприбор (8) или зеркальный гальванометр (9) (период 2,7 сек., чувствительность к напряжению 1 мм/м =  $5,7 \cdot 10^{-8}$  в; внутреннее сопротивление 5,5 Ω; внешнее критическое сопротивление 47 Ω). Зеркальный гальванометр помещен на подвес типа Столетова — Юлиуса. Надежная изоляция подвеса от консоли и соответствующим образом выполненное замыкание различных частей схемы выравнивают потенциалы буждающих токов и позволяют избавиться от помех.

Управление током регулировочного нагревателя оболочки осуществляется фотореле, фотоэлемент которого (16) расположен на расстоянии около 2,5 м от гальванометра. Схема двухкаскадного фотореле видна на фиг. 4. Ток, выпрямленный кенотроном ВО—188 (10) и слаженный фильтром (11), питает стабильвольт типа СГ—226 (12) и лампу 6 Ж 7 (13), являющуюся первым каскадом фотореле. Второй каскад фотореле осуществлен тиатроном ТГ—212 (14) с отдельным трансформатором (15). В автономной цепи тиатрона стоит качающееся реле (17, 18). Питание схемы осуществляется стабилизированным напряжением (феррорезонансный стабилизатор). Освещение или затемнение фотоэлемента, происходящее от поворота зеркальца гальванометра, вызывает включение или выключение тока (порядка 0,7 А) нагревателя (19), служащего для регулирования температуры оболочки. Ток и оба нагревателя оболочки поступают от стабилизатора напряжения. Такая схема оказалась вполне надежной в эксплуатации.

#### IV. ИЗМЕРЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ И РАБОТЫ ТОКА

Электрическая схема для измерения температуры и работы тока изображена на фиг. 5. В качестве индикатора, позволяющего осуществлять отсчеты изменения температуры калориметра, был выбран термометр сопротивления, работающий в схеме моста Уитстона (фиг. 5, 1).

Для получения необходимой чувствительности порядка  $2-5 \cdot 10^{-5}$  °C приходится питать мост достаточно большим током, так что через термометр идет ток порядка 10 мА. При этом, разумеется, термочувствительный элемент термометра (фиг. 5, 2), выполненный из тонкой платиновой проволоки (порядка 0,04—0,05 мм), перегревается и температура термометра, которую можно определить из положения равновесия моста отлична от температуры калориметра и зависит от силы тока, питающего термометр.

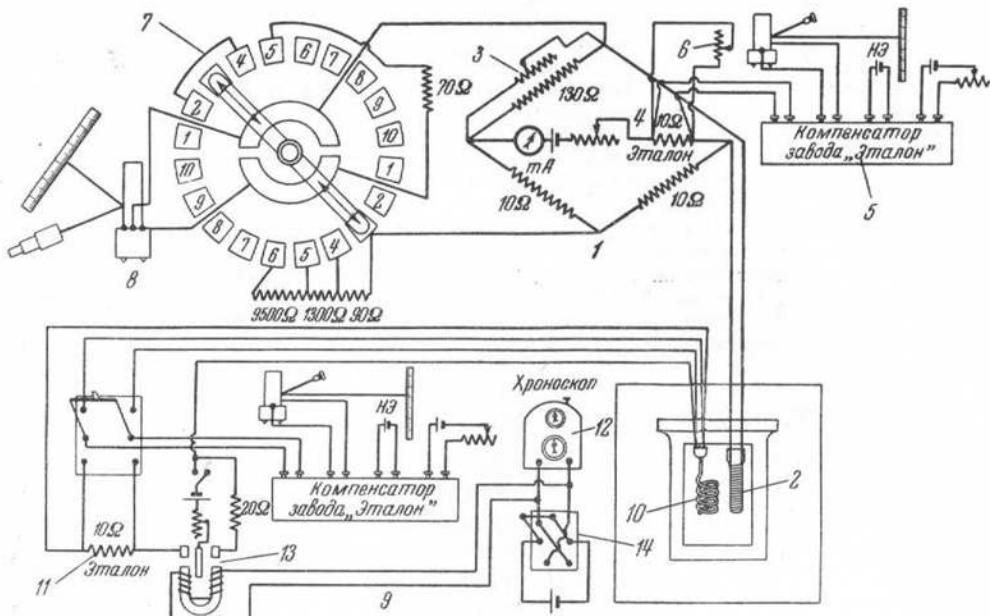
Применение такого метода измерения малых изменений температуры может показаться, на первый взгляд, несколько странным, однако он вполне надежен [6], если при измерениях соблюдать некоторые предосторожности, гарантирующие достаточную неизменность величины перегрева термочувствительной части термометра. Для этой цели в цепь питания моста было включено эталонное сопротивление в 10 Ω (5, 4); падение напряжения на этом сопротивлении измеряли потенциометром (фиг. 5, 5) каждые две минуты и поддерживали постоянным с помощью параллельно включенного магазина сопротивлений (фиг. 5, 6), так что ток, питающий мост, не менялся более чем на  $5 \cdot 10^{-6}$  А.

Зеркальный гальванометр (фиг. 5, 8)<sup>1</sup> включали в диагональ моста при помощи переключателя (фиг. 5, 7), свободного от собственных э. д. с. Контактное устройство переключателя было выполнено целиком из красной меди. Переключатель позволял включать гальванометр как непосредственно в диагональ моста, так и через дополнительные сопротивления в 9500 Ω, 1300 Ω и 90 Ω.

Гальванометр установлен на подвесе Столетова — Юлиуса, защищенном чехлом от потоков воздуха.

<sup>1</sup> Выражаем признательность канд. физ.-мат. наук Г. П. Мотулевич, любезно изготавлившей подвижные системы гальванометров, которыми мы пользовались.

Сопротивление термометра определяли из сопротивления параллельно включенного шестидесятного магазина сопротивлений (фиг. 5, 3) при равновесии моста. Работу тока, поступающего в нагреватель калориметра (фиг. 5, 10), определяли из показаний потенциометра, позволявшего измерять падение напряжения на нагревателе и эталонном сопротивлении в  $10\Omega$  (фиг. 5, 11), и показаний хроноскопа (фиг. 5, 12).



Фиг. 5. Измерительная схема

Для калибровки калориметра одновременно переключали ток с балластного сопротивления на нагреватель и включали хроноскоп. Такое одновременное включение с удобством осуществлялось импульсом тока от аккумулятора, включавшегося рубильником (фиг. 5, 14) в цепь реле хроноскопа и поляризованного реле (фиг. 5, 13).

#### V. ИЗМЕРЕНИЕ ТЕПЛОТЫ РАСТВОРЕНИЯ KCl

Для проверки правильности работы прибора была определена теплота растворения хлористого калия в воде при  $25^\circ$ . Навеску хлористого калия в 0,3010 г растворяли в 220 г воды, причем получали раствор с концентрацией  $0,0331 \frac{\text{мол. KCl}}{100 \text{ мол. H}_2\text{O}}$ , с поглощением в среднем 4179 кал/моль хлористого калия.

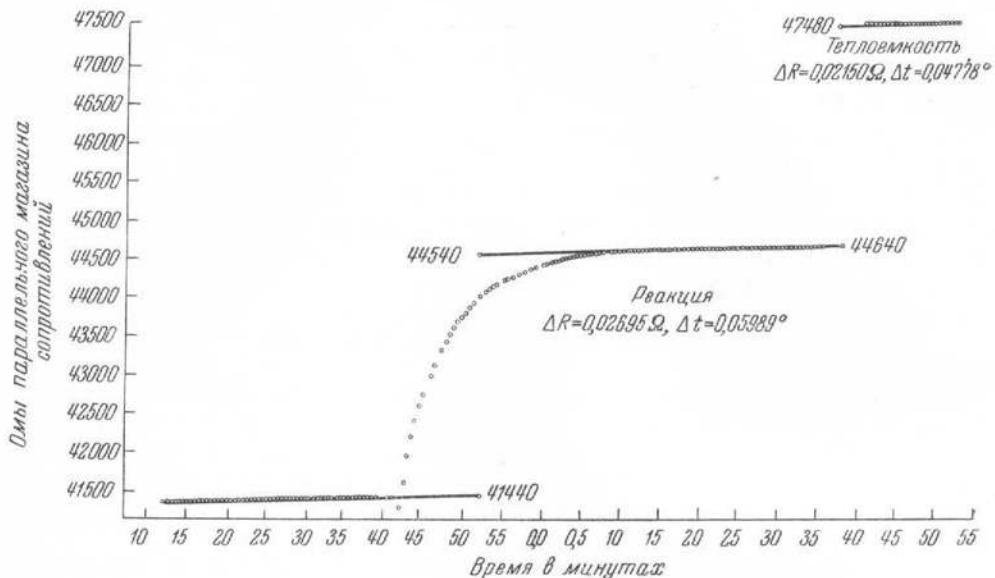
Результаты отдельных измерений сведены в табл. 1.

Полученный результат можно сравнить с результатами Ланге и Монгейма [8], дающих из измерений теплот разведения величины теплот растворения хлористого калия для концентрации 0,0181 и  $0,0354 \frac{\text{мол. KCl}}{100 \text{ мол. H}_2\text{O}}$ , равные соответственно, 4156,6 и 4167,9 кал/моль.

Линейно интерполируя между указанными величинами, получаем для концентрации  $0,0311 \frac{\text{мол. KCl}}{100 \text{ мол. H}_2\text{O}}$  — 4166,4 кал/моль, отличающуюся от проведенной выше средней из наших измерений на 0,34%.

Неизменность тока, идущего в нижний нагреватель оболочки, обеспечивалась применением феррорезонансного стабилизатора напряжения, батареи барреторов и дополнительным регулированием от руки реостатом. Стабильность тока контролировали большим стрелочным амперметром со шкалой на 1 А и наименьшим делением в  $1 \cdot 10^{-3}$  А. Обычно ток держался неизменным с точностью до  $0,5 \cdot 10^{-3}$  А.

К моменту, когда температура оболочки достигала  $70^\circ$ , температура калориметра была несколько ниже. Ток в нагревателе калориметра снижали, калориметр осторожно нагревали до температуры опыта (близкой



Фиг. 6. График опыта № 33. Розовая соль Магнуса; навеска 0,3 г

к  $70^\circ$ ), причем за нагревом следили по показаниям измерительного моста. Затем прибор переводили в режим постоянного теплообмена, для чего в плече регулировочного моста вместо постоянного сопротивления включали регулировочный термометр сопротивления, помещенный в калориметр, и изменением сопротивления параллельного магазина добивались «нулевого хода» температуры калориметра. При всех этих операциях контролировали неизменность тока, питающего оба моста, как на это уже указывалось выше.

После того, как в течение довольно длительного времени (порядка часа) наблюдалось постоянство температуры калориметра, приступали к выполнению собственно калориметрического опыта. Мы убедились, что нет нужды добиваться строго нулевого хода (полной неизменности во времени) температуры калориметра; достаточно, чтобы этот ход был мал и не менялся при изменениях температуры прибора, происходящих вследствие выделения или поглощения в нем тепла.

Для выполнения опыта записывали показания моста измерительного термометра в начальном периоде опыта, затем раздавливали ампулу с веществом и записывали показания моста в течение главного и конечного периодов опыта. Вслед затем определяли тепловое значение системы по работе тока, причем конечный период опыта с веществом служил начальным периодом опыта по определению теплового значения. Главный период опыта по определению теплового значения длился три-четыре минуты.

Реакция между аммиаком и цис- и транс-изомерами дихлородиамминплатины заканчивалась через четыре-пять минут. Опыты такой продолжительности можно было выполнить в калориметре с изотермической оболочкой, однако другие изомеры этого же состава реагируют с аммиаком довольно медленно, а так как в дальнейшем предполагалось исследование и этих веществ, необходимо было иметь прибор, позволяющий измерять тепловые эффекты медленно текущих реакций.

Ниже для иллюстрации работы прибора при длительно текущих реакциях приведен протокол опыта по измерению теплоты реакции водного раствора аммиака с розовым изомером соли состава  $[Pt(NH_3)_4] [PtCl_4]$ . Главный период опыта с этой солью длится около 35 минут.

Рассмотрение протокола опыта и графика хода температуры во время опыта (фиг. 6) показывает, что условия постоянства теплообмена выполняются достаточно хорошо. На фиг. 6 по оси ординат отложено сопротивление параллельного магазина в омах, а по оси абсцисс — время.

При расчете опыта вводили поправку на неполноту компенсации теплоты, выделяемой мешалкой и термометром, для чего ход начального и конечного периодов экстраполировали линейно на середину главного периода.

Как видно из фиг. 6 и протокола опыта, непосредственно после разбивания ампулы наблюдается понижение температуры и только вслед за тем температура подымается, вследствие выделения теплоты реакции. Это падение температуры происходит из-за испарения аммиака в пузырек воздуха, содержащийся в ампуле с веществом и проходящий через раствор при раздавливании ампулы.

Величину этого «эффекта пузырька» можно определить при исследовании медленно идущих (как приведенная выше в качестве примера) реакций, так как при этом наблюдаемый «эффект пузырька», происходящий практически мгновенно, не искаляется заметно вследствие выделения тепла при реакции. В опытах, протекающих быстро, как в случае цис- и транс-дихлородиамминплатины, поправка на этот эффект могла быть введена по средней величине.

#### Протокол опыта № 33

Время	Сопротивление параллельного магазина сопротивлений, в омах	Время	Сопротивление параллельного магазина сопротивлений, в омах
20 ч. 12 м.	41371 41371	20 ч. 20 м.	41380
13	41370 41370	21	41378 41380
14	41370 41370	22	41380 41383
15	41370 41370	23	41383 41385
16	41370 41372	24	41387 41388
17	41372 41372	25	41391 41393
18	41372 41374	26	41393 41396
19	41378 41380	27	41397 41396

(продолжение)

Время	Сопротивление параллельного магазина сопротивлений, в омах	Время	Сопротивление параллельного магазина сопротивлений, в омах
20 ч. 28 м.	41398 41399	20 ч. 52 м.	— 44000
29	41400 41400	53	44050 44080
30	41400 41400	54	44120 44150
31	41400 41402	55	— 44200
32	41403 41405	56	44220 44240
33	41405 41407	57	— 44280
34	41410 41410	58	44340 —
35	41410 41410	59	44350 44365
36	41410 41412	21 ч. 00 м.	— 44460
37	41413 41413	01	44415 44430
38	41415 41416	02	44450 44480
39	41417 —	03	44470 44485
40	— 41420	04	44500 44505
41	41422 (разбита ампула)	05	44510 44520
42	41280 41600	06	44530 44533
43	41940 42190	07	44540 44545
44	42390 42590	08	44555 —
45	— 42720	09	44565 44570
46	42970 43100	10	44570 44574
47	— 43300	11	44577 44580
48	43400 43500	12	44580 44583
49	43590 43680	13	44585 44587
50	43720 43780	14	44590 44590
51	43850 43910	15	44590 44590

(продолжение)

Время	Сопротивление параллельного магазина сопротивлений, в омах	Время	Сопротивление параллельного магазина сопротивлений, в омах
21 ч. 16 м.	44590 44593 17 44595 44597 18 44598 44599 19 44600 44601 20 44602 44603 21 44602 44605 22 44606 44607 23 44607 44610 24 44610 44608 25 44610 44610 26 44610 44612	21 ч. 27 м. 28 29 30 31 32 33 34 35 36 Включен ток в нагреватель калориметра	44614 44615 44616 44617 44620 44620 44621 44621 44623 44623 44625 44626 44628 44628 44630 44631 44630 44632 44632 44632

## Измерение мощности тока

Сила тока, в амперах	Напряжение, в вольтах
0,145649	1,87167
0,145647	1,87164
0,145645	1,87161

Время 216,134 сек.

Время	Сопротивление параллельного магазина сопротивлений, в омах	Время	Сопротивление параллельного магазина сопротивлений, в омах
21 ч. 42 м.	47520 47510 43 47510 47510 44 47508 47506	21 ч. 45 м. 46 47	47504 47505 47504 47507 47510 47508

(окончание)

Время	Сопротивление параллельного магазина сопротивлений, в омах	Время	Сопротивление параллельного магазина сопротивлений, в омах
21 ч. 48 м.	47510 47510	55	47560 47563
49	47511 47512	56	47566 47572
50	47514 47517	57	47578 47585
51	47521 47524	58	47590 47595
52	47528 47532	59	47600 47608
53	47540 47542	22 ч. 00 м.	47614 47620
54	47545 47553		

При расчете опыта подъем температуры калориметра  $\Delta R$  выражали в условных градусах — омах измерительного термометра, тепловое значение калориметра  $C_\Omega$  выражали в кал/ $\Omega$ , после чего вычисляли тепловой эффект реакции  $Q$  в кал/г.

Подъем температуры в омах рассчитывали по обычной формуле:

$$\frac{1}{R} = \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \text{ или } R = \frac{1}{\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}}$$

Подъем температуры при реакции:

$$R_{p_1} = \frac{1}{\frac{1}{127,043} + \frac{1}{41440}} = 126,65471\Omega$$

$$\Delta R_p = 0,02695\Omega$$

$$R_{p_2} = \frac{1}{\frac{1}{127,043} + \frac{1}{44540}} = 126,68166\Omega$$

Подъем температуры при определении теплового значения калориметра

$$R_{T_1} = \frac{1}{\frac{1}{127,043} + \frac{1}{44640}} = 126,68247\Omega$$

$$\Delta R_T = 0,02150\Omega$$

$$R_{T_2} = \frac{1}{\frac{1}{127,043} + \frac{1}{47480}} = 126,70397\Omega$$

Тепловое значение рассчитывали по формуле:

$$C_\Omega = \frac{Q_T}{\Delta R_T}, \quad Q_T = i \cdot v \cdot \tau \cdot 0,23895,$$

Таблица 1  
Теплота растворения KCl в воде

№ опыта	$Q$ — теплота растворения, кал/моль	$Q$ ср. — $Q$
1	4175	+4
2	4182	-3
3	4180	-1
$Q$ ср. 4179		

Следует отметить, что малый разброс измеренных величин, полученный в этих опытах, является счастливой случайностью, так как оценки погрешностей позволяли ожидать разброс порядка  $\pm 0,5\%$ .

Так как расхождение данных, полученных нами и Ланге, менее этой величины, то можно считать, что эта проверка показала удовлетворительность работы прибора.

## VI. ИЗМЕРЕНИЕ ТЕПЛОВЫХ ЭФФЕКТОВ

Для измерения тепловых эффектов необходимо разогреть калориметр до температуры опыта, привести в действие автоматическое управление оболочки, добившись стационарного состояния теплообмена, измерить изменение температуры при реакции исследуемых солей с аммиаком и в целях калибровки измерить подъем температуры при введении в калориметр определенного количества тепла.

В стеклянную ампулу, представляющую собой маленькую пробирку с раздутым на конце тонкостенным шариком, объемом около 1 мл, отвешивали определенное количество (0,3 г) исследуемой соли. Ампулу с веществом плотно закрывали резиновой пробкой, смазанной вакуумной смазкой. Пробку с ампулой укрепляли (накалывали) на острие стержня «разбивальницы» (фиг. 2, 1). Калориметрический сосуд наполняли взвешенным количеством (210,0 г) водного раствора аммиака, приготовленного заранее в большом количестве и содержащего 9,4%  $\text{NH}_3$ . Сосуд с раствором аммиака помещали во внешний стакан. Внешний стакан закрывали, герметизировали и помещали в оболочку. Калориметр и оболочку разогревали до  $70^\circ \text{C}$ , для чего в нагреватель калориметра включали ток порядка 1 А, а в нижний нагреватель оболочки — порядка 5 А. После того, как достигалась желаемая температура ( $70^\circ \text{C}$ ), о чем можно было судить по показаниям ртутно-стеклянного термометра (фиг. 3, 15) и термометра Бекмана (фиг. 3, 14), помещенных в оболочку, и по показаниям моста, служащего для регулирования температуры, приводилось в действие реле, и оболочка автоматически терmostатировалась. Для автоматического терmostатирования выключали регулировочный термометр сопротивления, помещенный в калориметр, а вместо него включали постоянное сопротивление (около  $130 \Omega$ ) с параллельно включенным пятидекадным магазином сопротивлений.

При терmostатировании ток, идущий в нижний нагреватель оболочки, снижали и устанавливали несколько меньшим, чем это необходимо для полной компенсации теплопотерь оболочки. Необходимая дополнительная мощность выделялась в нагревателе, расположенному в желобах мешалки и связанном с фотореле.

где  $i$  — сила тока в амперах;  $v$  — напряжение в вольтах;  $\tau$  — время в секундах.

$$Q_T = 0,145647 \cdot 1,87164 \cdot 216,134 \cdot 0,23895 = 14,078 \text{ кал}$$

$$C_{\Omega} = \frac{14,078}{0,02150} = 654,81 \text{ кал}/\Omega$$

$$\text{Тепловой эффект реакции } Q = \frac{654,81 \cdot 0,02695}{0,3000} = 58,82 \text{ кал/г.}$$

Так как объемы различных ампул и их заполнение были примерно одинаковыми, то и величина «эффекта пузырька» была достаточно постоянная, как это видно из табл. 2.

Величины  $q$  во второй графе таблицы представляют собой измеренные в калориметре теплоты для «эффекта пузырька», помноженные на коэффициент  $1/0,3$ .

Таблица 2  
«Эффект воздушного пузырька»

№ опыта	«Эффект воздушного пузырька» $q$ , в кал.	$q - \bar{q}$	$(q - \bar{q})^2$
1	-6,60	+0,39	0,152 <sub>1</sub>
2	-7,33	-0,34	0,415 <sub>6</sub>
3	-6,60	+0,39	0,152 <sub>1</sub>
4	-7,43	-0,44	0,193 <sub>3</sub>
			0,613 <sub>4</sub>

Среднее арифметическое  $\bar{q} = -6,99$  кал

Средняя квадратичная ошибка отдельного опыта  $S = \pm 0,45$  кал

Средняя квадратичная ошибка среднего  $\pm 0,22$  кал

Приводимые ниже табл. 3 и 4 содержат теплоты, отнесенные также к 1 г исследуемого вещества.

Таким образом, величины табл. 2 можно непосредственно сравнивать с величинами табл. 3 и 4. В третьей графе табл. 2 даны отклонения отдельных измерений от среднего, а в четвертой графе — квадраты этих отклонений.

### VII. ТЕПЛОТА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЦИС- И ТРАНС-ИЗОМЕРОВ ДИХЛОРОДИАММИНПЛАТИНЫ С ВОДНЫМ РАСТВОРОМ АММИАКА (9,4% NH<sub>3</sub>)

Ниже приведены результаты измерения теплоты взаимодействия цис- и транс-изомеров дихлородиамминплатины с водным раствором аммиака, содержащим 9,4% NH<sub>3</sub> при 70°C. Обе соли при этом дают хорошо растворимый тетраммин. Таким образом, разность измеренных теплот для цис- и транс-изомеров позволяет получить разность полной энергии этих двух веществ в твердом состоянии.

Синтез исследованных соединений. Цис-изомер дихлородиамминплатины (хлорид Пейроне) готовили по методу И. И. Черняева [9]. После приготовления соль была очищена перекристаллизацией, сперва из горячей воды, подкисленной соляной кислотой, затем из горячего слабо аммиачного раствора и, наконец, из воды.

Транс-изомер дихлородиамминплатины (хлорид второго основания Рейзе) получали нагреванием раствора тетрамминплатохлорида с большим

избытком концентрированной соляной кислоты в атмосфере углекислого газа. Соединение дважды перекристаллизовывали из воды, слегка подкисленной HCl.

Приготовленные образцы соединений были высушены в эксикаторе над  $P_2O_5$ . Как показал анализ на платину, они были достаточно чисты. Кристаллооптическое исследование, любезно выполненное Э. Е. Буровой, показало, что в этих двух веществах отсутствуют другие изомеры и посторонние примеси.

### Результаты измерений

Величины, приведенные в табл. 3 для цис-изомера и в табл. 4 для транс-изомера, представляют опытные факты, не исправленные на «эффект пузырька».

Таблица 3

Теплота реакции  $Q_1$  цис-изомера  $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$  с 9,4%-ным раствором  $NH_3$

№ опыта	Теплота реакции $Q_1$ в кал/г, без поправки на «эффект пузырька»	$Q_1 - \bar{Q}_1$
1	62,5 <sub>1</sub>	+0,13 <sub>8</sub>
2	61,9 <sub>4</sub>	-0,43 <sub>2</sub>
3	62,3 <sub>2</sub>	-0,05 <sub>2</sub>
4	62,7 <sub>2</sub>	+0,35 <sub>8</sub>

Среднее арифметическое  $\bar{Q} = 62,37$  кал/г

Средняя квадратичная ошибка отдельного опыта  $S = \pm 0,33_1$  кал/г

Средняя квадратичная ошибка среднего  $\pm 0,16_8$  кал/г

Как указано в предыдущем разделе, во второй графе даны величины, отнесенные к 1 г вещества, тогда как для опыта брали всегда 0,3000 г. Эти величины не исправлены на «эффект пузырька». В третьей графе приведены отклонения отдельных опытов от среднего.

Опыты 1 и 2 проведены с образцом вещества, синтезированным в ходе этой работы; опыты 3 и 4 — с веществом, применявшимся в прежней работе [10].

Таблица 4

Теплота реакции  $Q_2$  транс-изомера  $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$  с 9,4%-ным раствором  $NH_3$

№ опыта	Теплота реакции $Q_2$ в кал/г, без поправки на «эффект пузырька»	$Q_2 - \bar{Q}_2$
1	52,1 <sub>8</sub>	+0,02 <sub>5</sub>
2	52,1 <sub>5</sub>	-0,00 <sub>5</sub>
3	51,1 <sub>9</sub>	+0,03 <sub>5</sub>
4	52,1 <sub>0</sub>	-0,05 <sub>5</sub>

Среднее арифметическое  $\bar{Q}_2 = 52,1_8$  кал

Средняя квадратичная ошибка отдельного опыта  $S = \pm 0,183$  кал

Средняя квадратичная ошибка среднего  $\pm 0,09_8$  кал

Графы составлены аналогично соответствующим графикам табл. 2.

Опыты 1, 2 и 3 были проведены с образцом соединения, синтезированного в ходе этой работы, тогда как для опыта 4 было использовано соединение, уже применявшееся в работе [10].

### Обсуждение результатов

Разброс результатов измерений теплоты взаимодействия солей платины с раствором аммиака определяется суммой инструментальных ошибок, не превышающих 0,2% от измеряемых величин, непостоянством «эффекта пузырька» и неопределенностью экстраполяции хода предварительного и конечного периодов опыта.

Сравнение третьих граф таблиц позволяет думать, что разброс приведенных в них величин определяется одними и теми же причинами. Не следует считать, что результаты, приведенные в табл. 4, могут претендовать на большую точность, чем результаты табл. 2.

Это можно показать, опираясь на современную теорию ошибок [11], позволяющую получать надежные статистические оценки результатов даже малого числа измерений, т. е. в случаях, для которых прежние, классические, методы обычно не применялись, так как они не только не могли быть для них обоснованы, но и приводили к неверным результатам.

Как известно, приближенным значением «меры точности» измерений является выводимая из опытных данных средняя квадратичная ошибка  $S$  отдельного измерения. Величина  $S$ , приведенная в табл. 2, 3 и 4, лежит между 0,45 и 0,48, т. е. заметно различается для трех серий измерений. Следует решить вопрос, можно ли такое различие в величине  $S$ , полученное в различных сериях из четырех измерений, рассматривать как случайное, иными словами, следует решить, какова вероятность, что случайное значение  $S$  лежит вне пределов интервала  $0,45 > S > 0,18$ .

Если  $p$  — вероятность того, что  $S$  лежит внутри указанного интервала, то искомая вероятность будет  $1 - p$ .

Вероятность  $p$  можно найти, воспользовавшись табл. II в [11]. Для рассматриваемого случая  $p = 0,714$ . Искомая вероятность  $1 - p = 0,3$  не мала, а поэтому вполне возможно, что в отдельной серии из четырех измерений величина может выходить за указанный предел, а тем более лежать вблизи границ его. Этот результат дает право утверждать, что различие в оценочной величине  $S$  средней квадратичной ошибки для данных табл. 2, 3 и 4 является случайным и что разброс результатов измерений, приведенных в табл. 3 и 4, можно объяснить совокупностью тех же причин, что и при измерении «эффекта пузырька». Стремление получать более точные результаты необходимо приведет к дополнительному исследованию прибора, более полному и тщательному, чем выполненное нами для этой работы.

Разность теплот реакции цис- и транс-изомеров с раствором аммиака дает разность полной энергии этих двух соединений, для вычисления которой, разумеется, нет нужды исправлять полученные величины на «эффект пузырька».

Величины табл. 3 и 4, исправленные на «эффект пузырька», дадут теплоту реакции соответствующего изомера с 9,4%-ным раствором  $\text{NH}_3$ . Пользуясь табл. I в [11], получим, что с надежностью 0,95:

1) разность полных энергий цис- и транс-дихлородиамминплатины при  $70^\circ$  равна:  $10,2 \pm 0,6_s$  кал/г или  $3,0 \pm 0,2$  ккал/моль;

2) теплота реакции цис-дихлородиамминплатины с раствором, содержащим 9,4%  $\text{NH}_3$ , при  $70^\circ\text{C}$  равна:  $69,3_s \pm 0,6_s$  кал/г или  $20,8 \pm 0,2$  ккал/моль;

3) теплота реакции транс-дихлородиамминплатины с раствором, содержащим 9,4%  $\text{NH}_3$ , при 70°C равна:

$$59,2_5 \pm 0,6_8 \text{ кал/г или } 17,8 \pm 0,2 \text{ ккал/моль.}$$

При оценке точности полученных результатов принято во внимание, что не следует придавать большого значения различию в величине  $S$  для проведенных трех серий измерений.

Поэтому предварительная оценка приведенных выше величин для теплот реакций с аммиаком и разности полной энергии дана, исходя из среднего значения  $S=0,324$ , одинакового для всех трех серий измерений. Из этой величины  $S$  была оценена ошибка каждой серии измерений для надежности 0,95, оказавшаяся равной  $\pm 0,52$ . Приведенная выше ошибка для суммарных величин указывает интервал вокруг средней величины для серии из четырех измерений, внутри которого будет заключаться искомая величина. Оценка величины ошибки как  $\pm 0,68$  вычислена из вероятности одновременного для двух серий покрытия измеряемой величины интервалом  $\pm 0,52$  вокруг среднего, полученного с надежностью 0,95.

## ВЫВОДЫ

1. Предложен метод определения разности полной энергии изомерных ацидоаммиачных соединений платины путем измерения теплоты реакции изомеров с водным раствором аммиака.

2. Построен жидкостный герметический калориметр с постоянным теплообменом, позволяющий работать с летучими растворителями (раствор аммиака в воде) при повышенных температурах. Термометр калориметра имеет чувствительность порядка  $5 \cdot 10^{-5}$  С. Калориметрическая чувствительность прибора равна  $1,5 \cdot 10^{-2}$  кал. Количество соединения платины, необходимое для измерения, составляет 0,1—0,3 г.

3. Измерена теплота реакции цис- и транс-изомеров дихлородиамминплатины с водным раствором аммиака (9,4%  $\text{NH}_3$ ) при 70°C с погрешностью около 1%. Разность полной энергии цис- и транс-изомеров равна 3,0 кал/моль  $\pm 7\%$ .

Поступило в редакцию 10 ноября 1952 г.

## ЛИТЕРАТУРА

1. И. И. Черняев и Б. В. Птицын. Изв. Ин-та платины АН СССР, 1931, вып. 8, 260.
2. А. А. Гринберг и Б. В. Птицын. Изв. Ин-та платины АН СССР, 1932, вып. 9, 84.
3. А. В. Николаев. ДАН СССР, 1938, 20, 577.
4. А. В. Николаев и А. М. Рубинштейн. Изв. сектора платины ИОНХ АН СССР, 1948, вып. 21, 126.
5. А. М. Рубинштейн и А. Ф. Верещагин. ДАН СССР, 1946, 8, 701.
6. А. В. Киселев и др. ЖФХ, 1949, вып. 5, 576.
7. В. А. Соколов. ЖТФ, 1948, 18, 813.
8. E. Lange и J. Monheim. Z. phys. Chem., A, 1930, 150, 349.
9. И. И. Черняев. Изв. Ин-та платины АН СССР, 1931, вып. 8, 167.
10. И. И. Черняев, В. А. Соколов, Н. Е. Шмидт и Г. С. Муратская. ДАН СССР, 1948, 62 (2), 235.
11. В. И. Романовский. Основные задачи теории ошибок. М., Гостехиздат, 1947.