

О ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОМ КАЛОРИМЕТРИЧЕСКОМ МЕТОДЕ ИЗМЕРЕНИЯ ТЕПЛОТ ОБРАЗОВАНИЯ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ

М. С. ИВАНКИНА

(Представлено профессором доктором А. А. Воробьевым)

Образование твердого раствора сопровождается изменением свободной и внутренней энергии системы и ее энтропии. Изменение внутренней энергии системы равно теплоте образования твердого раствора.

Академик Н. С. Курнаков, С. Ф. Жемчужный и Ф. Рамбах [1, 2] под теплотой образования подразумевают величину, численно равную разности теплот растворения в воде механической смеси и твердого раствора одинакового веса и состава.

Теплота растворения механической смеси щелочно-галлоидных солей превышает теплоту растворения соответствующего твердого раствора тех же солей. Чем больше разность этих теплот растворения, тем больше потенциальная энергия твердого раствора и слабее связь ионов в решетке. Следовательно, величина теплоты образования является мерой устойчивости твердых растворов.

Сопоставления электрической прочности ряда твердых растворов с их теплотами образования — Q , проведенные в [3, 4], показали, что:

1) росту величины Q соответствует уменьшение электрической прочности;

2) максимум величины Q совпадает с минимумом электрической прочности;

3) с уменьшением величины Q электрическая прочность возрастает.

Такое однозначное соответствие между величинами электрической прочности и Q повышает интерес к исследованию последней.

Теплота образования твердого раствора может быть определена экспериментально несколькими способами [5]. Для водорастворимых твердых растворов щелочно-галлоидных солей применяется обычно калориметрический способ.

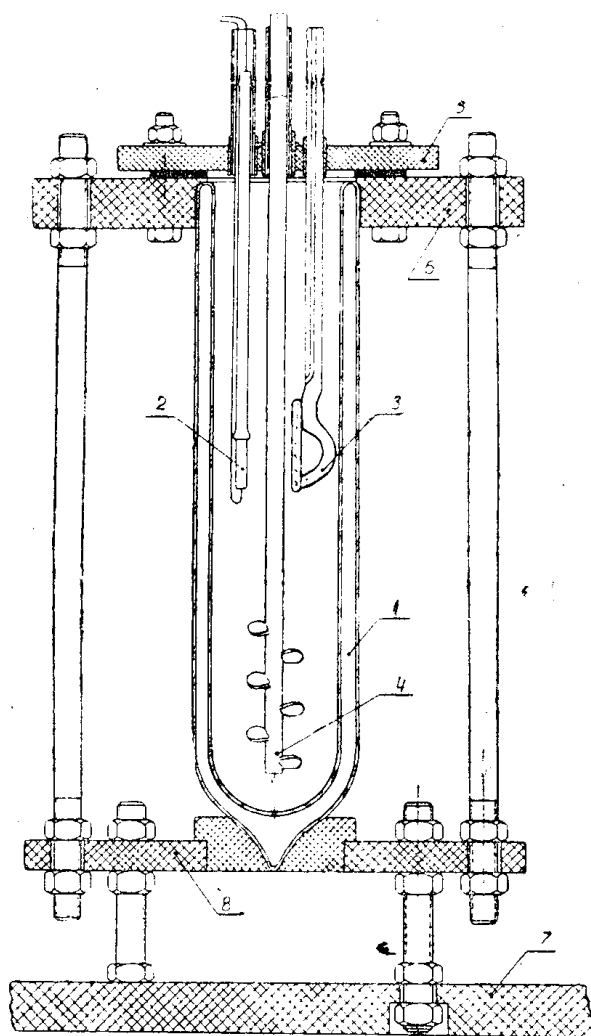
С. Ф. Жемчужный и Ф. Рамбах [2], несколько позднее С. Вржесневский [6], используя однососудный калориметрический способ, определили теплоты образования ряда твердых растворов. Но данные [2, 6] являются завышенными и не совпадают со значениями теплот образования, представленными более поздней теорией Гримма и Герцфельда [7]. Методику, аналогичную [2, 6], применили в своей работе Тамман и Крингс [8], значительно позднее — М. М. Попов и его сотрудники [9, 10].

Более удобным во многих отношениях, чем методы измерения, использующие только один сосуд, является двухсосудный метод, основанный на дифференциальном принципе, использование которого дает воз-

можно снизить влияние тепловых потерь на конечный результат до минимума. В 1938 г. Фонтелл [11] использовал дифференциальный калориметрический способ для определения теплот образования твердых растворов системы КСl—КВг. Затем этот метод применили Файнеман и Уоллис [12], Хови [13, 14] и др.

В наших измерениях был применен также дифференциальный калориметр, конструкция которого значительно упрощена. Краткое описание его приводится ниже.

Устройство калориметра изображено на фиг. 1. Калориметрическим сосудом служил сосуд Дьюара (1), емкостью 350 см³ с крышкой из тек-

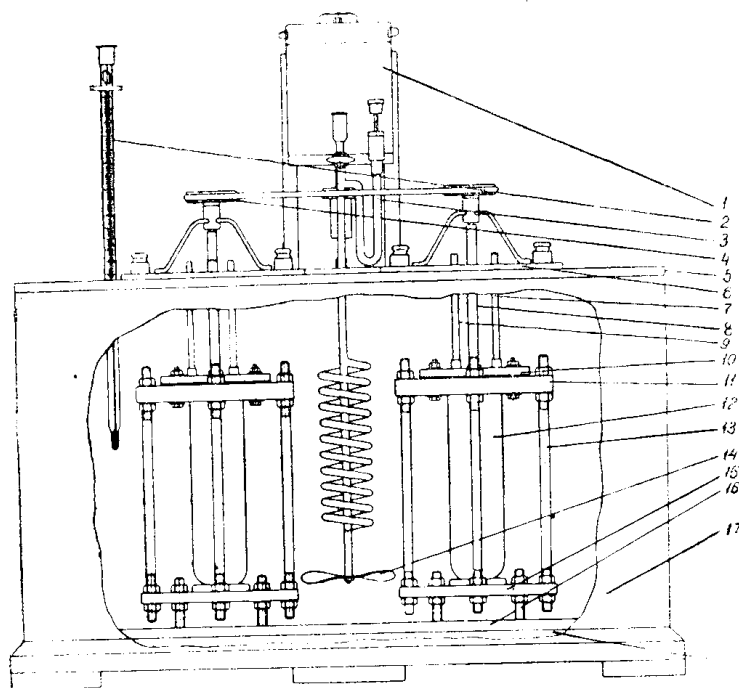


Фиг. 1. Схема калориметра
1 — сосуд Дьюара, 2 — термистор, 3 — приспособление для введения навески соли, 4 — мешалка, 5 — крышка калориметра, 6 — фланец, 7, 8 — подставка для калориметра.

столита (5). Крышка плотно прижималась при помощи 6 болтов к тек-
столитовому фланцу (6) с резиновой прокладкой. В крышке калориметра
имеются 3 отверстия, в которые вставлялись стеклянные трубочки для
введения стеклянной мешалки (4), выводов от термистора (2) и приспособ-
ления для навески соли (3). Последнее представляет собой стеклян-

ную ложечку диаметром 18 мм и высотой 15 мм, закрывающуюся пришлифованной стеклянной крышкой, при этом шлиф смазывался вакуумной смазкой. На крышечке была сделана петля с привязанной к ней шелковой ниткой, потянув за которую можно снимать крышку соледержателя, при этом вещество приводится в соприкосновение с водой калориметра.

Два таких калориметра помещались в термостат, представляющий собой деревянный резервуар емкостью 90 литров. Общий вид термостата с калориметрами показан на фиг. 2. При помощи ртутно-толуолового терморегулятора зигзагообразной формы (3), соединенного с электромаг-



Фиг. 2. Общий вид термостата с калориметрами.
1 — электромотор, 2 — термометр Бэкмана, 3 — терморегулятор, 4 — шкив, 5, 6 — крышки термостата, 7 — приспособление для навески соли, 8 — мешалка, 9 — термистор, 10 — крышка калориметра, 11 — фланец, 12 — сосуд Дьюара, 13, 15, 16 — станок для установки калориметра, 17 — термостат

нитным реле, и теплового сопротивления в термостате (17) температура поддерживалась постоянной с точностью $\pm 0,005^\circ\text{C}$. Термостатная жидкость перемешивалась при помощи мешалки (14), приводимой во вращение электромотором (1). Стеклянные мешалки (8) обоих калориметров с помощью того же электромотора вращались синхронно, в результате чего разность температур, вызываемая трением мешалок о воду, оставалась во время опыта постоянной. Температура в термостате фиксировалась по термометру Бэкмана (2). Все опыты проводились при стандартной температуре $25,0^\circ\text{C}$. Установка находилась в термостатируемой комнате.

Измерения теплот образования твердых растворов производились следующим образом. В дьюаровские сосуды наливало по 200 см^3 дистиллированной воды, предварительно нагретой до 25°C . В соледержатель первого сосуда помещалось 500—600 мг твердого раствора определенного молекулярного состава, в соледержатель второго сосуда — механическая смесь из составляющих твердый раствор солей того же веса и состава. Затем калориметры плотно закрывались крышками и помещались в тер-

мостат. Термисторы типа ММТ-4 включались в мостовую схему, индикатором которой служил зеркальный гальванометр типа М21-1, с чувствительностью в 10^{-10} А/мм.

Для достижения состояния теплового равновесия в калориметрах необходимо термостатирование в течение 4—5 часов. Когда было достигнуто тепловое равновесие, о чем свидетельствовало постоянство показаний гальванометра, снимали крышечки с приспособлений для навесок соли, и вещество растворялось в воде.

Как уже упоминалось выше, при растворении механической смеси и твердого раствора того же веса и состава поглощается разное количество тепла, то, естественно, возникает после растворения солей разность температур между двумя калориметрическими сосудами, о чем свидетельствует отклонение гальванометра. Проградуировав в калориях шкалу

Т а б л и ц а 1

Значения теплот образования твердых растворов KCl—KBr в зависимости от состава

Мол % KCl	Молекулярный вес	Навески			Q кал/г		Среднее значение Q $\frac{\text{кал}}{\text{г}}$	Q $\frac{\text{кал}}{\text{моль}}$
		твердый раствор в мг	механич. смесь в мг		тверд. раствор в 1 сосуде	тверд. раствор во 2 сосуде		
			KCl	KBr				
10	114,56	509,16	33,16	476	0,87	0,81	0,84	97
20	110,11	550,56	74,56	476	1,20	1,08	1,14	125
30	105,67	603,81	127,81	476	1,78	1,74	1,76	186
40	101,2	506,12	149,12	357	2,02	1,96	1,99	202
50	96,79	580,68	223,68	357	2,35	2,33	2,34	227
60	92,34	577,10	276,60	297,5	2,39	2,29	2,34	217
70	87,89	585,90	347,90	238	2,33	2,13	2,23	196
80	83,45	625,86	447,36	178,5	1,60	1,56	1,58	132
90	79,00	526,66	447,36	79,3	1,37	1,25	1,31	104

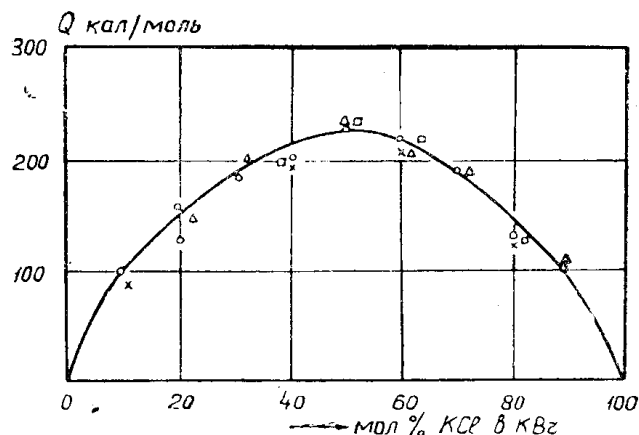
Т а б л и ц а 2

Значения теплот образования твердых растворов NaCl—KCl в зависимости от состава

Мол % NaCl	Молекулярный вес	Навески			Q кал/г		Среднее значение $Q \frac{\text{кал}}{г}$	$Q \frac{\text{кал}}{\text{моль}}$
		твёрдый раствор в мг	механич. смесь в мг		твёрд. раствор в 1 сосуда	твёрдый раствор во 2 сосуда		
			NaCl	KCl				
10	72,95	648,48	52,00	596,48	5,06	4,94	5,00	365
30	69,74	597,84	150,48	447,84	11,86	11,76	11,81	824
50	66,55	665,50	292,50	373,00	14,88	14,80	14,84	988
70	63,32	633,18	409,50	223,68	12,80	12,66	12,73	806
90	60,10	601,16	526,50	74,56	6,47	6,41	6,44	387

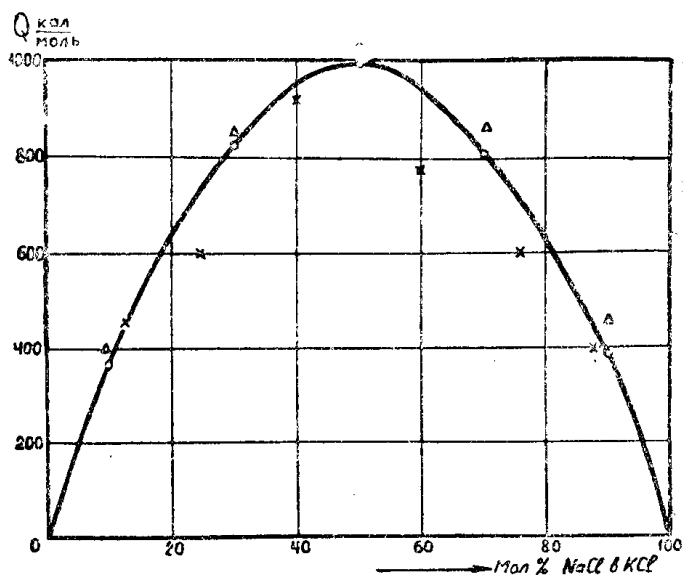
гальванометра по теплотам растворения KCl при $\pm 25^\circ C$ для бесконечно разведенных растворов [11], мы вычисляли по разности теплот растворения механической смеси и твердого раствора теплоту образования последнего. Опыт проводился дважды. При втором измерении в соледержатель первого сосуда помещали механическую смесь, в соледержатель второго сосуда—твердый раствор. Среднее из двух измерений принимали за значение теплоты образования исследуемого твердого раствора. Тепловая чувствительность установки $0,01 \text{ кал/мм}$ или $1,4 \cdot 10^{-4} \text{ град/мм}$.

Для проверки совершенства описанного дифференциального калориметра мы измерили теплоты образования твердых растворов достаточно хорошо изученных систем $KCl-KBr$ и $NaCl-KCl$ в зависимости от состава. Результаты наших измерений приведены в табл. 1—2 и на фиг. 3—4.



Фиг. 3. Зависимость теплоты образования твердых растворов системы $KCl-KBr$ от состава.

Δ —данные Фонтелла,
 $\square$ —данные Хови,
 $\times$ —данные Попова,
 $\circ$ —данные автора



Фиг. 4. Зависимость теплоты образования твердых растворов системы $NaCl-KCl$ от состава.

$\times$ —данные Жемчужного и Рамбаха,
 Δ —данные Баррета и Уоллиса,
 $\circ$ —данные автора

Как видно из фиг. 3—4, наши данные достаточно хорошо согласуются с данными Фонтелла [15], Хови [13], Баррета и Уоллиса [16].

Таким образом, описанный дифференциальный калориметр по конструкции является более простым по сравнению с ранее использованными [11, 17]. В нем сложная по устройству термоколонка, состоящая из 750 термпар, заменена полупроводниковыми термосопротивлениями. В силу малой тепловой инерции термисторов исключены нагреватели из сосудов Дьюара. Несмотря на внесенные упрощения, калориметр обеспечивает достаточно высокую точность при измерении теплот образования твердых растворов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Курнаков Н. С. и Жемчужный С. Ф. Изоморфизм соединений калия и натрия. Сборник избранных работ Н. С. Курнакова, 1, 186, ОНТИ, 1938.
2. Жемчужный С. Ф. и Рамбах Ф. Сплавы хлористых солей щелочных металлов, Известия СПб. П. И. 12, 349, 1909.
3. Воробьев А. А., Завадовская Е. К. и Трубицын А. М. О соответствии устойчивости химических соединений и электрической прочности, ДАН СССР, 100, 6, 1065, 1955.
4. Городецкий А. Ф. Об электрической прочности твердых растворов. Изв. Томск. политех. ин-та, 71, 21, 1952.
5. Weibke F. «Термохимия сплавов», 1943.
6. Wrzesnewski J. B. Теплота образования твердых растворов KCl—KBr. Z. anorg. Chem. 74, 111, 1912.
7. Grimm H. G. und Herzfeld K. F. Об энергии и постоянной решетки смешанных кристаллов. Z. f. Physik 16, 77, 1923.
8. Tamman G. und Krings W. О различии смешанных кристаллов, полученных из расплава и из раствора Z. anorg. allg. chem., 130, 229, 1923.
9. Poroff M. M., Choller. Теплоты образования смешанных кристаллов KCl—KBr. Z. Phys. Chem. A, 147, 302, 1930.
10. Poroff M. M., Jaworowskaj S. F. Теплоты образования смешанных кристаллов KCl—KBr. Zs f. Phys. Chem. A. 167, 180, 1933.
11. Fontell N. О дифференциальном методе измерения теплот образования. Soc. Scient. Fenn. Comment. Phys—Math. X. 5, 1938.
12. Fineman, M. A., Wallace W E. Теплота образования и некоторые термодинамические свойства твердых растворов NaCl—NaBr J. Amer. Chem. Soc. 70, 12, 1948.
13. Hovi V. Теплота образования твердого раствора KCl—KBr. Ann. Acad. Scient. Fenn. A 1, 55, 1948.
14. Fontell N., Hovi V., Mikkola A. Теплота образования смешанных кристаллов KCl—KBr, осажденных из водного раствора. Ann. Acad. Scient. Fenn. A. 1, 54, 1948.
15. Fontell N. О теплотах образования смешанных кристаллов KCl—KBr и KCl—RbCl. Soc. Scient. Fenn Comment. Phys—Mathem. X. 6, 1940.
16. Barret B. T., Wallace W. E. Исследование твердого раствора NaCl—KCl J. Amer. Chem. Soc. 76, 2, 336, 1954.
17. Капустинский А. Ф., Дракин С. И. Микрокалориметр для изучения теплот растворения с точностью до 0,001 кал. Ж.Ф.Х., XXVI. 4, 1952.