

КОМИТЕТ СТАНДАРТОВ, МЕР И ИЗМЕРИТЕЛЬНЫХ ПРИБОРОВ  
ПРИ СОВЕТЕ МИНИСТРОВ СССР  
**ВСЕСОЮЗНЫЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
ИНСТИТУТ МЕТРОЛОГИИ  
им. Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА**

**ИССЛЕДОВАНИЯ  
В ОБЛАСТИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ  
ИЗМЕРЕНИЙ**

ТРУДЫ ВНИИМ

*ВЫПУСК 34 (94)*

«СТАНДАРТГИЗ»

МОСКВА — ЛЕНИНГРАД

1988



КОМИТЕТ СТАНДАРТОВ, МЕР И ИЗМЕРИТЕЛЬНЫХ ПРИБОРОВ  
ПРИ СОВЕТЕ МИНИСТРОВ СССР  
ВСЕСОЮЗНЫЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ  
МЕТРОЛОГИИ им. Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

---

ИССЛЕДОВАНИЯ  
В ОБЛАСТИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ  
ИЗМЕРЕНИЙ

ТРУДЫ ВНИИМ

ВЫПУСК 34 (94)

Под редакцией  
проф. К. П. МИЩЕНКО

БИБЛИОТЕКА  
Всесоюзного научно-исследовательского  
института метрологии  
имени Д. И. Менделеева

ГОСУДАРСТВЕННОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО СТАНДАРТОВ

«СТАНДАРТГИЗ»

МОСКВА — ЛЕНИНГРАД

1958

568611 м

ВНИИМ  
ЛЕНИНГРАД

ВНИИМ  
ЛЕНИНГРАД

1958

Ответственный редактор  
директор ВНИИМ докт. техн. наук проф. **В. О. АРУТЮНОВ**

М-04833. Стандартгиз. Подп. к печ. 4/X 1958 г. 5,5 п. л. Тир. 1000 Зак. 75

Типография № 6 УПП Ленсовнархоза. Ленинград, ул. Моисеенко 10

## ПРЕДИСЛОВИЕ

В настоящем сборнике представлены работы, посвященные физико-химическим и химическим исследованиям.

Первые пять статей посвящены термохимическим исследованиям. По инициативе покойного С. В. Липина в химической лаборатории института была создана образцовая калориметрическая установка для воспроизведения единицы количества теплоты в системе абсолютных единиц. Статья В. С. Ускова и Н. С. Усковой содержит обстоятельное исследование этой установки и представляет интерес для любого экспериментатора, занимающегося калориметрическими измерениями.

В двух работах В. Я. Курбатова и Н. Д. Лебедевой дается приближенный метод расчета теплот горения углеводородов с разветвленной цепью, позволивший авторам вычислить теплоты горения 78 изомерных углеводородов рядов метана, этилена и бензола со средним отклонением от опытных данных  $\pm 0,07\%$ , а также приводятся результаты опытных определений теплот горения толуола, дифенилметана, трифенилметана и тетрафенилметана. Полученные новые, уточненные значения позволили авторам доказать, что распространенное мнение о неприменимости известной формулы Коновалова для вычисления теплот горения к фенильным замещенным метаном ошибочно и основано на несовершенстве старых опытных данных.

Статья Н. Д. Лебедевой содержит интересный материал по усовершенствованию формулы Коновалова и позволяет значительно расширить область ее применения, увеличив также и точность расчетов.

Работа В. С. Ускова «О теплоте горения органических соединений» имеет дискуссионный характер. Автор критически разбирает существующие методы вычисления теплот горения и предлагает свою точку зрения на эту проблему, обосновывая ее примерами расчетов.

Остальные четыре статьи посвящены химическим исследованиям, но так или иначе связаны с задачами метрологии. В работе Н. П. Грудинкиной рассмотрена возможность количественного определения некоторых примесей, присутствующих в серноокислом кадмие, выпускаемом промышленностью, с помощью абсорбционного спектрального анализа. Результаты представляют интерес для лиц, имеющих дело с изготовлением нормальных элементов. Исследование гидролиза деполаризатора в насыщенных нормальных элементах проведено в статье Е. П. Глаголевой.

Наконец, две последние работы В. С. Ускова и Н. С. Усковой содержат подробное описание разработанных авторами методов получения чистых меди и серебра для метрологических целей.

Большим преимуществом для читателя является то, что в сборнике работы изложены значительно более подробно, чем это принято в журналах. Наличие деталей в описании экспериментов облегчит их воспроизведение.

*К. П. Мищенко*

THE [illegible]

[The following text is extremely faint and illegible due to the quality of the scan. It appears to be a multi-paragraph document.]

[illegible]

## ИССЛЕДОВАНИЕ ОБРАЗЦОВОЙ КАЛОРИМЕТРИЧЕСКОЙ УСТАНОВКИ ДЛЯ ВОСПРОИЗВЕДЕНИЯ ЕДИНИЦЫ КОЛИЧЕСТВА ТЕПЛОТЫ

Воспроизведение и поддержание единицы теплоты, а также передача ее наиболее достоверного значения для использования в исследованиях и в промышленности для сохранения единства тепловых измерений в СССР столь же необходимы, как и воспроизведение и поддержание всех остальных мер и единиц измерений, осуществляемые во ВНИИМ.

Как известно, твердое, жидкое и газообразное топливо играет важнейшую роль в современной технике в качестве источников получения различных видов энергии. Для оценки качества топлива служит его теплотворная способность, т. е. наибольшее количество тепла, выделяющееся при полном сгорании 1 кг того или иного вещества. Определение теплового эффекта, получаемого в результате сгорания твердого и жидкого топлива или любого другого органического вещества, производится в калориметрах, где полное сжигание исследуемого вещества происходит в калориметрической бомбе, наполненной кислородом под давлением. Количество теплоты  $Q$ , выделяющееся при сгорании, определяется по повышению температуры воды в калориметре и рассчитывается по уравнению, которое схематически может быть представлено формулой:

$$Q = H\Delta\theta \text{ кал/г,} \quad (1)$$

где  $H$  — тепловое значение калориметрической системы, т. е. совокупности тех частей калориметра, между которыми распределяется все тепло, подлежащее измерению;

$\Delta\theta$  — исправленная разность температур воды в калориметре.

Тепловое значение калориметрической системы численно равно количеству теплоты, необходимому для непосредственного нагревания всей калориметрической системы на один градус. Оно определяется предварительными опытами путем сообщения системе заранее известного количества тепла и рассчитывается также по уравнению (1).

Последующее определение теплот горения должно производиться в тех же условиях, в каких определялось тепловое значение калориметрической системы. Тогда многие поправки выпадают из расчета, так как они остаются неизменными при определении как теплового значения, так и теплоты горения исследуемого вещества и взаимно исключаются [1].

В соответствии с положениями Международной химической конференции, происходившей в 1922 г. в г. Лионе, в качестве вещества для определения теплового значения калориметрических систем принята бензойная кислота, выпускаемая Бюро института интернациональных физико-химических эталонов в Брюсселе и Бюро стандартов в Вашингтоне. Теплота горения 1 г этой бензойной кислоты, взвешенной в воздухе, была принята равной 6324 кал<sub>15°</sub>, а в пустоте — 6319 кал<sub>15°</sub>.

Для сопоставления результатов различных тепловых измерений, производимых в Советском Союзе, согласно постановлению Госплана от 11/III 1929 г. при определениях теплового значения калориметрических

систем надлежит пользоваться специально предназначенной для калориметрических измерений эталонной бензойной кислотой, аттестованной во ВНИИМ, где наряду со специальной очисткой производятся определения ее некоторых физико-химических констант и теплоты горения. Чистота бензойной кислоты ВНИИМ, предназначенной для калориметрических измерений, оценивается не ниже 99,995%, температура ее затвердевания равна  $122,35 \pm 0,01^\circ \text{C}$  и теплота горения  $-6329,0 \pm 1,0 \text{ кал}_{20^\circ}/\text{г}$ .

Необходимо отметить, что указанный метод определения теплоты горения твердых и жидких органических веществ в калориметре является методом сравнения теплоты, получаемой в результате сжигания определенного количества исследуемого вещества или топлива, с теплотой, выделяющейся в тех же условиях при сжигании 1 г эталонной бензойной кислоты. Что касается теплоты горения эталонной бензойной кислоты, то она определяется во ВНИИМ на образцовой калориметрической установке аналогичным методом, в то время как тепловое значение этой установки должно устанавливаться эталонным методом, воспроизводящим единицу теплоты калорию — в абсолютной системе единиц.

С этой целью в химической лаборатории ВНИИМ в 1949 г. была создана образцовая калориметрическая установка, в основу которой положен электрический метод определения теплового значения калориметрической системы. При этом повышение температуры воды в калориметре осуществляется с помощью постоянного электрического тока и тепловое значение определяется по уравнению

$$H = \frac{eit}{\Delta\theta} \text{ дж/град}, \quad (2)$$

где  $e$  — напряжение в абс. вольтах;

$i$  — сила тока в абс. амперах;

$t$  — время в секундах;

$\Delta\theta = \Delta\theta' + \Sigma\sigma$  — исправленная разность температур;

$\Delta\theta'$  — повышение температуры воды в  $^\circ\text{C}$ ;

$\Sigma\sigma$  — температурная поправка на теплообмен.

#### Электрический метод определения теплового значения

В калориметрическую систему вводится тепло посредством нагревателя, через обмотку которого пропускается постоянный электрический ток от аккумуляторной батареи. Сила тока и напряжение определяются компенсационным методом. Время прохождения тока измеряется хронографом. Определяя повышение температуры воды, по уравнению (2) вычисляют тепловое значение калориметрической системы.

#### Аппаратура и измерительные приборы

**Калориметр.** Основную часть калориметрической установки составлял описанный ранее [2] калориметр ВИМС, сконструированный С. В. Липиным, обладающий следующими достоинствами: испарение калориметрической жидкости из него устраняется наличием на поверхности воды калориметрического сосуда плавающей крышки; калориметрическая оболочка закрывается сверху плотно пригнанной двухстенной крышкой, также заполняемой водой; перемешивание воды в оболочке и циркуляция ее в крышку производятся посредством двух мешалок и дополнительного бачка, подающего воду в крышку; нагревание воды в оболочке до желаемой температуры осуществляется с помощью специального электрического нагревателя, смонтированного на мешалке.

**Нагреватель.** Нагревание воды в калориметрическом сосуде производилось в течение 150 сек., при этом повышение температуры составляло около  $2,1^\circ \text{C}$ . В качестве нагревателя применялась спираль из манганиновой проволоки [1, 3, 4, 5, 6], навитая на тонкостенный алюминиевый цилиндр, который плотно надевался на наружный корпус калориметри-



ческой бомбы. Марганец изолировался шелковой оболочкой и бакелитовым лаком. Длина марганцевой проволоки составляла 7 м, диаметр — 0,7 мм.

Так как тепловое значение калориметрической системы в случае определения его электрическим методом представляет собой сумму тепловых значений системы и нагревателя, то для определения теплового значения собственно калориметрической системы необходимо знать с достаточной точностью тепловое значение нагревателя. Последнее определялось расчетным путем, для чего учитывался вес каждой составной части нагревателя (табл. 1).

Таблица 1

Материал	Вес, г	Теплоемкость, кал/г-град	Тепловое значение, кал/град
Марганец . . . . .	26,95	0,097	2,61
Медь (провода) . . . . .	6,15	0,091	0,56
Олово . . . . .	0,61	0,05	0,03
Шелк . . . . .	3,09	0,33	1,02
Алюминий . . . . .	11,00	0,20	2,20
Бакелитовый лак . . . . .	4,79	0,35	1,68
Сумма . . . . .	52,59		8,10

Тепловое значение нагревательной катушки было принято равным 8,1 кал<sub>20°</sub>/град, сопротивление ее составляло 7 ом.

**Хронограф.** Точность определения времени прохождения тока через нагревательную катушку может зависеть от погрешности при отсчете показаний на приборах, измеряющих время, и от погрешности, в результате неполного совпадения момента включения и выключения тока с моментом пуска приборов, измеряющих время.

В схему электрической цепи калориметрической установки входил хронограф завода «Эталон» с двумя самопишущими перьями. Сигналы времени подавались по проводам из лаборатории токов высокой частоты ВНИИМ и отмечались пером на ленте хронографа зигзагами на прямой линии. Длина одной отметки на ленте составляла около 4 см. Второе перо отмечало моменты времени включения и выключения тока, поступающего в нагревательную катушку. Измерение длины ленты производилось на компараторе Прейпича-Барановского [7].

Электрическая схема предусматривала одновременное включение в цепь нагревателя и второго пера хронографа. Для ориентировочного определения времени прохождения тока через катушку моменты включения и выключения тока отмечались по секундомеру. Установлено, что отсчеты времени по секундомеру могут иметь опережение или отставание по сравнению с фактическим временем прохождения тока, регистрируемым хронографом, около  $\pm 0,5$  сек., что соответствует погрешности  $\pm 20$  кал<sub>20°</sub>.

#### Электрическая схема включения

Схема включения [3, 4], представленная на рисунке, состоит из четырех цепей. Цепь I служит для разряда аккумуляторной батареи через реостат  $R_2$  на холостое сопротивление  $R_1$ , равное сопротивлению нагревателя. Предварительный разряд батареи на холостое сопротивление необходим для получения стабильного напряжения во время опыта и юстировки измерительных приборов перед опытом. Цепь II служит для измерения времени прохождения тока, в нее же включается хронограф T. Цепь III служит для питания нагревателя R силой тока 5 а при напряжении 35 в. Эта цепь замыкается на 150 сек.

В цепь IV входит компенсационная установка K для попеременного измерения силы тока и напряжения во время главного периода. Она состоит

из потенциометра завода «Эталон» с погрешностью измерений до  $1 \div 2 \cdot 10^{-5}$  в, нормального элемента Вестона 1-го класса (N), электродвижущая сила которого при  $20^\circ \text{C}$  равна 1,01856 абс. в, зеркального гальванометра, чувствительностью до 0,01 мкв/мм и четырехвольтового аккумулятора, служащего для питания потенциометра.

Для измерения силы тока потенциометром в цепь, последовательно с нагревателем, включается образцовая манганиновая катушка  $r_3$ , имеющая сопротивление 0,20012 абс. ом, с тем, чтобы показания потенциометра при измерении силы тока составляли около 1 в. Для измерения напряжения в цепи, параллельно нагревательной катушке, включается делитель напряжения, состоящий из двух последовательно включенных сопротивлений  $r_1 = 6770$  ом и  $r_2 = 200$  ом. На последнем сопротивлении определяется

напряжение. Показания потенциометра в этом случае составляют также около 1 в.

Если  $K_i$  и  $K_e$  — показания потенциометра в вольтах при измерении силы тока и напряжения, то расчет производится по формулам:

$$i = \frac{K_i}{r_3} \cdot \frac{r_1 + r_2}{r_1 + r_2 + R}; \quad (3)$$

$$e = K_e \cdot \frac{r_1 + r_2}{r_2}. \quad (4)$$

#### Измерение температуры и расчет поправки на теплообмен

Для измерения температуры применялся калориметрический термометр со вставной шкалой, имеющий пределы измерений  $12-24^\circ \text{C}$  и цену деления  $0,01^\circ \text{C}$ .

Для постукивания по термометру сбоку служил электромагнитный молоточек с резиновым наконечником. Отсчет температуры с погрешностью  $\pm 0,001^\circ \text{C}$  осуществлялся с помощью короткофокусной трубы. Поправка на выступающий ртутный столбик  $C$  вычислялась по формуле:

$$C = \frac{0,00016}{20} - \frac{\tau}{n},$$

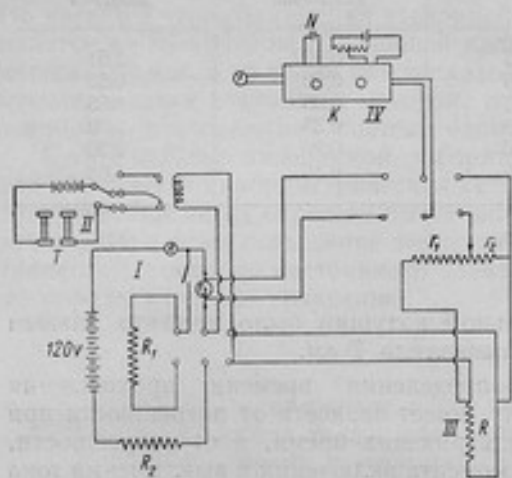
где  $\tau$  — температура, отмечаемая вспомогательным термометром, установленным своим резервуаром на середине высоты выступающего ртутного столбика;  $n$  — число делений в выступающем ртутном столбике.

Значение  $C$  алгебраически прибавлялось к поправкам на калибр. Расчет поправки на теплообмен калориметрической системы с окружающей средой производился [1] по формулам:

$$\sum v = \sum v_0 = \frac{v_n - v_0}{\theta_n - \theta_0} \left[ \frac{\theta_0 + \theta_n}{2} + \sum_1^{n-1} \theta - n\theta_0 \right] + nv_0; \quad (5)$$

$$\sum v = \sum v_n = \frac{v_n - v_0}{\theta_n - \theta_0} \left[ \frac{\theta_0 + \theta_n}{2} + \sum_1^{n-1} \theta - n\theta_n \right] + nv_n; \quad (6)$$

где  $\sum v$  — температурная поправка на теплообмен калориметра;  $v_0$  и  $v_n$  — величины изменения температуры системы в начальном и конечном периодах (в град/30 сек);



Электрическая схема калориметрической установки.

- $\theta_0$  и  $\theta_n$  — средние арифметические из значений первого и последнего отсчетов температуры воды калориметра в начальном и конечном периодах;
- $\vartheta_0$  и  $\vartheta_n$  — конечные значения температуры воды начального и главного периодов;
- $\sum_{i=1}^{n-1} \vartheta$  — сумма отсчетов температуры воды калориметра, произведенных через промежутки времени в 30 сек. главного периода, за исключением последнего отсчета;
- $n$  — число промежутков главного периода.

#### Условия опытов

1. Все опыты производились в помещении, где температура воздуха сохранялась в течение многих суток постоянной и равной  $20 \pm 0,1^\circ \text{C}$ .
2. Относительная влажность воздуха в помещении составляла  $50 \pm 5\%$ .
3. Навеска бензойной кислоты  $1 \pm 0,005 \text{ г}$  отвешивалась на аналитических весах с погрешностью  $\pm 0,0001 \text{ г}$ .
4. Прессование таблеток производилось на ручном прессе.
5. Для воспламенения брикета применялась железная проволока (длина 65 мм, диаметр 0,095 мм, вес около 0,0040 г, теплота горения 1600 кал/г). Теплота накаливания воспламеняющей проволоки рассчитывалась по следующим данным: сопротивление проволоки 0,866 ом, сила тока 1,95 а, время прохождения тока 0,1 сек.
6. Для запала применялась хлопчатобумажная нить (длина 50 мм, диаметр 0,3 мм, вес 0,0020—0,0030 г, теплота горения 4115 кал/г).
7. На дно бомбы наливалась вода в количестве  $10 \pm 0,1 \text{ г}$ .
8. Емкость калориметрической бомбы  $275 \pm 5 \text{ мл}$ .
9. Давление кислорода в бомбе  $30 \pm 0,5 \text{ ат}$ .
10. Вес воды в калориметрическом сосуде  $2670 \div 2700 \pm 0,01 \text{ г}$ .
11. Мешалка калориметрического сосуда двухлопастная со скоростью вращения  $200 \pm 3 \text{ об/мин}$ .
12. Определение теплоты образования азотной кислоты производилось титрованием промывных вод бомбы щелочью. При этом теплота образования 1 г  $\text{HNO}_3$  принималась равной 227 кал. [1].
13. Начальная температура воды в калориметрическом сосуде составляла  $19,0 \div 19,1^\circ \text{C}$ ; конечная —  $21,1 \div 21,2^\circ \text{C}$ .

#### Определение темпа охлаждения и теплового значения калориметрической системы методом сжигания бензойной кислоты

Расчет теплоперехода от твердого тела к окружающей среде, как известно, основан на законе охлаждения тела, согласно которому количество тепла, теряемое телом, пропорционально его поверхности, времени охлаждения и разности температур тела и окружающей его среды.

Если принять, что  $H$  — тепловое значение калориметрической системы, а  $\alpha$  — теплоотдача ее, то постоянная  $K = \frac{\alpha}{H}$  называется темпом охлаждения.

Темп охлаждения калориметрической системы  $K$  определяется по формуле [1]

$$K = \frac{(v_n - v_0) \text{ град}/30 \text{ сек}}{(\theta_n - \theta_0) \text{ град}}$$

и представляет собой разность изменений температуры системы в начальном и конечном периодах, вызванную изменением температуры калориметра на один градус (при постоянстве температуры оболочки).

В своей монографии М. М. Попов указывает, что «...  $K$  является верной характеристикой калориметра. Степень постоянства  $K$  позволяет судить, насколько правильно и удачно построен калориметр в целом».

как тщательно проводится калориметрический опыт и насколько теплообмен происходит согласно закону охлаждения» [1].

В табл. 2 приводятся результаты определения теплового значения калориметрической системы методом сжигания бензойной кислоты и результаты расчета  $K$ .

Таблица 2

№ опыта	Образец бензойной кислоты ВНИИМ	Темп охлаждения калориметра $K_{сек}^{-1}$	Тепловое значение $H$ , $кал_{20^{\circ}}/град$	Остаточная погрешность отдельного измерения, $кал_{20^{\circ}}/град$	
				$v$	$v^2$
1	7 <sup>a</sup>	0,00135	3022,4	-2,1	4,41
2		0,00139	3026,0	+1,5	2,25
3		0,00139	3025,7	+1,2	1,44
4		0,00138	3021,9	-2,6	6,76
5		0,00136	3026,1	+1,6	2,56
6		0,00140	3023,0	-1,5	2,25
7	10 <sup>a</sup>	0,00140	3023,6	-0,9	0,81
8		0,00139	3023,7	-0,8	0,64
9		0,00133	3025,2	+0,7	0,49
10		0,00139	3025,4	+0,9	0,81
11		0,00140	3027,4	+2,9	8,41
12		0,00139	3023,4	-0,9	0,81
		Среднее арифметическое	$L = 3024,5$	+8,8 -8,8	$\sum v^2 = 31,64$

Вес воды в калориметрическом сосуде — 2700 г.

Вероятная погрешность результата  $R$  вычисляется по М. Ф. Маликову [8] по формуле:

$$R = 0,6745 \sqrt{\frac{\sum v^2}{n(n-1)}}$$

где  $n$  — число произведенных измерений, в нашем случае равное 12.

Отсюда  $R = 0,6745 \sqrt{\frac{31,64}{132}} \approx \frac{2}{3} \cdot 0,24 \approx \pm 0,16$ .

Окончательно результат измерения будет

$$H = 3024,5 \pm 0,2 \text{ кал}_{20^{\circ}}/град.$$

Как видно из табл. 2, значение  $K$  в различных опытах колеблется в весьма небольших пределах, что указывает на удовлетворительность темпа охлаждения калориметра и конструкции калориметра ВНИИМ в целом.

#### Определение теплового значения калориметрической системы электрическим методом

Опыты № 1—3 были произведены при весе воды в калориметре на 30 г больше, чем последующие, что при температуре 20,2° С соответствует изменению теплового значения на  $30 \cdot 4,18148 = 125,4 \text{ дж/град}$ .

Остальные опыты производились с соблюдением указанных выше условий с внесением в калориметрическую систему нагревателя, для питания которого служила аккумуляторная батарея напряжением 120 в, установленная в другом здании. Измерение силы тока и напряжения производилось потенциометром с погрешностью  $\pm 1 \cdot 10^{-4}$  в (вместо возможной  $1 \div 2 \cdot 10^{-5}$ ) вследствие недостаточного постоянства напряжения батареи, питающей нагреватель. Все измерения проводились в ночное время во избежание влияния на показания гальванометра сотрясаний здания и электрических разрядов, возникающих днем при движении транспорта. Соотношение между джоулем и калорией заимствовано из таблицы наи-

Таблица 3

№ опыта	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Вес воды, $z$ . . . . .	2700,00	2700,00	2700,00	2670,00	2670,00	2670,00	2670,00	2670,00	2670,00	2670,00	2670,00	2670,00
Температура оболочки, $^{\circ}\text{C}$ . . . . .	18,95	19,20	19,25	19,15	19,00	19,25	18,85	18,85	18,90	18,85	18,95	19,15
Начальная температура воды калориметра, $^{\circ}\text{C}$ . . . . .	19,1205	19,1651	19,1463	19,0968	19,2377	19,2245	19,1156	18,8962	19,0502	19,1394	19,0760	19,0384
Конечная температура воды калориметра, $^{\circ}\text{C}$ . . . . .	21,2070	21,2150	21,1800	21,1780	21,3055	21,2970	21,2070	21,0045	21,1455	21,2690	21,1440	21,1180
$n$ — число 30 сек. промежутков главного периода . . . . .	13	12	12	14	13	13	13	14	14	13	14	14
$v_0$ , град. 30 сек. . . . .	0	0	-0,0002	-0,0003	0	-0,0002	0	0	0	+0,0004	0	-0,0004
$v_n$ , град. 30 сек. . . . .	+0,0034	+0,0033	+0,0026	+0,0031	+0,0033	+0,0028	+0,0032	+0,0032	+0,0033	+0,0035	+0,0031	+0,0028
$\delta$ — исправленная разность тем- ператур воды в калориметре, $^{\circ}\text{C}$ . . . . .	2,1197	2,0756	2,0540	2,1097	2,0978	2,0966	2,1203	2,1371	2,1195	2,1621	2,0985	2,1058
$i$ , абс. $a$ . . . . .	5,0594	5,0120	5,0075	5,0454	5,0234	5,0110	5,0350	5,0624	5,0479	5,1003	5,0245	5,0290
$e$ , абс. $b$ . . . . .	35,2352	34,9078	34,8660	35,0820	35,0133	34,9016	35,0184	35,2000	35,0829	35,5491	34,9956	35,0018
$t$ , время, сек. . . . .	150,678	150,236	149,120	149,460	149,415	150,351	150,568	150,449	149,820	150,106	149,864	150,200
$ei$ — работа цепи электриче- ского тока, абс. дж . . . . .	26861,2	26285,0	26035,1	26454,8	26280,0	26295,2	26618,3	26816,3	26532,4	27215,9	26351,4	26438,8
$H$ , дж/град . . . . .	12672,2	12663,8	12675,3	12639,6	12527,4	12541,8	12554,0	12548,0	12518,2	12587,7	12557,3	12555,2
Средняя температура опыта, $^{\circ}\text{C}$	20,2	20,2	20,2	20,1	20,3	20,3	20,2	20,0	20,1	20,2	20,1	20,1

более вероятных в настоящее время значений теплоемкостей воды в джоулях на градус [9].

Результаты определения теплового значения калориметрической системы электрическим методом приведены в табл. 3.

Пересчитывая полученные значения  $H$  к весу воды (2670 г), имеем:

$$\begin{aligned} \text{для опыта \# 1 } & 12672,2 - 125,4 = 12546,8 \text{ дж/град} \\ \text{. . . \# 2 } & 12663,8 - 125,4 = 12538,4 \text{ .} \\ \text{. . . \# 3 } & 12675,3 - 125,4 = 12549,9 \text{ .} \end{aligned}$$

В результате было получено 12 измерений одинакового достоинства, значения которых освобождены от систематических погрешностей путем введения поправок. Вероятная погрешность результата рассчитана как по классической теории ошибок, так и по методу, предложенному В. И. Романовским [10] и опирающемуся на распределение вероятностей по Стюденту, где, задаваясь значением надежности  $\alpha = 0,5$  при числе опытов  $n = 12$ , имеем:  $K = n - 1 = 11$  и для  $t$  из таблиц находим величину 0,697, взамен принимаемой по классической теории величины 0,6745. Однако для данного числа опытов при  $\alpha = 0,5$ , или по М. Ф. Маликову  $\frac{m}{n} = \frac{1}{2}$ , оценка погрешностей двумя методами расхождений не имеет. Оценка точности и окончательный результат ряда измерений теплового значения калориметрической системы электрическим методом приводятся в табл. 4.

Таблица 4

№ опыта	Тепловое значение $H$ , дж/град	Остаточная погрешность отдельного измерения		Средняя температура опыта, °C	Принятая теплоемкость воды, дж/град	Тепловое значение $H$ , дж/град	Остаточная погрешность отдельного измерения дж/град	
		$v$	$v^2$				$v$	$v^2$
1	12546,8	-0,2	0,04	20,2	4,18148	3000,6	±0	0
2	12538,4	-8,6	73,96	20,2	4,18148	2998,6	-2,0	4,00
3	12549,9	+2,9	8,41	20,2	4,18148	3001,3	+0,7	0,49
4	12539,6	-7,4	54,76	20,1	4,18154	2998,8	-1,8	3,24
5	12527,4	-19,6	384,16	20,3	4,18142	2996,0	-4,6	21,16
6	12541,8	-5,2	27,04	20,3	4,18142	2999,4	-1,2	1,44
7	12554,0	+7,0	49,00	20,2	4,18148	3002,3	+1,7	2,89
8	12548,0	+1,0	1,00	20,0	4,1816	3000,8	+0,2	0,04
9	12518,2	-28,8	829,44	20,1	4,18154	2993,7	-7,1	50,41
10	12587,7	+40,7	1656,49	20,2	4,18148	3010,3	+9,7	94,09
11	12557,3	+10,3	106,09	20,1	4,18154	3003,0	+2,4	5,76
12	12555,2	+8,2	67,24	20,1	4,18154	3002,5	+1,9	3,61
	$L =$ - 12547,0	+70,1 -69,7	$\sum v^2 =$ 3257,63			$L =$ - 3000,6	+16,6 -16,7	$\sum v^2 =$ 187,13

$$R = 0,6745 \sqrt{\frac{3257,63}{132}} \approx \frac{2}{3} \cdot 5,0 \approx \pm 3,4.$$

$$R = 0,6745 \sqrt{\frac{187,13}{132}} \approx \frac{2}{3} \cdot 1,2 \approx \pm 0,8$$

Окончательно результат измерения равен:

$$H = 12547,0 \pm 3,4 \text{ дж/град } H = 3000,6 \pm 0,8 \text{ кал}_{20^\circ}/\text{град}.$$

Как указано выше, в результате определения теплового значения калориметрической системы методом сжигания эталонной бензойной кислоты при весе воды 2700 г и без нагревателя,  $H = 3024,5 \pm 0,2 \text{ кал}_{20^\circ}/\text{град}$ .

Если привести полученное значение к условиям электрического метода, т. е. к весу воды 2670 г, и учесть тепловое значение нагревателя, равное 8,1 кал/град, то  $H$ , определенное методом сжигания бензойной кислоты, будет равно  $3024,5 - 30,0 + 8,1 = 3002,6 \text{ кал}_{20^\circ}/\text{град}$ , а электрическим методом  $3000,6 \text{ кал}_{20^\circ}/\text{град}$ .

Расхождение в определениях двумя методами составляет  $3002,6 - 3000,6 = 2,0 \text{ кал/град}$ , или  $0,07\%$ , что следует отнести за счет недостаточного постоянства напряжения аккумуляторной батареи, питающей нагреватель, и других сторонних помех.

Для определения наиболее достоверного значения  $H$  веса  $p$  результатов измерений, полученных двумя методами, следует считать одинаковыми. Тогда значение взвешенного среднего  $L_0$  и его вероятной погрешности определяются по М. Ф. Маликову [8] следующим расчетом (см. табл. 5)

Таблица 5

$L$	$p$	$v$	$pv^2$
3002,6	1	+1	1
3000,6	1	-1	1
$L_0 = 3001,6$	$\sum p = 2$		$\sum pv^2 = 2$

$$R = 0,6745 \sqrt{\frac{\sum pv^2}{(m-1)\sum p}} = 0,6745 \sqrt{\frac{2}{1 \cdot 2}} \approx 0,7.$$

Отсюда результат измерений двумя методами равен

$$H = 3001,6 \pm 0,7 \text{ кал}_{20^\circ}/\text{град}.$$

#### Пример определения теплового значения калориметрической системы электрическим методом

Перед выполнением опыта калориметрическая система собиралась с соблюдением всех условий, принятых при сжигании бензойной кислоты (в калориметрическую бомбу помещался брикет бензойной кислоты, а также железная проволока и хлопчатобумажная нить, вводилось 10 мл воды, бомба наполнялась кислородом). Дополнительно на корпус бомбы помещался нагреватель. Аккумуляторная батарея, предназначенная для питания нагревательной катушки, включалась на холостое сопротивление. Для перемешивания воды в калориметрическом сосуде и в оболочке пускали в ход мешалки. Первое перо хронографа включалось в систему подачи сигналов времени. В момент достижения системой температурного равновесия начинали опыт. В продолжение опыта первый наблюдатель производил все отсчеты показаний термометра. В момент начала главного периода, отмечаемого по секундомеру, второй наблюдатель производил одновременное включение в рабочую цепь нагревателя и второго пера хронографа. В период пропускания тока второй наблюдатель снимал показания потенциометра при переменном переключении его в положения  $K_1$  и  $K_2$ . На отсчет каждого показания затрачивалось 10 ÷ 12 сек. По прошествии 150 сек., отсчитываемых по секундомеру, второй наблюдатель производил одновременное выключение нагревателя и второго пера хронографа. В табл. 6 приводятся данные опыта № 3, где

$$\frac{\theta_0 + \theta_n}{2} = \frac{19,171 + 21,198}{2} = 20,1845^\circ$$

$$\sum_{i=1}^{n-1} \theta = 19,200 + 19,430 + 19,830 + 20,200 + 20,700 + 20,950 + 21,120 + 21,170 + 21,190 + 21,199 + 21,200 = 226,189^\circ$$

$$n\theta_0 = 12 \cdot 19,170 = 230,040^\circ$$

$$nv_0 = 12 \cdot (-0,0002) = -0,0024^\circ$$

Таблица 6

Время	Порядковый номер отсчета	Температура калориметра, °С
Начальный период 3 час. 01 мин. 00 сек.	1	19,169
01 30	2	169
02 00	3	169
02 30	4	169
03 00	5	170
03 30	6	170
04 00	7	170
04 30	8	170
05 00	9	171
05 30	10	171
06 00	11	171
		Включен ток 171 = $\vartheta_0$
Главный период 3 час. 06 мин. 30 сек.	12	19,200
07 00	13	430
07 30	14	830
08 00	15	20,200
08 30	16	Выключен ток 700
09 00	17	950
09 30	18	21,120
10 00	19	170
10 30	20	190
11 00	21	199
11 30	22	200
12 00	23	198 = $\vartheta_n$
Конечный период 3 час. 12 мин. 30 сек.	24	196
13 00	25	193
13 30	26	190 <sub>5</sub>
14 00	27	188
14 30	28	185 <sub>5</sub>
15 00	29	182 <sub>5</sub>
15 30	30	180
16 00	31	177 <sub>5</sub>
16 30	32	174
17 00	33	172

Тогда по формуле (5) имеем:

$$\sum v = \sum v_0 = \frac{0,0028}{2,015} (20,1845 + 226,189 - 230,040) - 0,0024 = 0,0203^\circ$$

Далее:

$$n\vartheta_n = 12 \cdot 21,185 = 254,220^\circ$$

$$nv_n = 12 \cdot (+0,0026) = +0,0312^\circ$$

По формуле (6) получаем:

$$\sum v = \sum v_n = \frac{0,0028}{2,015} (20,1845 + 226,189 - 254,220) + 0,0312 = 0,0203^\circ$$

Расчет повышения температуры воды калориметра с поправками на калибр термометра  $K$  и  $K_1$  и теплообмен калориметра  $\sum v$

$$\vartheta_n + K = 21,198 - 0,0180 = 21,1800^\circ \text{С}$$

$$\vartheta_0 + K_1 = 19,171 - 0,0247 = 19,1463^\circ \text{С}$$

$$\Delta\vartheta = (\vartheta_n + K) - (\vartheta_0 + K_1) +$$

$$+ \sum v = 21,1800 - 19,1463 + 0,0203 = 2,0540^\circ \text{С}$$



Поправки на выступающий столбик ртути нет (измерения производились при температуре вспомогательного термометра  $t = 20,0^\circ \text{C}$ ). Повышение температуры воды  $\Delta\theta' = 21,180 - 19,1463 = 2,0337^\circ \text{C}$ . Исправленное повышение температуры  $\Delta\theta = \Delta\theta' + \sum v = 2,0337 + 0,0203 = 2,0540^\circ \text{C}$ .

Таблица 7

Сопротивление	Номинальное значение сопротивления, ом	Действительное значение сопротивления, ом
$r_1$	6/65,0	6770,30
$r_2$	200,0	200,12
$r_3$	0,2	0,20012
$R$	7,0	Точное значение для расчета не требуется

Данные об электрических измерениях приведены в табл. 7; о показаниях потенциометра — в табл. 8.

Таблица 8

Время, сек.	Номинальное значение напряжения, абс. в	Действительное значение напряжения, абс. в	Номинальное значение напряжения, в	Действительное значение напряжения, абс. в
—	—	—	1,0005	1,0007
30	1,0022	1,0024	—	—
—	—	—	1,0009	1,0011
60	1,0028	1,0030	—	—
—	—	—	1,0016	1,0018
90	1,0035	1,0037	—	—
—	—	—	1,0005	1,0007
120	1,0031	1,0033	—	—
—	—	—	1,0005	1,0007
150	1,0029	1,0031	—	—
		$L_{K_1} = 1,0031$ абс. в	$L_{K_2} = 1,0010$ абс. в	

Расчет силы тока и напряжения по формулам (3) и (4):

$$i = \frac{1,0031}{0,20012} \cdot \frac{6770,30 + 200,12}{6770,30 + 200,12 + 7,0} = 5,0075 \text{ абс. а;}$$

$$e = 1,0010 \cdot \frac{6770,3 + 200,12}{200,12} = 34,8660 \text{ абс. в.}$$

Расчет теплового значения по формуле (2). Время пропускания тока, отмеченное по хронографу, — 149,120 сек.

$$eit = 5,0075 \cdot 34,8660 \cdot 149,120 = 26035,1 \text{ абс. дж,}$$

откуда

$$H = \frac{26035,1}{2,0540} = 12675,3 \text{ абс. дж/град. (см. табл. 3).}$$

#### ЛИТЕРАТУРА

1. М. М. Попов, Термометрия и калориметрия, изд-во Московского университета, 1954, стр. 331, 334, 353, 389.
2. С. В. Липин и С. А. Коновалова, Калориметр конструкции ВИМС. Труды ВНИИМ, вып. 10 (26), 1936, стр. 84.
3. W. Jaeger und H. Steinwehr, Eichung eines Berthelotschen Verbrennungskalorimeters in elektrischen Einheiten mittels platin thermometers, Annalen der Phys., 21, 1906, S. 23.

4. W. Jaeger und H. Steinwehr, Verbrennungswärme der Benzoesäure in internationalen Joule, «Z. f. Phys. Chemie», 135, 1928, s. 305.

5. H. C. Dickinson, Combustion calorimetry and the heats of combustion of cane sugar, benzoic acid and naptalene, «Sc. pap. Bur. of Stand.» № 230, 1914, p. 189—257.

6. N. S. Osborne, H. F. Stimson and D. C. Ginnings, Measurements of heat capacity and heat of vaporization of water in the range 0° to 100°C, «I. Res. Nat. Bur. Stand.», 23, 1939, p. 197.

7. П. Н. Долгов, Определение времени пассажным инструментом в меридиане, ГТТИ, М., 1952, стр. 102—106.

8. М. Ф. Маликов, Основы метрологии, часть I, Комитет по делам мер и измерительных приборов при Совете Министров СССР, М., 1949, стр. 137, 165.

9. Comité Internat. des poids et mesures Procès — Verbaux des séances, tome XXII, session de 1950, p. 92.

10. В. И. Романовский, Основные задачи теории ошибок, Гостехиздат, М., 1947.

Table with 5 columns and 10 rows, containing numerical data. The text is very faint and difficult to read.

1	2	3	4	5
1000	1000	1000	1000	1000
1000	1000	1000	1000	1000
1000	1000	1000	1000	1000
1000	1000	1000	1000	1000
1000	1000	1000	1000	1000
1000	1000	1000	1000	1000
1000	1000	1000	1000	1000
1000	1000	1000	1000	1000
1000	1000	1000	1000	1000

Faint text at the bottom of the page, possibly a continuation of the text or a separate section. The text is illegible due to fading.

**ПРИБЛИЖЕННЫЙ МЕТОД РАСЧЕТА ТЕПЛОТ ГОРЕНИЯ  
УГЛЕВОДОРОДОВ С РАЗВЕТВЛЕННОЙ ЦЕПЬЮ**

Разнообразные методы, служащие для приближенного расчета теплот горения органических соединений, не позволяют обнаружить различия в теплотах горения углеводородов с прямой и разветвленной цепью. Эти методы основываются на подсчете валентных связей, при этом все связи С—С и С—Н признаются энергетически эквивалентными. Так как изомеры и соответствующие им нормально построенные соединения обладают одинаковым числом и типом связей, то, допуская постоянство энергии атомных связей, нельзя объяснить различия в теплотах горения углеводородов с прямой и разветвленной цепью. В результате, опытно наблюдавшиеся различия в теплотах горения этих соединений лишь фиксировались, но не объяснялись.

В последнее время в работах В. М. Татевского [1, 2, 3] теоретически разработан метод расчета теплот горения углеводородов с разветвленной цепью при помощи введения представлений о типах и подтипах С—С и С—Н связей. Теплоты горения, вычисленные по методу В. М. Татевского, хорошо согласуются с опытными данными. Однако использование способа В. М. Татевского для практических расчетов теплот горения затруднительно. Так, например, чтобы рассчитать теплоты горения только разветвленных алкенов, нужно пользоваться тридцатью тремя тепловыми значениями для С—С и С—Н связей (5 типов С—С и С—Н связей и 28 подтипов С—С и С—Н связей).

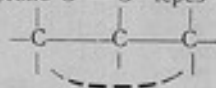
В данной статье предлагается упрощенный метод, предназначенный для практически расчетов теплот горения углеводородов с разветвленной цепью.

Метод основывается на положении А. М. Бутлерова о взаимном влиянии атомов в молекуле, согласно которому связь между атомами не исчерпывается валентной чертой, а определяется взаимным влиянием всех атомов, образующих данную молекулу [4].

Из этих представлений вытекает, что разница в теплотах горения углеводородов с прямой и разветвленной цепью, обладающих одинаковым числом и типом валентных связей, может быть объяснена наличием в них различного числа дополнительных связей.

В соответствии с этим нами были учтены некоторые дополнительные взаимодействия между атомами, ковалентно между собою не связанными, а именно:

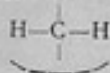
взаимодействие С' — С' через один углеродный атом



взаимодействие С' — Н' у соседних атомов



взаимодействие Н' — Н' у одного углеродного атома



Естественно, что этими тремя видами дополнительных взаимодействий взаимовлияние входящих в молекулу атомов не ограничивается. Однако мы сочли возможным в первом приближении пренебречь остальными. В противном случае предлагаемые уравнения осложнились бы и стали непригодными для практических расчетов. Из серий уравнений, выражающих зависимость энергий образования углеводородов от числа и характера отдельных связей, составленных с учетом числа как валентных, так и дополнительных связей для углеводородов с прямой и разветвленной цепью, были вычислены значения теплоты горения, приходящиеся на дополнительные связи [5].

Эти значения оказались равными:

$$\begin{aligned} Q_{C'-C'} &= 0,1 \text{ ккал/моль на связь} \\ Q_{C'-H'} &= 0,2 \text{ ккал/моль} \quad . \quad . \\ Q_{H'-H'} &= 1,7 \text{ ккал/моль} \quad . \quad . \end{aligned}$$

Знание этих величин позволяет рассчитать теплоты горения углеводородов с разветвленной цепью ( $Q_{\text{изом}}$ ) по относительно простому уравнению, содержащему только три постоянные:

$$Q_{\text{изом}} = Q_{\text{норм.}} - (0,1 \cdot a + 0,2 \cdot b + 1,7 \cdot c), \quad (1)$$

где  $Q_{\text{норм.}}$  — теплота горения соответствующего углеводорода нормального строения;

- $a$  — разность между числом дополнительных связей  $C'-C'$  у углеводородов с разветвленной и прямой цепью;
- $b$  — разность между числом дополнительных связей  $C'-H'$  у углеводородов с разветвленной и прямой цепью;
- $c$  — разность между числом дополнительных связей  $H'-H'$  у углеводородов с разветвленной и прямой цепью.

Таким образом, чтобы рассчитать по уравнению теплоту горения углеводородов с разветвленной цепью, нужно знать теплоту горения соответствующего нормально построенного углеводорода и число дополнительных связей у углеводородов с прямой и разветвленной цепью.

В приведенной ниже таблице опытные теплоты горения сопоставлены с рассчитанными по уравнению для изомерных углеводородов рядов метана, этилена и бензола.

№ п/п.	Наименование соединения	Опытная теплота горения в газообразном состоянии, ккал/моль	Автор	Расчетная теплота горения, ккал/моль	Отклонение опытной теплоты горения от расчетной, %
<b>Изомеры ряда метана</b>					
1	<i>n</i> -Бутан . . . . .	687,982 ± 0,17	России [6]	—	—
2	2-Метилпропан . . . . .	686,32 ± 0,15		686,58	-0,04
3	<i>n</i> -Пентан . . . . .	845,16 ± 0,14		—	—
4	2-Метилбутан . . . . .	843,24 ± 0,18		843,76	-0,06
5	2,2-Диметилпропан . . . . .	840,29 ± 0,24		840,96	-0,08
6	<i>n</i> -Гексан . . . . .	1002,57 ± 0,17		—	—
7	2-Метилпентан . . . . .	1000,87 ± 0,23		1001,17	-0,03
8	3-Метилпентан . . . . .	1001,51 ± 0,21		1001,17	+0,03
9	2,2-Диметилбутан . . . . .	998,18 ± 0,21		998,37	-0,02
10	2,3-Диметилбутан . . . . .	1000,04 ± 0,22		999,67	+0,04
11	<i>n</i> -Гептан . . . . .	1160,01 ± 0,15		—	—
12	2-Метилгексан . . . . .	1158,30 ± 0,28		1158,61	-0,03
13	3-Метилгексан . . . . .	1158,94 ± 0,28		1158,61	+0,03
14	2,2-Диметилпентан . . . . .	1155,61 ± 0,30		1155,81	-0,02
15	2,3-Диметилпентан . . . . .	1157,28 ± 0,28		1157,11	+0,02
16	2,4-Диметилпентан . . . . .	1156,60 ± 0,20		1157,21	-0,05
17	3,3-Диметилпентан . . . . .	1156,73 ± 0,19		1155,21	+0,13
18	3-Этилпентан . . . . .	1159,56 ± 0,26		1158,61	+0,08
19	2,2, 3-Триметилбутан . . . . .	1155,94 ± 0,25		1154,41	+0,13

№ п/п.	Наименование соединения	Опытная теплота горения в газообразном состоянии, ккал/моль	Автор	Расчетная теплота горения, ккал/моль	Отклонение опытной теплоты горения от расчетной %
20	n-Октан . . . . .	1317,45 ± 0,16	Россия [6]	—	—
21	2-Метилгептан . . . . .	1315,77 ± 0,28		1316,05	-0,02
22	3-Метилгептан . . . . .	1316,45 ± 0,24		1316,05	+0,03
23	4-Метилгептан . . . . .	1316,58 ± 0,25		1316,05	+0,04
24	2,2-Диметилгексан . . . . .	1313,56 ± 0,21		1313,25	+0,02
25	2,3-Диметилгексан . . . . .	1316,14 ± 0,34		1314,55	+0,12
26	2,4-Диметилгексан . . . . .	1314,83 ± 0,24		1314,65	+0,01
27	3,3-Диметилгексан . . . . .	1314,66 ± 0,23		1313,25	+0,11
28	2,5-Диметилгексан . . . . .	1314,06 ± 0,34		1314,65	-0,05
29	3,4-Диметилгексан . . . . .	1316,36 ± 0,35		1314,55	+0,14
30	3-Этилгексан . . . . .	1316,87 ± 0,23		1316,05	+0,06
31	2,3,4-Триметилпентан . . . . .	1315,30 ± 0,36		1313,35	+0,15
32	2,2,4-Триметилпентан . . . . .	1313,70 ± 0,30		1311,85	+0,14

Изомеры ряда этилена

33	1-Бутен . . . . .	649,757 ± 0,204	Россия [7]	—	—
34	Цис-2-Бутен . . . . .	648,115 ± 0,204		648,16	-0,01
35	Транс-2-Бутен . . . . .	647,072 ± 0,204		648,26	-0,18
36	2-Метилпропен . . . . .	646,134 ± 0,191		646,86	-0,11
37	1-Пентен . . . . .	806,85 ± 0,44		—	—
38	Цис-2-Пентен . . . . .	805,34 ± 0,27		805,25	+0,01
39	Транс-2-Пентен . . . . .	804,26 ± 0,27		805,35	-0,14
40	2-Метил-1-Бутен . . . . .	803,17 ± 0,24		803,95	-0,10
41	2-Метил-1-Пентен . . . . .	804,93 ± 0,23		805,45	-0,07
42	2-Метил-2-Бутен . . . . .	801,68 ± 0,23		802,45	-0,10
43	1-Гексен . . . . .	964,26 ± 0,45		—	—
44	Цис-2-Гексен . . . . .	962,66 ± 0,54		962,66	0
45	Транс-2-Гексен . . . . .	961,66 ± 0,54		962,76	-0,12
46	Цис-3-Гексен . . . . .	962,66 ± 0,54	962,56	+0,01	
47	Транс-3-Гексен . . . . .	961,66 ± 0,54	962,76	-0,12	
48	2-Метил-1-Пентен . . . . .	960,66 ± 0,57	961,36	-0,07	
49	3-Метил-1-Пентен . . . . .	963,20 ± 0,47	962,86	+0,04	
50	4-Метил-1-Пентен . . . . .	962,56 ± 0,48	962,86	-0,03	
51	2-Метил-2-Пентен . . . . .	959,26 ± 0,57	959,86	-0,06	
52	2-Этил-1-Бутен . . . . .	961,30 ± 0,56	961,36	-0,01	
53	2,3-Диметил-1-Бутен . . . . .	959,44 ± 0,28	959,96	-0,05	
54	3,3-Диметил-1-Бутен . . . . .	959,97 ± 0,29	960,06	-0,01	
55	2,3-Диметил-2-Бутен . . . . .	958,31 ± 0,28	956,96	+0,14	

Изомеры ряда бензола

56	n-Этилбензол . . . . .	1101,13 ± 0,17	Россия [8]	—	—
57	o-Ксилол . . . . .	1098,54 ± 0,24		1098,23	+0,03
58	m-Ксилол . . . . .	1098,12 ± 0,15		1098,23	-0,01
59	p-Ксилол . . . . .	1098,29 ± 0,22		1098,23	+0,01
60	n-Пропилбензол . . . . .	1258,24 ± 0,16		—	—
61	Изопропилбензол . . . . .	1257,31 ± 0,23		1256,84	+0,04
62	1-Метил-2-Этилбензол . . . . .	1256,66 ± 0,25		1255,34	+0,11
63	1-Метил-3-Этилбензол . . . . .	1255,92 ± 0,27		1255,34	+0,05
64	1-Метил-4-Этилбензол . . . . .	1255,59 ± 0,33		1255,34	+0,02
65	1,2,3-Триметилбензол . . . . .	1254,08 ± 0,28		1252,44	+0,13
66	1,2,4-Триметилбензол . . . . .	1253,04 ± 0,24		1252,44	+0,05
67	1,3,5-Триметилбензол . . . . .	1252,53 ± 0,32		1252,44	+0,01
68	n-Бутилбензол . . . . .	1415,44 ± 0,28		—	—
69	Изобутилбензол . . . . .	1413,59 ± 0,31	1414,04	-0,03	
70	Вторичный Бутилбензол . . . . .	1414,57 ± 0,30	1414,04	+0,04	
71	Третичный Бутилбензол . . . . .	1413,32 ± 0,31	1411,54	+0,13	
72	1,2-Диэтилбензол . . . . .	1414,21 ± 0,42	1412,54	+0,12	
73	1,3-Диэтилбензол . . . . .	1413,52 ± 0,42	1412,54	+0,07	
74	1,4-Диэтилбензол . . . . .	1413,42 ± 0,42	1412,54	+0,06	
75	1-Метил-2-n-Пропилбензол . . . . .	1413,57 ± 0,52	1412,54	+0,07	
76	1-Метил-3-n-Пропилбензол . . . . .	1412,88 ± 0,52	1412,54	+0,02	
77	1-Метил-4-n-Пропилбензол . . . . .	1412,77 ± 0,52	1412,54	+0,02	

№ п/п.	Наименование соединения	Опытная теплота горения в газообразном состоянии ккал/моль	Автор	Расчетная теплота горения ккал/моль	Отклонение опытной теплоты горения от расчетной %
78	1-Метил-2-Изопропилбензол . . .	1412,64±0,52	Россини [8]	1411,14	+0,11
79	1-Метил-3-Изопропилбензол . . .	1411,95±0,52		1411,14	+0,06
80	1-Метил-4-Изопропилбензол . . .	1411,84±0,52		1411,14	+0,05
81	1,2-Диметил-3-Этилбензол . . .	1411,63±0,61		1409,64	+0,14
82	1,2-Диметил-4-Этилбензол . . .	1410,83±0,61		1409,64	+0,08
83	1,3-Диметил-2-этилбензол . . .	1411,63±0,61		1409,64	+0,14
84	1,3-Диметил-4-Этилбензол . . .	1410,83±0,61		1409,64	+0,08
85	1,3-Диметил-5-Этилбензол . . .	1410,24±0,61		1409,64	+0,04
86	1,2,3,4-Тетраметилбензол . . .	1410,83±0,61		1409,64	+0,08
87	1,4-Диметил-2-Этилбензол . . .	1408,72±0,71		1406,74	+0,14
88	1,2,3,5-Тетраметилбензол . . .	1408,03±0,71		1406,74	+0,09
89	1,2,4,5-Тетраметилбензол . . .	1407,92±0,71	1406,74	+0,08	
			Средн.		±0,07

### Выводы

Предложенный приближенный метод расчета теплот горения углеводородов с разветвленной цепью основан на знании теплот горения соответствующих нормально построенных углеводородов и на учете энергий трех видов взаимовлияния не связанных ковалентными связями атомов. Метод позволил рассчитать теплоты горения 78 изомерных углеводородов рядов метана, этилена и бензола со средним отклонением от опытных значений  $\pm 0,07\%$ .

### ЛИТЕРАТУРА

1. В. М. Татевский, В. В. Коробов и Э. А. Менджерский, ДАН СССР, т. LXXIV, № 4, 1950, стр. 743.
2. В. М. Татевский, ЖФХ, т. XXV № 2, 1951, стр. 241.
3. В. М. Татевский, Химическое строение углеводородов и закономерности в их физико-химических свойствах, Издат. Московского университета, 1953.
4. А. М. Бутлеров, Избранные работы по органической химии, АН СССР, 1951, стр. 417.
5. Н. Д. Лебедева, Диссертация, «Теплоты горения фенилзамещенных метана», Л., ВНИИМ, 1953.
6. F. Rossini, J. Res. Bur. of Stand. v. 34, 1945, p. 263.
7. F. Rossini, J. Res. Bur. of Stand., v. 36, 1946, p. 269.
8. F. Rossini, J. Res. Bur. of Stand., v. 36, 1946, p. 455.

### ТЕПЛОТЫ ГОРЕНИЯ ФЕНИЛЬНЫХ ЗАМЕЩЕННЫХ МЕТАНА

В литературе описано несколько методов, с помощью которых можно приближенно рассчитать теплоты горения органических соединений. Один из простейших способов расчета предложен Д. П. Коноваловым [1, 2, 3].

Теплота горения  $Q_p$  по методу Коновалова определяется следующим простым уравнением:

$$Q_p = (48,8 \cdot n + 10,6 \cdot m \pm x) \text{ ккал/моль,}$$

где: 48,8 и 10,6 — постоянные множители;

$n$  — число грамм-атомов кислорода, необходимых для сжигания грамм-молекулы вещества;

$m$  — число грамм-молекул воды, образующихся при сжигании;

$x$  — термическая характеристика (в ккал/моль) — величина, зависящая от строения соединений.

Величины  $n$  и  $m$  вычисляются на основании уравнения полного окисления вещества, а величина  $x$  — на основе закономерностей, найденных Д. П. Коноваловым. По правилу, установленному Д. П. Коноваловым, величина термической характеристики ароматических углеводородов должна увеличиваться на 15 ккал/моль при замещении водорода фенильной группой. Однако для значений теплот горения фенильных замещенных метана эта закономерность в свое время не подтвердилась. Данные по теплотам горения трифенилметана и тетрафенилметана получены около 50 лет тому назад, и в соответствующих статьях не содержится указаний на степень чистоты использованных препаратов.

Мы поставили перед собой задачу: выяснить, являются ли теплоты горения фенильных замещенных метана действительно исключением из правила Д. П. Коновалова или несоответствие объясняется неточностью опытных величин. Для этого мы определили теплоты горения толуола, дифенилметана, трифенилметана и тетрафенилметана.

#### Методика калориметрических определений

Определение теплот горения производилось на эталонной установке ВНИИМ со ртутным термометром.

Эталонная калориметрическая установка подробно описана в работах С. В. Липина [4, 5], поэтому, не останавливаясь на описании этой установки, приведем лишь условия, при которых производилось сжигание.

Тепловое значение калориметра устанавливалось по стандартному образцу бензойной кислоты, теплота горения которой принималась равной 6329 кал<sub>20°</sub>/г, при взвешивании в воздухе латунными разновесами. В работе использовалась бомба емкостью 300 мл; в бомбу наливалась вода в количестве 10 мл.

Температура оболочки поддерживалась постоянной в пределах  $20 \pm 0,01^\circ \text{C}$ . Опыты начинались при температуре  $19,0 \pm 0,05^\circ$  и заканчи-

вались при температуре  $21,1 \pm 0,05^\circ$ . Измерение температуры производилось калориметрическим термометром с точностью до  $0,001^\circ$  С.

Теплоты горения исследуемых веществ определялись в условиях, идентичных с теми, при которых было установлено тепловое значение калориметрической системы.

При измерениях вводились поправки: на выступающий столбик ртути; на приведение веса образцов к пустоте; на неизотермичность процесса; на приведение теплоты горения к постоянному давлению в одну атмосферу по формуле Уошберна; на радиацию по формуле Реньо-Пфаундлера-Усова; на теплоту образования азотной кислоты и теплоту горения проволоки и нити.

В числе веществ, подлежащих сжиганию, была летучая жидкость — толуол. Сжигание летучих жидкостей сопряжено с большими трудностями, чем сжигание твердых тел. До настоящего времени не выработана стандартная методика, позволяющая быстро и точно определять теплоты горения летучих жидкостей.

Ряд исследователей (Бертло и др.) пробовали сжигать летучие жидкости в специальных капсулах, изготовленных из горючих материалов. Метод этот не привел к удовлетворительным результатам вследствие больших потерь вещества от испарения через швы капсул.

Другой метод (Рот, Феркаде) заключается в сжигании летучих жидкостей в стеклянных запаянных ампулах.

Тонкостенная ампула, имеющая форму бутылочки с длинным капилляром, закрывалась сверху желатиновой пленкой или подвижным затвором из капли парафинового масла. Такая ампула с помощью особых приспособлений устанавливалась в тигле в вертикальном положении. Для зажигания вещества служила хлопчатобумажная нить, которая просовывалась через капилляр и касалась жидкости. Проверка этого метода различными исследователями показала, что под давлением кислорода в  $30 \text{ ат}$  в большинстве опытов капля масла вдавливалась через капилляр в исследуемую жидкость, а желатиновая крышечка разрывалась, в результате чего часть жидкости испарялась в бомбе до момента зажигания и в парообразном состоянии полностью не сгорала.

Лучшие результаты дает способ П. В. Зубова [6], при котором летучие жидкости сжигаются в платиновой чашечке. Боковая трубочка на чашечке служила для наполнения ее жидкостью. Предварительно чашечка покрывалась сверху коллоидной пленкой, которая приклеивалась к борту чашечки с помощью раствора коллодия. Вещество, находящееся в чашечке, зажигалось с помощью фитиля, вклеенного в пленку. Во избежание разрыва пленки при наполнении бомбы кислородом, ее прокалывали тонкой иглой в нескольких местах.

Чашечка Зубова используется для определения теплоты горения жидких веществ и в настоящее время. Однако для точных измерений этот метод не пригоден, так как возникает опасность испарения части летучей жидкости через отверстия в пленке. Кроме того, теплота горения коллодия — величина неопределенная, так как состав его непостоянен. Все остальные методы основываются на сжигании летучих жидкостей в запаянных стеклянных ампулах различной формы.

В работах Ричарда и Барри [7] и Купса [8] сжигание жидкости, заключенной в стеклянной запаянной ампуле, осуществляется с помощью добавочного количества горючего вещества (парафин, льняное масло, бензойная кислота). В тигель вместе с ампулой закладывается определенное, рассчитанное, количество вещества, теплота горения которого точно установлена. Теплота горения этого вещества вызывает взрыв стеклянной ампулы и горение жидкости.

Недостатком этих методов следует признать неучитываемую потерю вещества при попадании стеклянных осколков в воду в момент взрыва ампулы. Чтобы избежать ошибок, связанных с потерей вещества при взрыве ампулы, Россини [9] определяет количество сожженного вещества не



путем непосредственного взвешивания, а по анализу продуктов горения. Метод этот громоздок и сложен. Трудно добиться нужной точности ( $1 \cdot 10^{-4}$  г) при взвешивании абсорбционных сосудов, вес которых достигает 150 г.

Учитывая все сказанное выше, авторы сжигали летучие жидкости в стеклянных запаянных ампулах без всяких добавочных горючих веществ. Железная проволока, свитая спирально, оказывается достаточным запалом, чтобы вызвать горение жидкости, заключенной в ампуле. Под действием такого запала тонкостенная стеклянная ампула не взрывается, а лопается в месте соприкосновения с проволокой, при этом жидкость не разбрызгивается, а, растекаясь по тиглю, сгорает полностью.

Сжигание летучих жидкостей производилось нами в стеклянных тонкостенных ампулах. При этом круглая ампула сплющивалась с двух сторон для того, чтобы она устойчиво лежала в тигле без всяких закрепляющих приспособлений и чтобы витки железной проволоки могли касаться возможно большей поверхности ампулы.

Пустая ампула, после продувания горячим воздухом, охлаждалась до комнатной температуры в эксикаторе в течение нескольких часов и затем взвешивалась. Средний вес ампулы не превышал 0,18 г. Наполнялась ампула жидкостью целиком, без пузырьков воздуха. Для облегчения наполнения ампулы в ней было два капиллярных отростка, один — прямой, второй — изогнутый. При наполнении ампулы изогнутый конец капилляра помещали в жидкость, а через второй конец создавали разрежение, благодаря чему жидкость быстро поступала в ампулу. После наполнения ампулы к прямому отростку подносили кусочек льда, и, как только жидкость опускалась на 3 мм, отросток быстро запаивали. Затем запаивали и второй конец ампулы.

Наполненную и запаянную ампулу выдерживали в эксикаторе двое суток, в течение которых вес ампулы проверяли три раза. Утечка всегда может быть обнаружена по непостоянству в весе. Разница между весом пустой и наполненной ампулы дает нам вес летучей жидкости.

Железная проволока длиной 80 мм, свитая в середине спирально, устанавливалась так, чтобы витки ее касались поверхности ампулы. Ампулу укладывали в тигель на одну из ее плоских сторон. Во время опыта стеклянная ампула расплавлялась и при открытии бомбы в тигле находились один или два кусочка оплавленного прозрачного стекла.

При точности методов, которой достигла в настоящее время термохимия при определении теплот сгорания, чистота веществ признается одним из важнейших факторов, определяющих правильность полученных данных. Поэтому в процессе работы особое внимание было уделено получению чистых препаратов.

Контроль чистоты препаратов осуществлялся по кривым плавления. Кроме того, определялись температура кипения, плотность и показатель преломления сжигаемых веществ.

**Т о л у о л.** Даже самые чистые образцы продажного толуола содержат примеси тиофена, непредельных углеводородов, а также бензола и ксилолов. Для очистки толуола от тиофена и непредельных углеводородов мы обрабатывали его серной кислотой до получения отрицательной реакции на тиофен. От бензола и ксилолов толуол был очищен многократной фракционной перегонкой. Очищенный толуол высушивался над металлическим натрием и снова перегонялся, при этом собиралась фракция, переходящая в дистиллят при температуре, постоянной в пределах  $\pm 0,01^\circ$ .

Температура кипения очищенного толуола оказалась равной  $110,76^\circ \text{C}$  при атмосферном давлении. Показатель преломления  $n_D^{19,8} = 1,4964_4$ .

Плотность  $d_4^{20} = 0,8672_3$  г/мл.

Для сравнения полученных нами значений физико-химических констант толуола со значениями других исследователей приводится табл. 1.

Таблица 1

Физико-химические константы			Автор
Температура кипения, °С при 760 мм рт. ст.	Плотность, г/мл	Показатель преломления	
110,68	—	—	Курбатов ВНИИМ
110,76	$d_4^{20} = 0,8672_3$	$n_D^{19,8} = 1,4964_3$	
110,8	$d_4^{15} = 0,87160$	$n_D^{15} = 1,4998_3$	Тимерман [18]
110,75	—	—	Лека [19]
110,42	—	—	Нагорнов [19]
—	—	$n_D^{20} = 1,4964_7$	Ауверс [19]
—	—	$n_D^{20} = 1,4971_2$	Митсукура [19]

Как следует из таблицы, наши данные по температуре кипения, плотности и показателю преломления толуола близки к данным, приведенным в литературе [18, 19], что дает основание считать, что используемый нами толуол был достаточно чистым.

**Дифенилметан.** Дифенилметан был синтезирован по способу Фриделя и Крафтса, заключающемуся в действии галондопроизводных жирных или ароматических углеводородов на бензол в присутствии  $AlCl_3$  в качестве катализатора [10] и очищен трехкратной фракционной кристаллизацией из абсолютного этилового спирта при температуре 27° С.

Температура плавления очищенного дифенилметана оказалась равной 27,25° С, температура кипения  $t = 265,3^\circ C$  при атмосферном давлении, показатель преломления  $n_D^{19,8} = 1,5762$ , плотность  $d_4^{19,5} = 1,0962$  г/мл.

Полученные нами данные для дифенилметана хорошо согласуются с данными, приводимыми в литературе [18, 19], о чем свидетельствует табл. 2.

Таблица 2

Физико-химические константы				Автор	
Температура, °С		Плотность, г/мл	Агрегатное состояние		Показатель преломления
плавления	кипения				
—	265,7 <sub>760</sub>	—	Твердое	—	Курбатов ВНИИМ
27,25	265,3 <sub>760</sub>	$d_4^{19,5} = 1,0962$		$n_D^{19,8} = 1,5762$	
27	262 <sub>760</sub>	—	Жидкое	—	Блок [18] Орендорф [19]
27	—	$d_4^{20} = 1,000$		—	
—	265,6 <sub>760</sub>	—	Жидкое	—	Лека [19] Ауверс [19]
27	—	$d_4^{20} = 1,009$		$n_D^{20} = 1,5768$	

**Трифенилметан.** Трифенилметан был синтезирован при действии четыреххлористого углерода и этилового эфира на бензол в присутствии  $AlCl_3$  как катализатора [11] и очищен четырехкратной фракционной кристаллизацией из кипящего абсолютного этилового спирта при температуре 50° С. Температура плавления очищенного трифенилметана равнялась 93,48° С. Температура кипения  $t = 361,3^\circ C$  при атмосферном давлении, плотность  $d_4^{20,5} = 1,0527$  г/мл. В табл. 3 даны физико-химические константы трифенилметана, приведенные в литературе [18, 19]. Сопоставление этих данных со значениями, найденными в нашей работе, указывает, что используемый нами трифенилметан был достаточно чистым.

Таблица 3

Физико-химические константы			Автор
Температура, °C		Плотность, г/мл	
плавления	кипения		
—	360,7 <sub>760</sub>	—	Курбатов
93,48	361,3 <sub>760</sub>	$d_4^{20,5} = 1,0527$	ВНИИМ
94	—	—	Фоссе [18]
—	—	$d_4^{100} = 1,0195$	Курнаков [18]
92,5	—	—	Адамс [19]
93	—	—	Орендорф [19]
92	359 <sub>754</sub>	$d_4^{95} = 1,017$	Данилов [19]

**Тетрафенилметан.** Тетрафенилметан был синтезирован при действии магний-бромфенила на трифенилхлорметан [12] и очищен пятикратной фракционной кристаллизацией из горячего бензола.

Температура плавления тетрафенилметана была 285,8° С, тогда как у других авторов она равнялась 282° С [20] и 285° С [21].

Температура кипения при атмосферном давлении составляла 435° С (у других авторов 431° С [20]). Плотность тетрафенилметана  $d_4^{19,4} = 1,2303$  г/мл.

Результаты определения теплоты горения толуола, дифенилметана, трифенилметана и тетрафенилметана приведены, соответственно, в табл. 4—7.

Таблица 4

Вес толуола в вакууме, г	Подъем температуры, °C	Поправка на радиацию, °C	Подъем температуры с поправкой на радиацию, °C	Поправка на теплоту горения проволоки, ккал	Поправка на теплоту образования HNO <sub>3</sub> , ккал	Теплота горения толуола, ккал <sub>20°</sub> /г
0,6331 <sub>0</sub>	2,113 <sub>0</sub>	0,013 <sub>3</sub>	2,127 <sub>3</sub>	12,8	5,8	10141,8
0,6313 <sub>1</sub>	2,113 <sub>0</sub>	0,008	2,121 <sub>4</sub>	12,8	6,9	10145,8
0,6359 <sub>0</sub>	2,125 <sub>1</sub>	0,011 <sub>7</sub>	2,136 <sub>8</sub>	12,8	6,1	10143,0
0,6362 <sub>3</sub>	2,126 <sub>1</sub>	0,012 <sub>2</sub>	2,138 <sub>3</sub>	12,8	6,2	10145,2
0,6329 <sub>0</sub>	2,114 <sub>3</sub>	0,013	2,127 <sub>3</sub>	12,8	5,7	10145,7
0,6384 <sub>0</sub>	2,134 <sub>3</sub>	0,010 <sub>4</sub>	2,144 <sub>7</sub>	12,8	6,0	10140,8
0,6344 <sub>3</sub>	2,122 <sub>3</sub>	0,009 <sub>3</sub>	2,132 <sub>3</sub>	12,8	6,3	10144,7
0,6311 <sub>3</sub>	2,113 <sub>1</sub>	0,007 <sub>6</sub>	2,120 <sub>7</sub>	12,8	6,4	10142,5
0,6349 <sub>0</sub>	2,123 <sub>1</sub>	0,010 <sub>2</sub>	2,133 <sub>4</sub>	12,8	6,1	10142,6
0,6305 <sub>0</sub>	2,108 <sub>1</sub>	0,010 <sub>5</sub>	2,118 <sub>6</sub>	12,7	5,9	10143,8
0,6303 <sub>0</sub>	2,108 <sub>0</sub>	0,009 <sub>1</sub>	2,117 <sub>0</sub>	12,7	5,8	10142,8
0,6304 <sub>1</sub>	2,106 <sub>0</sub>	0,010 <sub>0</sub>	2,117 <sub>0</sub>	12,8	6,1	10140,9

Тепловое значение калориметрической системы = 3027,6 ккал<sub>20°</sub>/град,  $d_4^{20} = 0,8672$  г/мл  $M = 92,134$ .

Изотермическая [поправка для толуола равна — 0,02 ккал; так как это значение выходит за пределы погрешности опыта, то она в расчет не принималась.

$$Q_c = 10143,3 \pm 0,5 \text{ ккал}_{20°}/\text{г.}$$

$$Q_p = 934,9 \text{ ккал}_{15°}/\text{моль.}$$

Полученные нами данные по теплотам горения толуола, дифенилметана, трифенилметана и тетрафенилметана мы сопоставили с рассчитанными по формуле Коновалова (табл. 8).

Таблица 5

Вес дифенилметана в вакууме, г	Подъем температуры, °С	Поправка на радиацию, °С	Подъем температуры с поправкой на радиацию, °С	Поправка на теплоту горения нити и проволоки, ккал	Изотермическая поправка, ккал	Поправка на теплоту образования HNO <sub>3</sub> , ккал	Теплота горения дифенилметана, ккал <sub>20°/г</sub>
0,6472 <sub>1</sub>	2,095 <sub>5</sub>	0,010 <sub>7</sub>	2,106 <sub>2</sub>	21,9	-0,08	7,2	9818,7
0,6470 <sub>7</sub>	2,096	0,009 <sub>3</sub>	2,105 <sub>3</sub>	21,9		6,9	9820,4
0,6482 <sub>2</sub>	2,099 <sub>1</sub>	0,010 <sub>4</sub>	2,109 <sub>5</sub>	21,9		6,5	9822,5
0,6497 <sub>2</sub>	2,101 <sub>7</sub>	0,012	2,113 <sub>7</sub>	21,9		7,2	9819,1
0,6497 <sub>9</sub>	2,104 <sub>2</sub>	0,009 <sub>3</sub>	2,114	21,9		7,0	9819,8
0,6515 <sub>5</sub>	2,106 <sub>9</sub>	0,013 <sub>2</sub>	2,120 <sub>1</sub>	21,9		6,8	9821,9
0,6481	2,097 <sub>6</sub>	0,010 <sub>9</sub>	2,108 <sub>3</sub>	21,9		7,2	9819,3
0,6517 <sub>3</sub>	2,107 <sub>2</sub>	0,013 <sub>2</sub>	2,120 <sub>4</sub>	21,9		7,7	9819,3
0,6490 <sub>7</sub>	2,102 <sub>1</sub>	0,009 <sub>5</sub>	2,111 <sub>6</sub>	21,9		7,2	9819,1
0,6473 <sub>9</sub>	2,096 <sub>9</sub>	0,009 <sub>1</sub>	2,106	21,9		7,2	9818,4
0,6485 <sub>2</sub>	2,101 <sub>4</sub>	0,008 <sub>4</sub>	2,109 <sub>3</sub>	21,9		7,0	9819,4
0,6506 <sub>7</sub>	2,105 <sub>7</sub>	0,010 <sub>9</sub>	2,116 <sub>6</sub>	21,9		6,2	9819,7
0,6513 <sub>3</sub>	2,108 <sub>8</sub>	0,010 <sub>4</sub>	2,119 <sub>4</sub>	21,9		7,2	9821,4
0,6508 <sub>2</sub>	2,109 <sub>1</sub>	0,008 <sub>5</sub>	2,117 <sub>6</sub>	21,9		6,8	9821,3
0,6518 <sub>4</sub>	2,108 <sub>6</sub>	0,012	2,120 <sub>6</sub>	21,9		7,4	9819,0

Тепловое значение калориметрической системы = 3032,1 ккал<sub>20°/град</sub>,  $d_4^{19,5} = 1,0962$  г/мл  
 $M = 168,226$ .

$$Q_v = 9820,0 \pm 0,2 \text{ ккал}_{20°/г}$$

$$Q_p = 1652,2 \text{ ккал}_{15°/моль}$$

Таблица 6

Вес трифенилметана в вакууме, г	Подъем температуры, °С	Поправка на радиацию, °С	Подъем температуры с поправкой на радиацию, °С	Поправка на теплоту горения нити и проволоки, ккал	Изотермическая поправка, ккал	Поправка на теплоту образования HNO <sub>3</sub> , ккал	Теплота горения трифенилметана, ккал <sub>20°/г</sub>
0,6533 <sub>7</sub>	2,089	0,013 <sub>3</sub>	2,102 <sub>3</sub>	21,9	-0,10	6,6	9712,2
0,6526 <sub>3</sub>	2,088 <sub>9</sub>	0,011 <sub>5</sub>	2,100 <sub>4</sub>	21,9		6,9	9714,0
0,6527 <sub>3</sub>	2,089 <sub>3</sub>	0,010 <sub>8</sub>	2,100 <sub>6</sub>	21,9		6,7	9713,7
0,6533 <sub>4</sub>	2,090 <sub>7</sub>	0,011 <sub>1</sub>	2,101 <sub>8</sub>	21,9		6,9	9710,0
0,6529 <sub>9</sub>	2,090 <sub>4</sub>	0,010 <sub>8</sub>	2,101 <sub>6</sub>	21,9		6,6	9714,7
0,6526 <sub>7</sub>	2,090	0,009 <sub>7</sub>	2,099 <sub>7</sub>	21,8		6,5	9710,8
0,6534 <sub>9</sub>	2,091 <sub>9</sub>	0,010 <sub>5</sub>	2,102 <sub>4</sub>	21,8		6,5	9711,3
0,6530 <sub>5</sub>	2,089	0,012	2,101	22,0		6,9	9710,4
0,6527 <sub>7</sub>	2,089 <sub>7</sub>	0,010 <sub>3</sub>	2,100 <sub>5</sub>	21,9		6,5	9713,0
0,6530 <sub>7</sub>	2,089 <sub>9</sub>	0,012	2,101 <sub>9</sub>	21,9		7,2	9713,9
0,6528	2,088 <sub>9</sub>	0,011 <sub>3</sub>	2,100 <sub>7</sub>	21,8		7,1	9712,5
0,6526 <sub>9</sub>	2,087 <sub>9</sub>	0,012 <sub>3</sub>	2,100 <sub>2</sub>	21,9		6,9	9712,2
0,6526 <sub>2</sub>	2,088 <sub>1</sub>	0,012	2,100 <sub>1</sub>	21,9		6,7	9713,0
0,6523 <sub>6</sub>	2,090	0,010 <sub>3</sub>	2,100 <sub>3</sub>	21,9		6,7	9711,2
0,6524 <sub>6</sub>	2,088 <sub>3</sub>	0,010 <sub>3</sub>	2,099 <sub>6</sub>	21,9		7,0	9712,7

Тепловое значение калориметрической системы = 3032,1 ккал<sub>20°/град</sub>,  $d_4^{20,5} = 1,0527$  г/мл  
 $M = 244,318$ .

$$Q_v = 9712,4 \pm 0,3 \text{ ккал}_{20°/г}$$

$$Q_p = 2373,1 \text{ ккал}_{15°/моль}$$

Как видно из табл. 8, величина термической характеристики и здесь увеличивается на 15 ккал при последовательном замещении водорода в метане фенильными группами, что находится в полном согласии с правилом Коновалова. Таким образом, старое представление о несоответствии теплот горения фенильных замещенных метана правилу Коновалова было основано на неточности имевшихся тогда опытных данных.

Таблица 7

Вес тетрафенилметана в вакууме, г	Подъем температуры, °С	Поправка на радиацию, °С	Подъем температуры с поправкой на радиацию, °С	Поправка на теплоту горения нити и проволоки, ккал	Изотермическая поправка, ккал	Поправка на теплоту образования HNO <sub>3</sub> , ккал	Теплота горения тетрафенилметана, ккал <sub>20</sub> /г
0,6561 <sub>9</sub>	2,087 <sub>1</sub>	0,012 <sub>2</sub>	2,099 <sub>9</sub>	21,9	-0,12	6,3	9657,0
0,6563 <sub>2</sub>	2,085 <sub>7</sub>	0,013 <sub>1</sub>	2,098 <sub>8</sub>	21,9		6,4	9652,6
0,6564 <sub>1</sub>	2,083 <sub>9</sub>	0,014 <sub>8</sub>	2,098 <sub>7</sub>	21,9		5,8	9652,0
0,6560 <sub>8</sub>	2,084 <sub>8</sub>	0,013 <sub>3</sub>	2,098 <sub>1</sub>	21,8		6,0	9653,7
0,6568 <sub>6</sub>	2,089 <sub>9</sub>	0,011 <sub>1</sub>	2,100 <sub>0</sub>	21,9		6,5	9654,3
0,6555 <sub>3</sub>	2,086 <sub>9</sub>	0,010 <sub>7</sub>	2,097 <sub>6</sub>	21,9		6,6	9658,3
0,6563 <sub>2</sub>	2,088 <sub>2</sub>	0,011 <sub>9</sub>	2,100 <sub>1</sub>	21,9		6,3	9658,8
0,6559 <sub>1</sub>	2,086 <sub>7</sub>	0,011 <sub>8</sub>	2,098 <sub>5</sub>	22,0		6,5	9656,3
0,6564 <sub>1</sub>	2,084 <sub>8</sub>	0,015 <sub>7</sub>	2,100 <sub>3</sub>	21,9		6,5	9659,1
0,6554 <sub>4</sub>	2,083 <sub>1</sub>	0,014 <sub>2</sub>	2,097 <sub>2</sub>	21,9		6,8	9657,5
0,6565 <sub>7</sub>	2,088 <sub>8</sub>	0,011 <sub>8</sub>	2,100 <sub>6</sub>	21,9		6,7	9658,0
0,6557 <sub>1</sub>	2,088 <sub>7</sub>	0,009 <sub>1</sub>	2,097 <sub>7</sub>	21,9		6,0	9657,3
0,6565 <sub>3</sub>	2,087 <sub>9</sub>	0,012 <sub>2</sub>	2,100 <sub>1</sub>	21,9		6,2	9655,8
0,6563 <sub>4</sub>	2,089 <sub>1</sub>	0,010 <sub>9</sub>	2,099 <sub>9</sub>	21,9		6,3	9657,6

Тепловое значение калориметрической системы 3032,1 ккал<sub>20</sub>/град,  $d_4^{19,4} = 1,2303$  г/мл  
 $M = 302,41$ .

$$Q_v = 9656,3 \pm 0,5 \text{ ккал}_{20}/\text{г}$$

$$Q_p = 3094,2 \text{ ккал}_{15}/\text{моль}$$

Таблица 8

Наименование вещества	Агрегатное состояние	Опытная теплота горения, ккал/моль	Теплота горения, рассчитанная при соответствующем значении $\chi$ , ккал/моль	Термическая характеристика $\chi$ , ккал/моль
Монофенилметан (толуол)	Жидкое	934,9	935,8	15
Дифенилметан	Твердое	1652,2	1652,2	30
Трифенилметан	"	2373,1	2374,6	45
Тетрафенилметан	"	3094,2	3094,0	60

Таблица 9

Наименование вещества	Опытная теплота горения, ккал <sub>20</sub> /г	Автор	Год	Отклонение наших данных от данных других авторов	
				в ккал <sub>20</sub> /г	в %
Монофенилметан (толуол)	10155,1	Рот [13]	1914	+11,8	+0,11
	10171,0	Ричардс и Барри [7]	1915	+27,7	+0,27
	10138,9	Россини [14]	1946	-4,4	-0,04
	10143,3	ВНИИМ	1953	—	—
Дифенилметан	9853,4	Штоман [15]	1890	+33,4	+0,35
	9878,9	Шмидлин [16]	1906	+58,9	+0,60
	9808,7	Пакс [17]	1950	-11,3	-0,11
	9820,0	ВНИИМ	1953	—	—
Трифенилметан	9755,8	Штоман [15]	1890	+43,4	+0,45
	9783,8	Шмидлин [16]	1906	+71,4	+0,74
	9712,4	ВНИИМ	1953	—	—
Тетрафенилметан	9699,9	Шмидлин [16]	1906	+43,6	+0,45
	9656,3	ВНИИМ	1953	—	—

Сравнение полученных нами значений со значениями, приводимыми другими исследователями, дано в табл. 9, в которой все величины теплот горения пересчитаны на  $\text{кал}_{20^\circ}/\text{г}$  при приведении веса к пустоте.

Данные таблицы показывают, что значения, полученные нами по теплоте горения толуола, близки к значениям Россини [14] и Рота [13] и отличаются от данных Ричардса и Барри [7], причем отклонения имеют место как в положительную, так и в отрицательную сторону.

Для дифенилметана отклонения также наблюдаются как в одну, так и в другую сторону. От данных Пакса [17] наши данные отличаются на 0,11%, а от данных Штомана [15] и Шмидлина [16] на 0,35 и 0,60%.

Для трифенилметана и тетрафенилметана отклонения между нашими данными и данными Штомана и Шмидлина колеблются от 0,45 до 0,74%.

Точность метода определения теплот горения на эталонной установке ВНИИМ составляет 0,05%, а точность метода Штомана и Шмидлина (1900 г.) — 0,1%. Отсюда следует, что усовершенствование методики сжигания не объясняет еще разницы в опытных данных по теплотам горения ди-, три- и тетра-фенилметанов. Очевидно, наличие расхождений вызвано различной чистотой сжигаемых препаратов.

### Выводы

1. В результате определения теплот горения получены следующие значения:

для толуола (жидкий) . . . . .	$Q_D = 10143,3 \text{ кал}_{20^\circ}/\text{г}$
• дифенилметана (кристаллический) . . .	$Q_D = 9820,0 \text{ кал}_{20^\circ}/\text{г}$
• трифенилметана (кристаллический) . .	$Q_D = 9712,4 \text{ кал}_{20^\circ}/\text{г}$
• тетрафенилметана (кристаллический) .	$Q_D = 9656,3 \text{ кал}_{20^\circ}/\text{г}$

2. Разработана методика сжигания летучих жидкостей в запаянных стеклянных ампулах.

3. Показано, что представление о непригодности формулы Коновалова для вычисления теплот горения фенильных замещенных метана было основано на недостоверности опытных данных.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Д. П. Коновалов, *J. of chem. Soc.*, v. CXXIV, 1923, p. 2184.
2. Д. П. Коновалов, *Материалы и процессы химической технологии*, Госиздат, 1924, стр. 18.
3. Д. П. Коновалов, *ЖРФХО*, т. L, 1918, стр. 81.
4. С. В. Липин, *Труды ВНИИМ*, вып. 10 (26), 1936, стр. 84.
5. С. В. Липин, *Труды ВНИИМ*, вып. 13 (79), 1934.
6. П. В. Зубов, *ЖРФХО*, т. XXX, 1898, стр. 326.
7. T. Richards and B. Barry, *J. Am. Chem. Soc.*, v. 37, 1915, p. 993.
8. J. Coops, *Rec. Trav. chem.* v. 66, 1948, p. 153.
9. F. Rossini, *J. Res. Bur. of stand.*, v. 27, 1941, p. 289.
10. Н. Д. Прянишников, *Практикум по органической химии*, Госхимиздат, 1947, стр. 169.
11. Сборник «Синтезы органических препаратов», 1949, стр. 423.
12. M. Gomberg, *Ber. deut. chem. Ges.*, Bd. 39, 1906, S. 1463.
13. W. Roth, *Ann. chem.*, v. 407, 1915, p. 145.
14. F. Rossini, *J. Res. Bur. of Stand.*, v. 36, 1946, p. 455.
15. F. Stohman, *Zs. Phys. chem.*, v. 6, 1890, p. 334.
16. J. Schmidlin, *Ann. chem. Phys.*, v. 7, 1906, p. 245.
17. S. Parks and J. Mosley, *Am. chem. Soc.*, v. 72, 1950, p. 1850.
18. Beilsteins, *Handbuch der organischen Chemie.*, (Bd. 5), 1930, S. 277, 345.
19. Beilsteins, *Handbuch der organischen Chemie.*, (Bd. 5), 1943, S. 499, 613.
20. Ullman F. *Ber. deut. chem. Ges.*, Bd. 36, 1903, S. 404.
21. G. Whaite, *J. Am. chem. Soc.*, v. 45, 1923, p. 779.

## К АНАЛИЗУ ФОРМУЛЫ Д. П. КОНОВАЛОВА

### 1. Расширение области применения формулы Коновалова

Среди различных формул, предложенных для расчета теплот горения органических соединений, формула Д. П. Коновалова [1, 2] является наиболее простой. Теплота горения по формуле Коновалова вычисляется следующим образом:

$$Q = 48,8 \cdot n + 10,6 \cdot m \pm x, \quad (1)$$

где  $Q$  — теплота горения;

48,8 — постоянный множитель, отвечающий теплоте горения аморфного углерода на один грамм-атом кислорода;

$n$  — число грамм-атомов кислорода, потребных для горения одной грамм-молекулы вещества;

10,6 — теплота конденсации воды;

$m$  — число молей воды, образующихся при горении;

$x$  — структурно-поправочный фактор, названный Коноваловым термической характеристикой.

Чтобы рассчитать теплоту горения какого-либо соединения по формуле Коновалова, нужно знать численное значение величины  $x$  для этого соединения. Д. П. Коновалов установил ряд закономерностей, позволяющих определять величины  $x$  в зависимости от строения соединений. Однако эти закономерности распространялись лишь на область ароматических соединений. Для предельных и непредельных соединений ему не удалось обнаружить связи величины  $x$  с их строением. Очевидно именно по этой причине формула Коновалова не получила достаточно широкого практического применения.

Есть основания предполагать, что ограниченность сферы применения формулы Коновалова вызывалась тем обстоятельством, что Коновалов рассматривал теплоты горения, отнесенные к различным агрегатным состояниям. В свое время Коновалов не мог отнести теплоты горения к одному агрегатному состоянию вследствие отсутствия данных по теплоемкостям, теплотам плавления и испарения, нужных для расчета поправок на газообразное состояние.

В настоящее время трудами различных исследователей определены теплоемкости, теплоты плавления и испарения многих органических соединений. Кроме того, В. Я. Курбатовым<sup>1</sup> установлены эмпирические формулы, позволяющие рассчитывать недостающие значения теплоемкости различных органических веществ в трех агрегатных состояниях при различных температурах. На основании этих данных стало возможным вычислять поправки, связанные с переходом вещества в условное газообразное состояние.

<sup>1</sup> В. Я. Курбатов, Законы зависимости теплоемкости жидкости от состава, состояния и температуры, неопубл. работа.

В данной работе выясняется возможность расширения области применения формулы Коновалова в результате отнесения значений теплот горения к газообразному состоянию.

Пересчет теплот горения твердых тел к условному газообразному состоянию при 20° С производился по формуле:

$$Q_{\text{газ}} = Q_{\text{тв}} + \delta + (t_{\text{пл}} - 20) M_{c_{\text{кр}}} + L + (t_{\text{кип}} - t_{\text{пл}}) M_{c_{\text{ж}}} - (t_{\text{кип}} - 20) M_{c_{\text{газ}}}. \quad (2)$$

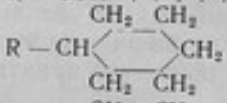
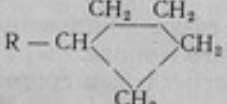
где  $Q_{\text{газ}}$  — теплота горения, отнесенная к условному газообразному состоянию при 20° С;  
 $Q_{\text{тв}}$  — теплота горения твердого тела;  
 $\delta$  и  $L$  — теплоты плавления и испарения;  
 $t_{\text{пл}}$ ,  $t_{\text{кип}}$  — температура плавления и испарения;  
 $M_{c_{\text{кр}}}$ ,  $M_{c_{\text{ж}}}$ ,  $M_{c_{\text{газ}}}$  — молекулярные теплоемкости в твердом, жидком и газообразном состояниях.

При пересчете теплот горения жидких тел к условному газообразному состоянию при 20° С формула (2) принимает вид

$$Q_{\text{газ}} = Q_{\text{ж}} + L + (t_{\text{кип}} - 20) M_{c_{\text{ж}}} - (t_{\text{кип}} - 20) M_{c_{\text{газ}}}. \quad (3)$$

Из сопоставления опытных теплот горения в газообразном состоянии с рассчитанными по формуле Коновалова при  $x = 0$  нами были определены численные значения термических характеристик отдельных групп и связей. Значения их приведены в табл. 1.

Таблица 1

Наименование групп и связей	Числовое значение термической характеристики $x$ , ккал/моль
Простая связь . . . . .	0
Двойная . . . . .	+21
Тройная . . . . .	+51
Фенильная группа . . . . .	+24
R — CH <sub>2</sub> OH . . . . .	+12
R — COOH . . . . .	0
HOOC — R — COOH . . . . .	+ 3
R — CO — R . . . . .	+12
R — O — R . . . . .	+21
R — CON . . . . .	+18
R — CH  CH <sub>2</sub> . . . . .	0
R — CH  CH <sub>2</sub> . . . . .	+6

На основании приведенных значений термических характеристик отдельных групп и связей были вычислены термические характеристики предельных, непредельных и ароматических углеводородов и некоторых соединений, содержащих кислород. Термические характеристики вычислялись по структурным формулам соединений путем суммирования значений термических характеристик отдельных групп и связей, входящих в эти соединения.

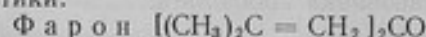
Наиболее простой случай представляется при расчете термических характеристик предельных соединений. Поскольку термическая характеристика простой связи равна нулю, то термические характеристики предельных соединений определяются одной составляющей, т. е. значением термической характеристики соответствующей функциональной группы, характеризующей данный класс соединений. Например, термическая



характеристика спиртов определяется значением термической характеристики карбоксильной группы, альдегидов — группы R—COH и т. д.

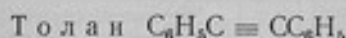
Для непредельных и ароматических соединений термическая характеристика складывается из двух и более составляющих, в зависимости от строения соединений.

Ниже приводятся несколько примеров расчета термической характеристики.



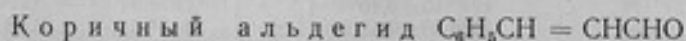
Термическая характеристика фарона, непредельного кетона с двумя двойными связями, будет равна удвоенному значению термической характеристики двойной связи, т. е. 21, плюс термическая характеристика R—CO—R, т. е. 12 (см. табл. 1). Таким образом,

$$x = 21 \cdot 2 + 12 = 54 \text{ ккал/моль.}$$



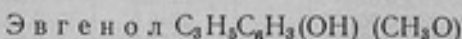
Согласно структурной формуле толана, его термическая характеристика

$$x = 24 \cdot 2 + 51 = 99 \text{ ккал/моль.}$$



Термическая характеристика коричневого альдегида

$$x = 24 + 21 + 18 = 63 \text{ ккал/моль.}$$



Термическая характеристика эвгенола

$$x = 21 + 24 + 12 + 21 = 78 \text{ ккал/моль.}$$

Таблица 2

Предельные углеводороды (алканы)

Наименование соединения	Опытная теплота горения в газообразном состоянии ккал/моль	Автор	Расчетная теплота горения, ккал/моль	Отклонение опытной теплоты горения от расчетной, %
Этан . . . . .	372,82±0,11	Россия [3]	373,4	0,16
Пропан . . . . .	530,605±0,13		530,4	0,02
n-Бутан . . . . .	687,982±0,17		687,4	0,08
n-Пентан . . . . .	845,16±0,14		844,4	0,09
n-Гексан . . . . .	1002,57±0,17		1001,4	0,12
n-Гептан . . . . .	1160,01±0,15		1158,4	0,14
n-Октан . . . . .	1317,45±0,16		1315,4	0,16
n-Нонан . . . . .	1474,90±0,18		1472,4	0,17
n-Декал . . . . .	1632,34±0,21		1629,4	0,18
n-Ундекан . . . . .	1789,78±0,25		1786,4	0,19
n-Додекан . . . . .	1947,23±0,29		1943,4	0,20
n-Тридекан . . . . .	2104,67±0,33		2100,4	0,20
n-Тетрадекан . . . . .	2262,11±0,38		2257,4	0,21
n-Пентадекан . . . . .	2419,55±0,43		2414,4	0,21
n-Гексадекан . . . . .	2577,01±0,48		2571,4	0,22
n-Гептадекан . . . . .	2734,44±0,53		2728,4	0,22
n-Октадекан . . . . .	2891,88±0,58		2885,4	0,22
n-Нонадекан . . . . .	3049,33±0,63		3042,4	0,22
n-Эйкозан . . . . .	3206,77±0,68	3199,4	0,23	

Примечание. Для указанного ряда углеводородов термическая характеристика равна 0 ккал/моль.

В табл. 2 экспериментальные теплоты горения сопоставлены с рассчитанными по формуле Коновалова при соответствующих значениях  $x$ . Сопоставление производилось на примерах углеводородов (табл. 2—8) и некоторых кислородсодержащих соединений (спирты, кислоты, альдегиды, кетоны и эфиры, табл. 9—18). Опытные данные по теплотам горения углеводородов и жирных спиртов взяты из работ Россини [3], а для остальных соединений заимствованы из справочника Ландольта.

Таблица 3

## Этиленовые углеводороды (алкены)

Наименование соединения	Опытная теплота горения, в газообразном состоянии ккал/моль	Автор	Расчетная теплота горения, ккал/моль	Отклонение опытной теплоты горения от расчетной, %
Пропен . . . . .	491,987 ± 0,143	Россини [4]	492,0	0,002
Бутен-1 . . . . .	649,757 ± 0,204		649,0	0,12
Пентен-1 . . . . .	806,85 ± 0,44		806,0	0,11
Гексен-1 . . . . .	964,26 ± 0,45		963,0	0,13
Гептен-1 . . . . .	1121,69 ± 0,45		1120,0	0,15
Октен-1 . . . . .	1279,13 ± 0,46		1277,0	0,17
Нонен-1 . . . . .	1436,58 ± 0,48		1434,0	0,18
Децен-1 . . . . .	1594,02 ± 0,50		1591,0	0,19
Ундецен-1 . . . . .	1751,46 ± 0,52		1748,0	0,20
Додэцен-1 . . . . .	1908,90 ± 0,55		1905,0	0,21
Тридецен-1 . . . . .	2066,35 ± 0,59		2062,0	0,21
Тетрадецен-1 . . . . .	2223,79 ± 0,62		2219,0	0,22
Пентадецен-1 . . . . .	2381,23 ± 0,66		2376,0	0,22
Гексадецен-1 . . . . .	2538,68 ± 0,70		2533,0	0,22
Гептадецен-1 . . . . .	2696,13 ± 0,74		2690,0	0,23
Октадецен-1 . . . . .	2853,57 ± 0,79		2847,0	0,23
Нонадецен-1 . . . . .	3011,01 ± 0,85	3004,0	0,23	
Эйкозен-1 . . . . .	3168,45 ± 0,89	3161,0	0,24	

Примечание. Для указанного ряда углеводородов термическая характеристика равна 21 ккал/моль.

Таблица 4

## Ацетиленовые углеводороды (алкины)

Наименование соединения	Опытная теплота горения в газообразном состоянии ккал/моль	Автор	Расчетная теплота горения, ккал/моль	Отклонение опытной теплоты горения от расчетной, %
Пропин . . . . .	463,11 ± 0,20	Россини [5]	462,6	0,11
Бутин-1 . . . . .	620,64 ± 0,20		619,6	0,17
Пентин-1 . . . . .	778,03 ± 0,49		776,6	0,18
Гексин-1 . . . . .	935,60	Андр [14]	933,6	0,21
Гептин-1 . . . . .	1092,88		1090,6	0,21
Октин-1 . . . . .	1250,34	Фрост [16]	1247,6	0,22
Нонин-1 . . . . .	1407,78		1404,6	0,23
Децин-1 . . . . .	1565,22		1561,6	0,23
Ундецин-1 . . . . .	1722,67		1718,6	0,24
Додэцин-1 . . . . .	1880,11		1875,6	0,24
Тридецин-1 . . . . .	2037,55		2032,6	0,25
Тетрадецин-1 . . . . .	2194,99		2189,6	0,25

Примечание. Для указанного ряда углеводородов термическая характеристика равна 51 ккал/моль.

Таблица 5

## Полиметиленовые углеводороды (алкилциклопентаны)

Наименование соединения	Опытная теплота горения в газообразном состоянии, ккал/моль	Автор	Расчетная теплота горения, ккал/моль	Отклонение опытной теплоты горения от расчетной, %
Метилциклопентан . . . . .	948,72 ± 0,18	Россия [6]	948,0	0,08
Этилциклопентан . . . . .	1106,21 ± 0,28		1105,0	0,11
<i>n</i> -Пропилциклопентан . . . . .	1263,56 ± 0,28		1262,0	0,12
<i>n</i> -Бутилциклопентан . . . . .	1421,10 ± 0,33		1419,0	0,15
<i>n</i> -Амилциклопентан . . . . .	1578,54 ± 0,34		1576,0	0,16
<i>n</i> -Гексилциклопентан . . . . .	1735,99 ± 0,36		1733,0	0,17
<i>n</i> -Гептилциклопентан . . . . .	1893,43 ± 0,39		1890,0	0,18
<i>n</i> -Октилциклопентан . . . . .	2050,87 ± 0,42		2047,0	0,19
<i>n</i> -Новилциклопентан . . . . .	2208,32 ± 0,46		2204,0	0,19
<i>n</i> -Децилциклопентан . . . . .	2365,76 ± 0,50		2361,0	0,20
<i>n</i> -Ундецилциклопентан . . . . .	2523,20 ± 0,55		2518,0	0,21
<i>n</i> -Додещилциклопентан . . . . .	2680,65 ± 0,60		2675,0	0,21
<i>n</i> -Тридецилциклопентан . . . . .	2838,09 ± 0,64		2832,0	0,21
<i>n</i> -Тетрадецилциклопентан . . . . .	2995,53 ± 0,70		2989,0	0,22
<i>n</i> -Пентадецилциклопентан . . . . .	3152,96 ± 0,75		3146,0	0,22
<i>n</i> -Гексадецилциклопентан . . . . .	3310,39 ± 0,80		3303,0	0,22

Примечание. Для указанного ряда углеводородов термическая характеристика равна 6 ккал/моль.

Таблица 6

## Полиметиленовые углеводороды (алкилциклогексаны)

Наименование соединения	Опытная теплота горения в газообразном состоянии, ккал/моль	Автор	Расчетная теплота горения, ккал/моль	Отклонение опытной теплоты горения от расчетной, %
Метилциклогексан . . . . .	1099,59 ± 0,23	Россия [6]	1099,0	0,05
Этилциклогексан . . . . .	1257,90 ± 0,25		1256,0	0,15
<i>n</i> -Пропилциклогексан . . . . .	1415,12 ± 0,27		1413,0	0,15
<i>n</i> -Бутилциклогексан . . . . .	1572,74 ± 0,30		1570,0	0,17
<i>n</i> -Амилциклогексан . . . . .	1730,18 ± 0,37		1727,0	0,18
<i>n</i> -Гексилциклогексан . . . . .	1887,63 ± 0,39		1884,0	0,19
<i>n</i> -Гептилциклогексан . . . . .	2045,07 ± 0,42		2041,0	0,20
<i>n</i> -Октилциклогексан . . . . .	2202,51 ± 0,45		2198,0	0,20
<i>n</i> -Новилциклогексан . . . . .	2359,96 ± 0,49		2355,0	0,21
<i>n</i> -Децилциклогексан . . . . .	2517,40 ± 0,53		2512,0	0,22
<i>n</i> -Ундецилциклогексан . . . . .	2674,84 ± 0,58		2669,0	0,22
<i>n</i> -Додещилциклогексан . . . . .	2832,28 ± 0,62		2826,0	0,22
<i>n</i> -Тридецилциклогексан . . . . .	2989,73 ± 0,70		2983,0	0,22
<i>n</i> -Тетрадецилциклогексан . . . . .	3147,17 ± 0,72		3140,0	0,23
<i>n</i> -Пентадецилциклогексан . . . . .	3304,61 ± 0,77		3297,0	0,23
<i>n</i> -Гексадецилциклогексан . . . . .	3462,06 ± 0,83		3454,0	0,23

Примечание. Для указанного ряда углеводородов термическая характеристика равна 0 ккал/моль.

Углеводороды ряда бензола (алкилбензолы)

Наименование соединения	Опытная теплота горения в газообразном состоянии, ккал/моль	Автор	Расчетная теплота горения, ккал/моль	Отклонение опытной теплоты горения от расчетной, %
Толуол . . . . .	943,58 ± 0,12	Россини [7]	944,8	0,13
Этилбензол . . . . .	1101,13 ± 0,17		1101,8	0,06
<i>m</i> -Пропилбензол . . . . .	1258,24 ± 0,16		1258,8	0,05
<i>m</i> -Бутилбензол . . . . .	1415,44 ± 0,28		1415,8	0,03
<i>m</i> -Амилбензол . . . . .	1572,88 ± 0,34		1572,8	0,01
<i>m</i> -Гексилбензол . . . . .	1730,33 ± 0,36		1729,8	0,03
<i>m</i> -Септилбензол . . . . .	1887,77 ± 0,39		1886,8	0,05
<i>m</i> -Октилбензол . . . . .	2045,21 ± 0,42		2043,8	0,07
<i>m</i> -Нонилбензол . . . . .	2202,66 ± 0,46		2200,8	0,08
<i>m</i> -Децилбензол . . . . .	2360,10 ± 0,50		2357,8	0,10
<i>m</i> -Ундецилбензол . . . . .	2517,54 ± 0,55		2514,8	0,11
<i>m</i> -Додещилбензол . . . . .	2674,98 ± 0,59		2671,8	0,12
<i>m</i> -Тридецилбензол . . . . .	2832,43 ± 0,64		2828,8	0,13
<i>m</i> -Тетрадецилбензол . . . . .	2989,87 ± 0,70		2985,8	0,14
<i>m</i> -Пентадецилбензол . . . . .	3147,31 ± 0,75		3142,8	0,14
<i>m</i> -Гексадецилбензол . . . . .	3304,75 ± 0,80		3299,8	0,15

Примечание. Для указанного ряда углеводородов термическая характеристика равна 24 ккал/моль.

Таблица 8

## Ароматические углеводороды

Наименование соединения	Агрегатное состояние	Опытная теплота горения, ккал/моль	Автор	Теплота горения в газообразном состоянии, ккал/моль	Расчетная теплота горения, ккал/моль	Термическая характеристика $\chi$ , ккал/моль	Отклонение опытной теплоты горения от расчетной, %
Дифенил . . . . .	Твердое	1495,1	Штоман [12]	1513,7	1516,2	$24 \times 2 = 48$	0,17
Дифенилметан . . . . .	"	1652,2	ВНИИМ [10]	1672,6	1673,2	$24 \times 2 = 48$	0,04
1,2-Дифенилэтан . . . . .	"	1806,1	Купе [11]	1827,7	1830,2	$24 \times 2 = 48$	0,14
Трифенилметан . . . . .	"	2373,1	ВНИИМ [10]	2400,6	2401,6	$24 \times 3 = 72$	0,04
1,1,2-Трифенилэтан . . . . .	"	2526,0	Купе [11]	2556,5	2558,6	$24 \times 3 = 72$	0,08
Тетрафенилметан . . . . .	"	3094,2	ВНИИМ [10]	3128,2	3130,0	$24 \times 4 = 96$	0,06
1,1,1,2-Тетрафенилэтан . . . . .	"	3252,3	Купе [11]	3285,9	3287,0	$24 \times 4 = 96$	0,03
Стирол . . . . .	Жидкое	1050,4	Купе [11]	1061,9	1063,4	$24 + 21 = 45$	0,14
$\alpha$ -Метилстирол . . . . .	"	1204,6	Рот [12]	1217,3	1220,4	$24 + 21 = 45$	0,25
Стильбен . . . . .	Твердое	1764,5	Рот [12]	1787,5	1791,8	$24 \times 2 + 21 = 69$	0,24
Фенилацетилен . . . . .	Жидкое	1025,4	Муре [12]	1036,7	1034,0	$24 + 51 = 75$	0,25
Толан . . . . .	Твердое	1740,7	Штоман [12]	1761,4	1762,4	$24 \times 2 + 51 = 99$	0,06

Таблица 9

## Предельные спирты

Наименование соединения	Опытная теплота горения в газообразном состоянии, ккал/моль	Автор	Расчетная теплота горения, ккал/моль	Отклонение опытной теплоты горения от расчетной, %
Этиловый спирт	336,78 ± 0,10	Россия [8]	336,6	0,05
n-Пропиловый спирт	493,20 ± 0,28		493,6	0,08
n-Бутиловый спирт	649,90 ± 0,40		650,6	0,11
n-Амидовый спирт	806,75 ± 0,53		807,6	0,11
n-Гексиловый спирт	963,60 ± 0,66		964,6	0,10
n-Гептиловый спирт	1120,60 ± 0,78		1121,6	0,09
n-Октиловый спирт	1277,60 ± 0,94		1278,6	0,08
n-Нониловый спирт	1434,60 ± 1,11		1435,6	0,07
n-Дециловый спирт	1591,60 ± 1,28	1592,6	0,06	

Примечание. Для указанного ряда спиртов термическая характеристика равна 12 ккал/моль.

Таблица 10

## Непредельные спирты

Наименование соединения	Опытная теплота горения в жидком состоянии, ккал/моль	Автор	Теплота горения в газообразном состоянии, ккал/моль	Расчетная теплота горения, ккал/моль	Термическая характеристика х, ккал/моль	Отклонение опытной теплоты горения от расчетной, %
Аллиловый спирт	443,0	Лугинин [12]	453,8	455,2	21 + 12 = 33	0,31
Этилвинил-карбинол	753,9	"	766,5	769,2	21 + 12 = 33	0,35
Диметилаллил-карбинол	914,9	"	927,4	926,2	21 + 12 = 33	0,13
Амилпропаргиловый спирт	1193,4	Муре [12]	1209,2	1210,8	51 + 12 = 63	0,13
Диаллилкарбинол	1029,5	Зубов [12]	1044,0	1044,8	21 × 2 + 12 = 54	0,08

Таблица 11

## Ароматические спирты и фенолы

Наименование соединения	Агрегатное состояние	Опытная теплота горения, ккал/моль	Автор	Теплота горения в газообразном состоянии, ккал/моль	Расчетная теплота горения, ккал/моль	Термическая характеристика х, ккал/моль	Отклонение опытной теплоты горения от расчетной, %
Фенол	Твердое	732,9	Штоман [12]	750,5	751,0	24 + 12 = 36	0,07
Бензиловый спирт		891,7	Ландрю [13]	908,7	908,0	24 + 12 = 36	0,09
Тимол		1354,7	Штоман [12]	1376,3	1379,0	24 + 12 = 36	0,20
Фенилпропаргиловый спирт	Жидкое	1138,8	Муре [12]	1155,0	1154,2	24 + 51 + 12 = 87	0,07

Предельные одноосновные кислоты

Наименование соединения	Опытная теплота горения в жидком состоянии, ккал/моль	Автор	Теплота горения в газообразном состоянии, ккал/моль	Расчетная теплота горения, ккал/моль	Отклонение опытной теплоты горения от расчетной, %
Уксусная кислота . . . . .	209,6	Бертло [12]	216,7	216,4	0,14
Пропионовая кислота . . . . .	365,8	Шейнберг [14]	374,4	373,4	0,27
<i>n</i> -Масляная кислота . . . . .	520,0	Лугинин [9]	530,8	530,4	0,08
<i>n</i> -Валериановая кислота . . . . .	679,0	Бертло [9]	690,4	687,4	0,43
Капроновая кислота . . . . .	830,9	Лугинин [12]	845,0	844,4	0,07
Гептиловая кислота . . . . .	987,2	Веркаде [12]	1003,0	1001,4	0,20
Каприновая кислота . . . . .	1455,9	Веркаде [13]	1476,0	1472,4	0,24

Примечание. Для указанного ряда кислот термическая характеристика равна 0 ккал/моль.

Таблица 13

Предельные двухосновные кислоты

Наименование соединения	Опытная теплота горения в твердом состоянии, ккал/моль	Автор	Теплота горения в газообразном состоянии, ккал/моль	Расчетная теплота горения, ккал/моль	Отклонение опытной теплоты горения от расчетной, %
Малоновая кислота . . . . .	206,5	Веркаде [15]	219,7	219,4	0,14
Метилмалоновая кислота . . . . .	361,5	Веркаде [13]	376,4	376,4	0
Глутаровая кислота . . . . .	514,9	Веркаде [15]	534,0	533,4	0,11
Адипиновая кислота . . . . .	668,9	То же	688,2	690,4	0,32
Пимелиновая кислота . . . . .	827,7	.	848,0	847,4	0,07
Пробковая кислота . . . . .	983,2	.	1006,3	1004,4	0,19
Себаценовая кислота . . . . .	1297,3	.	1321,6	1318,4	0,24

Примечание. Для указанного ряда кислот термическая характеристика равна 3 ккал/моль.

Таблица 14

Непредельные кислоты

Наименование соединения	Агрегативное состояние	Опытная теплота горения, ккал/моль	Автор	Теплота горения в газообразном состоянии, ккал/моль	Расчетная теплота горения, ккал/моль	Термическая характеристика $\chi$ , ккал/моль	Отклонение опытной теплоты горения от расчетной, %
Акриловая кислота . . . . .	Жидкое	327,9	Муре [12]	336,4	335,0	21	0,41
Крононовая кислота . . . . .	Твердое	478,2	Штоман [12]	491,9	492,0	21	0,02
Ангеликовая кислота . . . . .	.	635,4	То же	650,3	649,0	21	0,20
Гидросорбиновая кислота . . . . .	.	795,0	Фишер [12]	806,9	806,0	21	0,11
Гераниевая кислота . . . . .	Жидкое	1380,5	Рот [12]	1395,7	1395,6	21 × 2 = 42	0,01

Таблица 15

## Ароматические кислоты

Наименование соединения	Опытная теплота горения в твердом состоянии, ккал/моль	Автор	Теплота горения в газообразном состоянии, ккал/моль	Расчетная теплота горения, ккал/моль	Термическая характеристика $\chi$ , ккал/моль	Отклонение опытной теплоты горения от расчетной, %
Бензойная кислота	771,2	Росигель [14]	789,4	787,8	24	0,20
<i>m</i> -Толуиловая кислота . . . . .	924,7	Рейер [15]	944,8	944,8	24	0
<i>n</i> -Изопропилбензойная кислота . . . . .	1239,3	Штоман [12]	1260,0	1258,8	24	0,02
Дифенилantarная кислота . . . . .	1807,8	Веркаде [14]	1834,0	1833,2	$24 \times 2 + 3 = 51$	0,04
Коричная кислота	1040,8	Лавдю [14]	1063,0	1063,4	$24 + 21 = 45$	0,04
$\beta$ -Метилкоричная кислота . . . . .	1198,3	Рот [12]	1222,0	1220,4	$24 + 21 = 45$	0,13
<i>m</i> -Фталевая кислота . . . . .	768,5	Веркаде [15]	792,0	790,8	$24 + 3 = 27$	0,15

Таблица 16

## Предельные альдегиды, кетоны и эфиры

Наименование соединения	Агрегатное состояние	Опытная теплота горения, ккал/моль	Автор	Теплота горения в газообразном состоянии, ккал/моль	Расчетная теплота горения, ккал/моль	Термическая характеристика $\chi$ , ккал/моль	Отклонение опытной теплоты горения от расчетной, %
Уксусный альдегид	Газообразное	281,9	Томсен [12]	281,9	283,2	18	0,46
Пропионовый альдегид . . . . .	"	440,7	Томсен [12]	440,7	440,2	18	0,11
Изобутиловый альдегид . . . . .	"	599,9	Томсен [12]	599,9	597,2	18	0,45
Валериановый альдегид . . . . .	Жидкое	742,8	Лугинин [12]	752,3	754,2	18	0,27
Метилэтилкетон	"	583,1	Зубов [12]	592,0	591,2	12	0,14
Диэтилкетон . . . . .	"	737,6	Лугинин [12]	747,2	748,2	12	0,13
Метилбутилкетон	"	896,4	Зубов [12]	907,4	905,2	12	0,24
Дипропилкетон . . . . .	"	1051,9	Зубов [12]	1064,3	1062,2	12	0,20
Метилгексилкетон	"	1206,7	Зубов [12]	1220,6	1219,2	12	0,12
Метилэтиловый эфир . . . . .	Газообразное	503,4	Бертло [9]	503,4	502,6	21	0,16
Диэтиловый эфир	"	659,6	Томсен [12]	659,6	659,6	21	0
Муравьинометиловый эфир . . . . .	"	238,7	Бертло [12]	238,7	237,4	21	0,54
Янтарноэтиловый эфир . . . . .	Жидкое	1008,3	Лугинин [12]	1022,6	1022,4	21	0,02

Непредельные альдегиды, кетоны и эфиры

Наименование соединения	Опытная теплота горения в жидком состоянии, ккал/моль	Автор	Теплота горения в газообразном состоянии, ккал/моль	Расчетная теплота горения, ккал/моль	Термическая характеристика $\lambda$ , ккал/моль	Отклонение опытной теплоты горения от расчетной, %
Уксусовиниловый эфир	498,1	Рот [15]	511,3	513,0	$21+21=42$	0,33
Уксусоаллиловый эфир	656,2	Лугинин [12]	666,8	670,0	$21+21=42$	0,48
Аллилацетон	857,7	Рот [12]	868,0	866,8	$21+12=33$	0,14
Форон	1282,3	Рот [12]	1297,9	1299,4	$21 \times 2 + 12 = 54$	0,12
Акриловый альдегид	390,1	Муре [12]	399,9	401,8	$21+18=39$	0,48

Таблица 18

Ароматические альдегиды, кетоны и эфиры

Наименование соединения	Агрегатное состояние	Опытная теплота горения, ккал/моль	Автор	Теплота горения в газообразном состоянии, ккал/моль	Расчетная теплота горения, ккал/моль	Термическая характеристика $\lambda$ , ккал/моль	Отклонение опытной теплоты горения от расчетной, %
Бензойный альдегид	Жидкое	842,1	Штоман [12]	854,1	854,6	$24+18=42$	0,06
Коричный альдегид	"	1113,4	Рот [12]	1130,0	1130,2	$24+21+18=63$	0,02
Ванилин	Твердое	915,0	Штоман [12]	942,4	947,0	$24+21+12+18=75$	0,49
Ацетофенон	"	989,0	Штоман [12]	1006,1	1005,6	$24+12=36$	0,05
Бензальацетон	"	1258,7	Штоман [12]	1281,0	1281,2	$24+21+12=57$	0,02
Бензофенон	"	1553,0	Ландрю [15]	1577,4	1577,0	$24 \times 2 + 12 = 60$	0,03
Бензойн	"	1670,8	Баркер [15]	1699,4	1697,2	$24+12+12+24=72$	0,13
Анизол	Жидкое	906,0	Штоман [12]	917,6	917,0	$24+21=45$	0,07
Фенетол	"	1060,1	Шварц [13]	1073,4	1074,0	$24+21=45$	0,03
m-Ксилолметилловый эфир	"	1214,6	Штоман [12]	1229,0	1231,0	$24+21=45$	0,16
o-Тимолметилловый эфир	"	1525,8	Штоман [12]	1545,2	1545,0	$24+21=45$	0,01
Бензилпропиловый эфир	"	1369,9	Штоман [12]	1385,8	1388,0	$24+21=45$	0,16
Эвгенол	"	1287,8	Штоман [12]	1310,1	1312,8	$24+21+21+12=78$	0,21

## II. Уточнение расчета теплот горения углеводородов по формуле Коновалова

По теплотам горения углеводородов известны точные опытные данные, определенные в последнее время школой Россини. Для кислородосодержащих соединений, за исключением жирных спиртов, имеются сильно устаревшие, мало надежные опытные данные, полученные на несовершенном оборудовании и без указания на степень чистоты исследуемых веществ. Поэтому уточнение расчета теплот горения возможно только для углеводородов, для которых имеются надежные опытные данные. В настоящем разделе выясняется возможность уточнения формулы Коновалова для углеводородов.



В формуле Коновалова ( $Q = 48,8 n + 10,6m \pm x$ ) постоянный множитель 48,8 представляет собой теплоту горения аморфного углерода, отнесенную к одному грамм-атому углерода. Учитывая, что при горении органических соединений в колориметрической бомбе образуется жидкая

Таблица 19

Наименование различных видов аморфного углерода	Теплота горения ккал/моль
Древесный уголь:	
непрокаленный	96,56
прокаленный при $t = 1000^\circ\text{C}$	95,63
" " " " $t = 2000^\circ\text{C}$	94,96
" " " " $t = 3000^\circ\text{C}$	94,15
Антрацит с плотностью 1,85	97,78
" " " " 2,00	96,85
" " " " 2,07	96,61
Ацетиленовая сажа	97,55

вода, Коновалов вводит в формулу член  $10,6 \cdot m$ , где 10,6 — постоянная, отвечающая теплоте конденсации воды.

Данные по теплоте горения аморфного углерода колеблются в широких пределах в зависимости от того, относятся ли они к саже, древесному углю или антрациту, а также от плотности последнего и температуры его обжига. Для иллюстрации сказанного приводим табл. 19, в которой сведены величины теплот горения различных видов аморфного углерода, заимствованные из справочника Ландольта (данные В. Рота) [17].

Вследствие больших колебаний в значениях теплоты горения аморфного углерода представляется целесообразным использовать в расчетах теплоту горения алмаза. Алмаз содержит мало примесей и теплота горения его определена с большой точностью: по данным американского Бюро стандартов, она равна 94,505 ккал/моль [18], а теплота конденсации воды равна 10,52 ккал/моль [19].

Таблица 20

Предельные углеводороды (алканы)

Наименование соединения	Опытная теплота горения в газооб- разном состоянии, ккал/моль	Расчетная теплота горения, ккал/моль	Отклонение опытной теплоты горения от расчетной, %
Этан	372,82 ± 0,11	372,95	-0,04
Пропан	530,605 ± 0,13	530,38	+0,04
n-Бутан	687,982 ± 0,17	687,81	+0,03
n-Пентан	845,16 ± 0,14	845,24	-0,01
n-Гексан	1002,57 ± 0,17	1002,67	-0,01
n-Гептан	1160,01 ± 0,15	1160,10	-0,01
n-Октан	1317,45 ± 0,16	1317,53	-0,01
n-Нонан	1474,90 ± 0,18	1474,96	-0,004
n-Декан	1632,34 ± 0,21	1632,39	-0,003
n-Ундекан	1789,78 ± 0,25	1789,82	-0,002
n-Додекан	1947,23 ± 0,29	1947,25	-0,001
n-Тридекан	2104,67 ± 0,33	2104,68	-0,0004
n-Тетрадекан	2262,11 ± 0,38	2262,11	0
n-Пентадекан	2419,55 ± 0,43	2419,54	+0,0004
n-Гексадекан	2577,01 ± 0,48	2576,97	+0,002
n-Гептадекан	2734,44 ± 0,53	2734,40	+0,002
n-Октадекан	2891,88 ± 0,58	2891,83	+0,002
n-Нонадекан	3049,33 ± 0,63	3049,26	+0,002
n-Эйкозан	3206,77 ± 0,68	3206,69	+0,002

Примечание. Для указанного ряда углеводородов термическая характеристика равна 1,4 ккал/моль.

В результате видоизменения первого коэффициента формулы за счет замены теплоты горения аморфного углерода на теплоту горения алмаза и уточнения второго коэффициента, а также некоторых преобразований [10], формула Коновалова принимает вид:

$$Q = 48,97 \cdot n + 10,52 \cdot m \pm x.$$

Чтобы выяснить, будет ли преобразование коэффициентов формулы Коновалова способствовать повышению точности расчета, были сопоставлены опытные теплоты горения и теплоты горения, рассчитанные по исправленной нами формуле.

В табл. 20—25 приведены опытные и расчетные теплоты горения углеводородов нормального строения рядов метана, этилена, ацетилена, циклопентана, циклогексана и бензола.

Таблица 21

## Этиленовые углеводороды (алкены)

Наименование соединения	Опытная теплота горения в газообразном состоянии, ккал/моль	Расчетная теплота горения, ккал/моль	Отклонение опытной теплоты горения от расчетной, %
Пропен . . . . .	491,987 ± 0,143	492,09	-0,02
Бутен-1 . . . . .	649,757 ± 0,204	649,52	+0,04
Пентен-1 . . . . .	806,85 ± 0,44	806,95	-0,01
Гексан-1 . . . . .	964,26 ± 0,45	964,38	-0,01
Гептен-1 . . . . .	1121,69 ± 0,45	1121,81	-0,01
Октен-1 . . . . .	1279,13 ± 0,46	1279,24	-0,01
Нонен-1 . . . . .	1436,58 ± 0,48	1436,67	-0,01
Децен-1 . . . . .	1594,02 ± 0,50	1594,10	-0,01
Ундецен . . . . .	1751,46 ± 0,52	1751,53	-0,01
Додэцен . . . . .	1908,90 ± 0,55	1908,96	-0,003
Тридецен-1 . . . . .	2066,35 ± 0,59	2066,39	-0,002
Тетрадецен-1 . . . . .	2223,79 ± 0,62	2223,82	-0,001
Пентадецен-1 . . . . .	2381,23 ± 0,66	2381,25	-0,001
Гексадецен-1 . . . . .	2538,68 ± 0,70	2538,68	0
Гептадецен-1 . . . . .	2696,13 ± 0,74	2696,11	+0,001
Октадецен-1 . . . . .	2853,57 ± 0,79	2853,54	+0,001
Нонадецен-1 . . . . .	3011,01 ± 0,85	3010,97	+0,001
Эйкозен-1 . . . . .	3168,45 ± 0,89	3168,40	+0,002

Примечание. Для указанного ряда углеводородов термическая характеристика равна 19,8 ккал/моль.

Таблица 22

## Углеводороды ряда ацетилена (алкины)

Наименование соединения	Опытная теплота горения в газообразном состоянии, ккал/моль	Расчетная теплота горения, ккал/моль	Отклонение опытной теплоты горения от расчетной, %
Пропин . . . . .	463,11 ± 0,20	463,20	-0,02
Бутин-1 . . . . .	620,64 ± 0,20	620,63	+0,002
Пентин-1 . . . . .	778,03 ± 0,49	778,06	-0,004
Гексин-1 . . . . .	935,60	935,49	-0,012
Гептин-1 . . . . .	1092,88	1092,92	-0,004
Октин-1 . . . . .	1250,34	1250,35	-0,001
Нонин-1 . . . . .	1407,78	1407,78	0
Децин-1 . . . . .	1565,22	1565,21	+0,001
Ундецин-1 . . . . .	1722,67	1722,64	+0,002
Додэцин-1 . . . . .	1880,11	1880,07	+0,002
Тридецин-1 . . . . .	2037,55	2037,50	+0,003
Тетрадецин-1 . . . . .	2194,99	2194,93	+0,003

Примечание. Для указанного ряда углеводородов термическая характеристика равна 50,4 ккал/моль.

Полиметиленовые углеводороды (алкилциклопентаны)

Наименование соединения	Опытная теплота горения в газообразном состоянии, ккал/моль	Расчетная теплота горения, ккал/моль	Отклонение опытной теплоты горения от расчетной, %
Метилциклопентан . . . . .	948,72 ± 0,18	948,78	-0,006
Этилциклопентан . . . . .	1106,21 ± 0,28	1106,21	0
<i>n</i> -Пропилциклопентан . . . . .	1263,56 ± 0,28	1263,64	-0,006
<i>n</i> -Бутилциклопентан . . . . .	1421,10 ± 0,33	1421,07	+0,002
<i>n</i> -Амилциклопентан . . . . .	1578,54 ± 0,34	1578,50	+0,003
<i>n</i> -Гексилциклопентан . . . . .	1735,99 ± 0,36	1735,93	+0,004
<i>n</i> -Гептилциклопентан . . . . .	1893,43 ± 0,39	1893,36	+0,004
<i>n</i> -Октилциклопентан . . . . .	2050,87 ± 0,42	2050,79	+0,004
<i>n</i> -Нонилциклопентан . . . . .	2208,32 ± 0,46	2208,22	+0,005
<i>n</i> -Децилциклопентан . . . . .	2365,76 ± 0,50	2365,65	+0,005
<i>n</i> -Ундецилциклопентан . . . . .	2523,20 ± 0,55	2523,08	+0,005
<i>n</i> -Додэцилциклопентан . . . . .	2680,65 ± 0,60	2680,51	+0,005
<i>n</i> -Тридецилциклопентан . . . . .	2838,09 ± 0,64	2837,94	+0,005
<i>n</i> -Тетрадецилциклопентан . . . . .	2995,53 ± 0,70	2995,37	+0,005
<i>n</i> -Пентадецилциклопентан . . . . .	3152,96 ± 0,75	3152,80	+0,005
<i>n</i> -Гексадецилциклопентан . . . . .	3310,39 ± 0,80	3310,23	+0,005

Примечание. Для указанного ряда углеводородов термическая характеристика равна 4,2 ккал/моль.

Таблица 24

Полиметиленовые углеводороды (алкилциклогексаны)

Наименование соединения	Опытная теплота горения в газообразном состоянии, ккал/моль	Расчетная теплота горения, ккал/моль	Отклонение опытной теплоты горения от расчетной, %
Метилциклогексан . . . . .	1099,59 ± 0,23	1100,01	-0,04
Этилциклогексан . . . . .	1257,90 ± 0,25	1257,44	+0,04
<i>n</i> -Пропилциклогексан . . . . .	1415,12 ± 0,27	1414,87	+0,02
<i>n</i> -Бумилциклогексан . . . . .	1572,74 ± 0,30	1572,30	+0,03
<i>n</i> -Амилциклогексан . . . . .	1730,18 ± 0,37	1729,73	+0,03
<i>n</i> -Гексилциклогексан . . . . .	1887,63 ± 0,39	1887,16	+0,03
<i>n</i> -Гептилциклогексан . . . . .	2045,07 ± 0,42	2044,59	+0,02
<i>n</i> -Октилциклогексан . . . . .	2202,51 ± 0,45	2202,02	+0,02
<i>n</i> -Нонилциклогексан . . . . .	2359,96 ± 0,49	2359,45	+0,02
<i>n</i> -Децилциклогексан . . . . .	2517,40 ± 0,53	2516,88	+0,02
<i>n</i> -Ундецилциклогексан . . . . .	2674,84 ± 0,58	2674,31	+0,02
<i>n</i> -Додэцилциклогексан . . . . .	2832,28 ± 0,62	2831,74	+0,02
<i>n</i> -Тридецилциклогексан . . . . .	2989,73 ± 0,70	2989,17	+0,02
<i>n</i> -Тетрадецилциклогексан . . . . .	3147,17 ± 0,72	3146,60	+0,02
<i>n</i> -Пентадецилциклогексан . . . . .	3304,61 ± 0,77	3304,03	+0,02
<i>n</i> -Гексадецилциклогексан . . . . .	3462,06 ± 0,83	3461,46	+0,02

Примечание. Для указанного ряда углеводородов термическая характеристика равна 2 ккал/моль.

Наименование соединения	Опытная теплота горения в газообразном состоянии, ккал/моль	Расчетная теплота горения, ккал/моль	Отклонение опытной теплоты горения от расчетной, %
Толуол	943,58 ± 0,12	943,54	+0,004
Этилбензол	1101,13 ± 0,17	1100,97	+0,02
<i>m</i> -Пропилбензол	1258,24 ± 0,16	1258,40	-0,01
<i>n</i> -Бутилбензол	1415,44 ± 0,28	1415,83	-0,03
<i>n</i> -Амилбензол	1572,88 ± 0,34	1573,26	-0,02
<i>n</i> -Гексилбензол	1730,33 ± 0,36	1730,69	-0,02
<i>n</i> -Гептилбензол	1887,77 ± 0,39	1888,12	-0,02
<i>n</i> -Октилбензол	2045,21 ± 0,42	2045,55	-0,02
<i>n</i> -Нонилбензол	2202,66 ± 0,46	2202,98	-0,02
<i>n</i> -Децилбензол	2360,10 ± 0,50	2360,41	-0,01
<i>n</i> -Ундецилбензол	2517,54 ± 0,55	2517,84	-0,01
<i>n</i> -Додецилбензол	2674,98 ± 0,59	2675,27	-0,01
<i>n</i> -Тридецилбензол	2832,43 ± 0,64	2832,70	-0,01
<i>n</i> -Тетрадецилбензол	2989,87 ± 0,70	2990,13	-0,01
<i>n</i> -Пентадецилбензол	3147,31 ± 0,75	3147,56	-0,01
<i>n</i> -Гексадецилбензол	3304,75 ± 0,80	3304,99	-0,01

Примечание. Для указанного ряда углеводородов термическая характеристика равна 20 ккал/моль.

### Заключение

Отнесение теплот горения к газообразному состоянию дало возможность расширить сферу применения формулы Коновалова, распространив ее не только на ароматические, но и на предельные и непредельные соединения.

Максимальное отклонение вычисленных по формуле Коновалова значений теплот горения от экспериментальных данных для углеводородов не превышает 0,25%, а для кислородсодержащих соединений — 0,5%.

Уточнение коэффициентов формулы Коновалова для вычисления теплот горения углеводородов нормального строения позволило увеличить точность расчета более чем в шесть раз по сравнению с исходной формулой. Максимальное отклонение опытных величин от величин, вычисленных по формуле Коновалова с уточненными коэффициентами, не превышает ± 0,04%.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Д. П. Коновалов, ЖРФХО, часть хим., т. 50, 1918, стр. 81.
2. D. P. Konovalev, J. of chem. Society, v. 124, 1923, p. 2184.
3. F. Rossini, J. Res. Bur. of Stand., v. 34, 1945, p. 263.
4. F. Rossini, J. Res. Bur. of Stand., v. 36, 1946, p. 269.
5. F. Rossini, J. Res. Bur. of Stand., v. 35, 1945, p. 467.
6. F. Rossini, J. Res. Bur. of Stand., v. 37, 1946, p. 51.
7. F. Rossini, J. Res. Bur. of Stand., v. 36, 1946, p. 455.
8. F. Rossini, J. Res. Bur. of Stand., v. 13, 1934, p. 189.
9. Справочник физических, химических и технологических величин, М., ОГИЗ, т. 7, 1931.
10. Н. Д. Лебедева, канд. диссертация, Л., ВНИИМ, 1953.
11. Coors, Res. prak. chem., v. 65, 1946, p. 126.
12. Landolt-Börnstein, Phys. chem. Tabellen, Bd. 2, 1923, S. 1587.
13. Landolt-Börnstein, Phys. chem. Tabellen, Bd. 2, 1931, S. 1635.
14. Landolt-Börnstein, Phys. chem. Tabellen, Bd. 3, 1936, S. 2895.
15. Landolt-Börnstein, Phys. chem. Tabellen, Bd. 1, 1927, S. 867.
16. Физико-химические свойства индивидуальных углеводородов, Гостоптехиздат, вып. 3, 1951.
17. Landolt-Börnstein, Phys. chem. Tabellen, Bd. 1, 1927, S. 867.
18. F. Rossini, J. Res. Bur. of Stand., v. 33, 1944, p. 447.
19. F. Rossini, J. Res. Bur. of Stand., v. 22, 1939, p. 407.

## О ТЕПЛОТЕ ГОРЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

### Часть I

Теплота горения органических соединений, как и температура плавления или кипения, являются основными, а часто и единственными физико-химическими константами, посредством которых устанавливается природа вещества, степень его чистоты и возможность использования его для метрологических целей. Как известно, по температурам плавления и кипения воспроизводится Международная температурная шкала, аналогично тому, как по теплоте горения органических соединений воспроизводится единица теплоты — калория. Таким образом, точность или воспроизводимость значений некоторых физико-химических констант, в частности теплот горения, тесно связана с метрологическими задачами.

Настоящая работа посвящена отысканию закономерности в теплотах горения и, тем самым, направлена к уточнению упомянутых констант, так как любая точка на закономерной кривой в большинстве случаев точнее одной точки, определенной даже с большой точностью.

Наличие большого количества экспериментальных данных по теплоте горения и отсутствие удовлетворительной теории, связывающей эти данные между собой и со строением органических соединений, побуждают многих исследователей к отысканию указанной зависимости. Достаточно привести имена таких исследователей как Д. И. Менделеев и Д. П. Коновалов, уделивших внимание этому вопросу, чтобы убедиться в несомненной актуальности решения такой задачи. В своей статье «Попытка приложения к химии одного из начал естественной философии Ньютона» [1] Д. И. Менделеев пишет, что развитие химии пошло по пути удовлетворения идеи, согласно которой атомам придается особое свойство, называемое атомностью-валентностью, которая тотчас дает сознанию простой статический образ постоянности числа сродств и сил взаимодействия. Далее Д. И. Менделеев утверждает: «На этом шатком основании структуристы строят здание для суждения о составе сложнейших частиц. Атомы структурных понятий — мертвые фигуры шахматной доски, одаренные лишь кличками живых существ, а не те живые существа, действующие под руководством единой дисциплины, какими их должно представить при современном состоянии знания.

В этом и видна несостоятельность статического структурного учения» и далее «... сперва допускается постоянная атомность, а потом отвергается. Структурное учение о строении может сохранить свою форму, если его статическим представлениям придан будет истинный, динамический смысл».

Несмотря на эти слова великого русского ученого, сказанные еще в 1886 г., из упомянутого представления «о постоянной атомности» до настоящих дней делают логические выводы. В частности до настоящих дней существует представление о постоянстве теплоты горения определенного вида связей, например, C—H, C—C, C=C, C≡C и т. д. в различных соединениях, и о постоянстве энергии этих связей. По указанной причине

термохимии искали и продолжают искать числовые значения таких «универсальных констант» теплоты горения, зная которые можно было бы точно предсказывать теплоту горения по числу связей или структурному строению органического соединения. Такая точка зрения нашла отражение в работах Лему, Томсена, Светославского, Караша и др. [2—11].

Ниже приведены основные эмпирические уравнения для определения теплоты горения органических соединений, опирающиеся на представление о постоянстве теплоты горения на связь или энергии химической связи:

1. Формула Лему

$$Q = \alpha A + \beta B + \delta D + \varepsilon E \pm \sum \varphi, \quad (1)$$

где  $A, B, D, E$  — предполагаемые «константы» теплоты горения C—H, C—C, C=C и C≡C связей;

$\alpha, \beta, \delta$  и  $\varepsilon$  — число указанных связей в молекулах;

$\pm \sum \varphi$  — член, вносящий поправку для соответствия вычисленных величин экспериментальным данным.

2. Формула Томсена

$$Q = ax + by - \sum v, \quad (2)$$

где  $x$  — константа теплоты горения атома углерода, связанного с водородом;

$y$  — константа теплоты горения атома водорода, связанного с углеродом;

$\sum v$  — теплота разрыва атомов углерода, связанных между собой.

3. Формула Светославского

$$U = (n-1)(2z-w-y) + (2n+2)[z+u+x - \sum \Delta(x, y, \dots)], \quad (3)$$

где  $x$  — константа теплоты образования C—H связи;

$y$  — константа теплоты образования C—C связи и т. д.

4. Формула Коновалова

$$P = 48,8 \cdot n \pm x, \quad x = \pm 3S, \quad (4)$$

где 48,8 — константа теплоты горения на один атом кислорода;

$n$  — число атомов кислорода, необходимых для полного сгорания;

$\pm 3S$  — поправка.

5. Формула Караша

$$Q = 26,05 \cdot N \pm (a, b, c, \dots aa, bb, cc, \dots), \quad (5)$$

где 26,05 ккал — константа теплоты горения на один валентный электрон;

$N$  — число валентных электронов;

$\pm (a, b, c, \dots aa, bb, cc)$  — поправки.

Не подвергая критике возможность действительного существования таких постоянных «универсальных констант» в природе органических соединений, каждый из авторов отмечал неудовлетворительность всех работ, предшествующих его работе. Так, например, Караш написал: «Нет возможности даже кратко описать все неудавшиеся попытки многих авторов установить связь между теплотой горения и строением органических соединений» [10]. Однако и сам Караш не решает поставленной им задачи по тем же причинам, по которым отмечены неудачи его предшественников.

Причина неудач этих авторов заключается в том, что все они принимали а priori недоказанное существование «постоянства» теплоты горения на связь и пытались лишь найти путь к вычислению значения неизвестных мнимых констант.

Недоказанное представление о наличии в природе постоянства теплоты горения на связь появилось как следствие также недоказанного убежде-

ния о существовании постоянства энергии химической связи, которое в свою очередь является результатом недоказанного учения о постоянстве атомности-валентности элементов, поставленного под сомнение Д. И. Менделеевым.

В настоящей работе произведен анализ экспериментальных данных по теплотам горения органических соединений и установлено, что теплота горения на связь (на один атом кислорода или на валентный электрон) не является постоянной величиной в различных соединениях, а закономерно изменяется в гомологических рядах.

Таким образом, уравнения для определения теплот горения органических соединений, приведенные выше, являются в принципе равноценными и не дают результатов, отвечающих точности экспериментальных данных.

Различное значение так называемых «универсальных констант» у различных авторов получено только вследствие того, что эти мнимые «константы» вычислялись из экспериментальных данных различных соединений.

Лему, Томсен и Свентославский вычисляли свои константы из предельных углеводородов, Коновалов — из теплоты горения угля, а Караш — из теплоты горения нормального октана. Основанием к такому заключению может служить то обстоятельство, что кроме так называемых «универсальных констант» теплоты горения на связь, на один атом кислорода или на валентный электрон, уравнения содержат поправочные коэффициенты неизвестной величины.

Лему дает поправочный коэффициент, равный  $\pm \Sigma \varphi$ , Свентославский  $\pm \Sigma \Delta (x, y, \dots)$ , Коновалов  $\pm x = \pm 3S$ , Караш  $\pm (a, b, c, aa, bb, cc, \dots)$  и т. д.).

При сопоставлении вычисленных (по указанным выше формулам) теплот горения с экспериментальными оказывается, что численная величина поправочных членов в различных соединениях принимает самые различные значения, достигая сотни килокалорий, вследствие чего постоянные или «константы» теплоты горения на связь явно теряют свое значение «констант». Иначе говоря, поправочные коэффициенты придают переменный характер «константам», предполагающим постоянную зависимость и тем самым указывают на бессмысленность внесенного понятия «универсальных констант», отсутствующих в природе органических соединений.

В результате анализа упомянутых работ можно сказать, что, казалось бы различные «теории» зависимости теплоты горения органических соединений от их строения сошлись на одной общей для них точке зрения — постоянстве теплоты горения на связь или другой параметр. Наилучшая математическая зависимость, выражающая в целом точку зрения, постоянства теплоты горения на связь, может быть написана в виде уравнения, выведенного Д. П. Коноваловым в 1923 г. и повторенного в худшем варианте Карашем в 1929 г.

$$P = 48,8 \cdot n \pm 3S.$$

Анализ экспериментальных данных по теплотам горения органических соединений показал, что последние как на связь, так и на один атом кислорода (необходимый для горения) или на моль-валентный электрон, закономерно изменяются (уменьшаются) по рядам соединений, начиная от простейшего члена каждого гомологического ряда.

Примером, подтверждающим отсутствие постоянных тепловых значений  $x$  и  $y$  для  $C-N$  и  $C-C$  связей, может служить то обстоятельство, что отношение числа связей  $C-N$  к числу связей  $C-C$  в рядах метана, ацетилена и этилена изменяется согласно табл. 1, а теплота горения в среднем на  $C-N$  и  $C-C$  связи (т. е.  $\frac{Ax + By}{A + B}$ ) в этих рядах следует порядку, приведенному в табл. 2.

Таблица 1

Ряд метана		Ряд ацетилена		Ряд этилена	
Формула соединений	$x : y$	Формула соединений	$x : y$	Формула соединений	$x : y$
$C_2H_6$	$6x : 1y$	$C_2H_2$	$0,75x : 1y$	$C_2H_4$	$2x : 1y$
$C_3H_8$	$4x : 1y$	$C_3H_4$	$1x : 1y$	$C_3H_6$	$2x : 1y$
$C_4H_{10}$	$3,3x : 1y$	$C_4H_6$	$1,2x : 1y$	$C_4H_8$	$2x : 1y$
$C_5H_{12}$	$3x : 1y$	$C_5H_8$	$1,3x : 1y$	$C_5H_{10}$	$2x : 1y$
$C_6H_{14}$	$2,8x : 1y$	$C_6H_{10}$	$1,4x : 1y$	$C_6H_{12}$	$2x : 1y$
$C_7H_{16}$	$2,6x : 1y$	$C_7H_{12}$	$1,5x : 1y$	$C_7H_{14}$	$2x : 1y$
—	—	—	—	—	—
$C_{17}H_{36}$	$2,2x : 1y$	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—

Уменьшение теплоты горения в среднем на связь  $\left(\frac{Ax + By}{A+B}\right)$  имеет место для всех органических соединений, как это показано в табл. 2.

Таблица 2

Ряд метана				Ряд ацетилена				Ряд этилена			
Формула	Теплота горения	Число связей	$\frac{Ax + By}{A+B}$	Формула	Теплота горения	Число связей	$\frac{Ax + By}{A+B}$	Формула	Теплота горения	Число связей	$\frac{Ax + By}{A+B}$
$C_2H_6$	368,9	7	52,70	$C_2H_2$	312,0	5	62,40	$C_2H_4$	345,1	6	57,51
$C_3H_8$	525,9	10	52,59	$C_3H_4$	465,1	8	58,13	$C_3H_6$	490,7	9	54,52
$C_4H_{10}$	682,3	13	52,48	$C_4H_6$	614,9	11	55,90	$C_4H_8$	647,2	12	53,88
$C_5H_{12}$	838,6	16	52,41	$C_5H_8$	771,7	14	55,13	$C_5H_{10}$	802,4	15	53,49
$C_6H_{14}$	—	—	—	$C_6H_{10}$	929,6	17	54,68	$C_6H_{12}$	957,9	18	53,22
$C_7H_{16}$	1150,1	22	52,27	$C_7H_{12}$	1082,5	20	54,13	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$C_{22}H_{46}$	5030,9	97	52,06	—	—	—	—	—	—	—	—

Чтобы удовлетворить закономерному уменьшению теплоты горения в среднем на связь по табл. 2 и изменению в отношении числа связей, по табл. 1 необходимо, чтобы «постоянные»  $x$  и  $y$  обладали следующими значениями:

1. В ряду метана величина  $x$  должна быть обязательно больше, чем величина  $y$ .
2. В ряду ацетилена величина  $x$  должна обязательно быть меньше величины  $y$ .
3. Для ряда этилена не подходит ни одно из трех допускаемых для  $x$  значений

$$x > y; \quad x < y; \quad x = y.$$

Таким образом, экспериментальные данные указывают на то, что «универсальных» значений  $x$  и  $y$  для вычисления теплоты горения на основе тепловых констант C—H и C—C связей нет в природе органических соединений.

Это равносильно тому, что таких «констант» нет и при перерасчете на один атом кислорода; или же на валентный электрон. Общее уменьшение среднеарифметических значений теплоты горения на C—H и C—C связи (или на валентные электроны) невозможно объяснить без допущения уменьшения отдельных слагаемых уже потому, что в различных рядах соединений отношение числа связей C—H к числу связей C—C изменяется по-разному, а теплота горения в среднем на связь по одному и тому же закону.



Закономерное уменьшение теплоты горения на моль-валентный электрон в соединениях ряда метана и его изомеров представлено в табл. 3 и 4 и на рис. 1 и 2<sup>1</sup>.

Таблица 3

Наименование соединения	Погрешность определения теплоты горения, %	Теплота горения экспериментальная, ккал/моль	Теплота испарения или плавления, ккал/моль	Число валентных электронов	Теплота горения на моль-валентный электрон, ккал
Метан	0,07	212,79	1,93	8	26,358
Этан	0,11	372,81	3,88	14	26,350
Пропан	0,12	530,57	4,70	20	26,293
Бутан	0,15	687,94	5,60	26	26,243
Пентан	0,21	845,27	8,65	32	26,206
Гексан	—	990,6	—	38	26,069
Гептан	0,60	1159,5	9,39	44	26,138
Октан	0,70	1316,3	9,77	50	26,130
Декан	—	1613,8	—	56	26,030
—	—	—	—	—	—
Додекан	—	1933,1	—	74	26,122
—	—	—	—	—	—
Гексадекан	—	2561,7	—	98	26,193
—	—	—	—	—	—
Эйкозан	—	3186,3	—	122	26,117
—	—	—	—	—	—
Дотриоконтан	—	5030,9	5,43	194	25,960

Примечание. Теплота горения на моль-валентный электрон приведена для жидкого состояния вещества.

Таблица 4

Наименование соединения	Теплота горения экспериментальная, ккал/моль	Теплота испарения или плавления, ккал/моль	Число валентных электронов	Теплота горения на моль-валентный электрон, ккал
Изобутан	686,3	5,38	26	26,185
Изопентан	843,2	6,65	32	26,142
Изогексан	—	—	—	—
3-Метилгексан	1148,9	—	44	26,111
2-Метилгептан	1306,1	—	50	26,122
—	—	—	—	—
Диизопропил	993,9	7,7	38	26,092
2-3-Диметилпентан	1148,9	—	44	26,088
—	—	—	—	—
3-4-Диметилгексан	1303,7	—	50	26,074
3-Этилпентен	1149,9	—	44	26,134
3-Этилгексан	1302,3	—	50	26,046
2-3-4-Триметилпентан	1303,2	—	50	26,078
Тетраметилметан	840,4	6,55	32	26,054
Гексаметилэтан	1300,0	1,8	50	26,000

Изменение теплоты горения на моль-валентный электрон в соединениях ряда метана и его изомеров составляет лишь 1,7% от теплоты горения соединений, т. е. слабо выражено, а потому в данном случае мы говорим лишь о вероятности такого изменения. Однако наиболее точные данные Россини (для 8 начальных соединений ряда метана) укладываются именно на кривой изменения теплоты горения на моль-валентный электрон, а не на прямой, как это положил Караш.

<sup>1</sup> На всех рисунках по оси ординат отложено число моль-валентных электронов участвующих в процессе горения (окисления), а по оси абсцисс — величины теплоты горения на моль-валентный электрон.

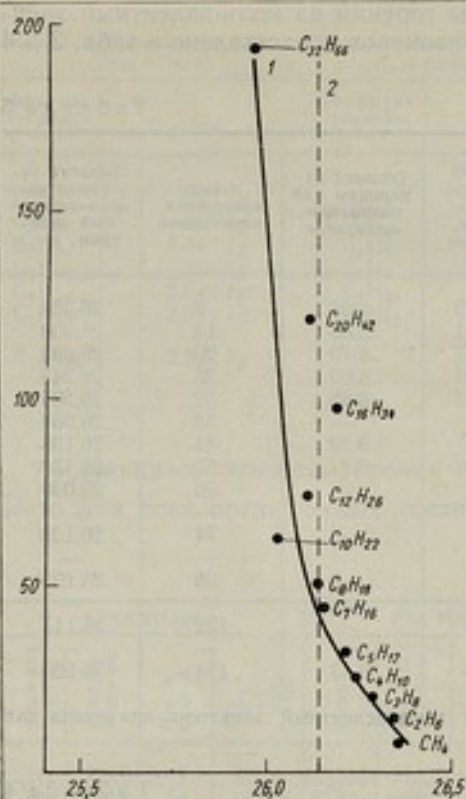


Рис. 1. График закономерного изменения теплот горения нормальных углеводородов ряда метана:

● — экспериментальные данные; 1 — теоретическая кривая по Ускову; 2 — теоретическая постоянная по Карашу.

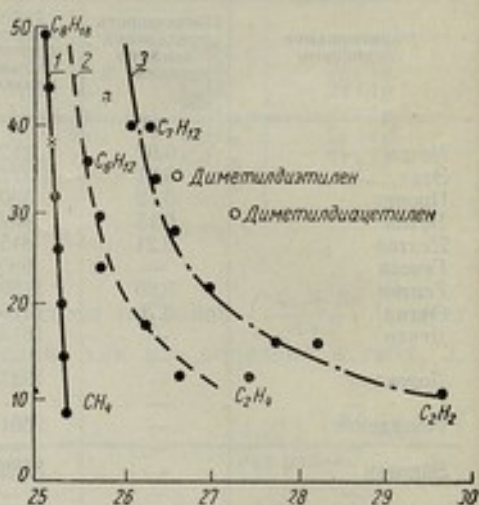


Рис. 3. График закономерного изменения теплот горения углеводородов рядов метана, этилена и ацетилена:

● — экспериментальные данные; 1 — для нормальных углеводородов ряда метана; 2 — для углеводородов ряда этилена; 3 — для углеводородов ряда ацетилена.

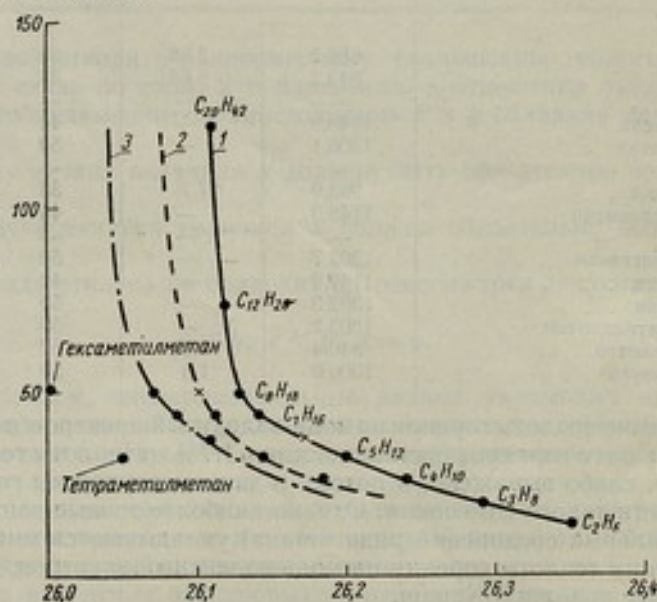


Рис. 2. График закономерного изменения теплот горения изомеров ряда метана:

● — экспериментальные данные; х — по закономерной кривой; 1 — для нормальных углеводородов ряда метана; 2 — для изомеров с одной группой  $\text{CH}_3$  в боковой цепи; 3 — для изомеров с двумя группами  $\text{CH}_3$  в боковой цепи.

Исходя из точки зрения постоянства теплоты горения на С—Н и С—С связи нельзя объяснить опытом полученное различие между теплотой горения нормальных соединений и их изомерами, потому что число одноподобных связей в изомерах и нормальных соединениях тождественно (например, октан и его изомеры). Это противоречие значительному числу опытных данных известно уже с 1891 г. и сохраняется по настоящее время. Если же допустить, что теплота горения на связь различна в различных соединениях, то сразу же обнаруживается закономерность, представленная на рис. 2. В зависимости от числа групп  $\text{CH}_3$  в боковой цепи изомеры образуют каждый раз новую гиперболического вида кривую, аналогичную кривой для нормальных соединений.

Изменяемость теплоты горения на связи становится очевидной, если обратиться к другим рядам органических соединений (например, к ряду этилена, ацетилену и полиметиленовых), разность теплот горения на моль-электрон в которых достигает 4–5 ккал или 12% от теплоты горения. В табл. 5 приведено изменение теплоты горения на моль-валентный электрон в соединениях ряда этилена и ацетилену.

На рис. 3 принят такой крупный масштаб, чтобы изменяемость теплоты горения на моль-валентный электрон в соединениях ряда метана не была заметной (прямая линия). Однако и при таком масштабе теплоту горения на моль-валентный электрон соединений рядов этилена и ацетилену невозможно считать постоянной.

Для подтверждения изложенного и отыскания характера изменения теплоты горения в среднем на связь нами рассчитано 125 органических соединений, образующих 24 отдельных ряда:

- |                            |                            |
|----------------------------|----------------------------|
| 1. Ряд метана              | 13. Одноосновные кислоты   |
| 2. Изомеры ряда метана     | 14. Многоосновные кислоты  |
| 3. Ряд этилена             | 15. Алифатические амины    |
| 4. Ряд ацетилену           | 16. Амины                  |
| 5. Полиметиленовый         | 17. Нитросоединения        |
| 6. Фенилзамещенные метана  | 18. Карбиламинны           |
| 7. Ароматический           | 19. Фториды                |
| 8. Многоатомный            | 20. Фторзамещенные бензола |
| 9. Метилзамещенные бензола | 21. Хлориды                |
| 10. Ряд с двойными связями | 22. Бромиды                |
| 11. Ряд с тройными связями | 23. Иодиды                 |
| 12. Одноатомные спирты     | 24. Меркаптаны             |

Таблица 5

Наименование соединения	Теплота горения экспериментальная, ккал/моль	Теплота испарения или плавления, ккал/моль	Число валентных электронов	Теплота горения на моль-валентный электрон, ккал
<b>Ряд этилена</b>				
Этилен	345,1	3,18	12	28,196
Метилэтилен	331,6	—	—	—
Этилэтилен	490,7	—	18	27,261
Пропилэтилен	647,2	5,20	24	26,750
Бутилэтилен	802,42	—	30	26,747
	957,98	—	36	26,610
<b>Ряд ацетилену</b>				
Ацетилен	312,0	5,15	10	30,685
Метилацетилен	473,0	5,25	16	29,234
Этилацетилен	465,1	—	—	28,746
Пропилацетилен	614,91	—	22	27,950
Бутилацетилен	771,77	—	28	27,563
Амилацетилен	926,60	—	34	27,250
	1091,20	—	40	—
	1082,60	—	—	27,172

Указанные ряды выбирались так, чтобы охватить различные виды строения органических соединений, связей в них и атомов, составляющих соединения.

Во всех случаях (за очень малым исключением, связанным лишь с неточностью экспериментальных данных), теплота горения на моль-валентный электрон следовала определенному характеру изменения (уменьшению) по гиперболического вида кривым с увеличением числа электронов, участвующих в процессе горения (окисления).

Общий для всех рядов соединений характер изменения теплоты горения на валентный электрон представлен на рис. 4.

Гиперболический характер пробега кривых и анализ данных таблиц изменения теплоты горения указывают на наличие в природе органических соединений единой закономерности.

В первом грубом приближении можно допустить, что уменьшение теплоты горения на моль-валентный электрон в соседних членах гомологического ряда обратно пропорционально числу валентных электронов, участвующих

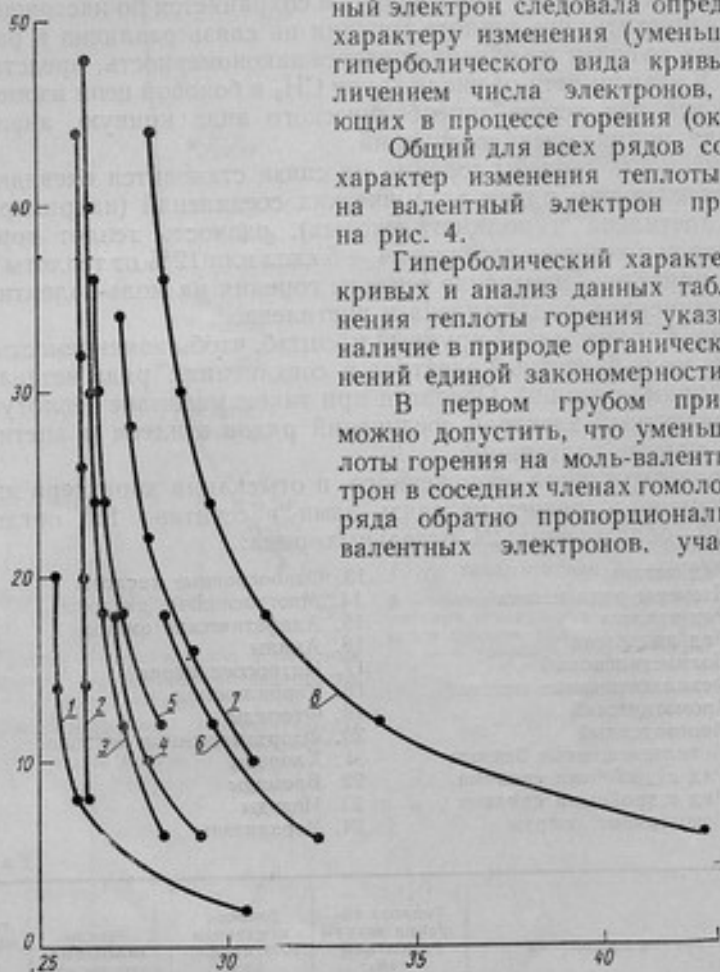


Рис. 4. График закономерного изменения теплот горения различных органических соединений:

● — экспериментальные данные; 1 — для одноосновных кислот; 2 — для нормальных углеводородов ряда метана; 3 — для одноатомных спиртов; 4 — для бромидов; 5 — для нормальных углеводородов ряда этилена; 6 — для нитридов; 7 — для нормальных углеводородов ряда ацетилена; 8 — для аминов.

в окислении. Это допущение позволяет написать следующую зависимость для любого гомологического ряда:

$$Q_n = N_n \left( q_1 - K_0 \sum_{N_1}^{N_n} \frac{1}{N} \right). \quad (6)$$

где:  $Q_n$  — теплота горения соединения (в ккал/моль);  
 $N_n$  — число валентных электронов, участвующих в окислении;  
 $q_1$  — теплота горения на моль-валентный электрон 1-го члена ряда;  
 $K_0$  — постоянная для данного гомологического ряда;

$\sum_{N_1}^{N_n} \frac{1}{N}$  — сумма обратных величин числа валентных электронов от 1-го до определяемого соединения данного ряда.

В табл. 6 приведена разность в теплотах горения на моль-валентный электрон между соседними членами нормальных углеводородов ряда метана.

Таблица 6

Наименование соединения	Теплота горения на валентный электрон, ккал/моль	Разность теплоты горения у соседних членов, ккал/моль	Число валентных электронов	Постоянная $K_2$
Метан . . . . .	26,400	—	8	—
Этан . . . . .	26,306	0,094	14	1,316
Пропан . . . . .	26,254	0,052	20	1,040
Бутан . . . . .	26,230	0,024	26	0,624
Пентан . . . . .	26,200	0,030	32	0,960
Гексан . . . . .	26,170	0,030	38	1,140
Гептан . . . . .	26,149	0,025	44	1,100
Октан . . . . .	26,125	0,020	50	1,000
Нонан . . . . .	26,110	0,015	56	0,840
Декал . . . . .	26,100	0,010	62	0,620
Ундекан . . . . .	26,090	0,010	68	0,686
Додекан . . . . .	26,080	0,010	74	0,740
Тридекан . . . . .	26,072	0,008	80	0,640
Тетрадекан . . . . .	26,064	0,008	86	0,688
Пентадекан . . . . .	26,051	0,007	92	0,644
Гексадекан . . . . .	26,048	0,009	98	0,682
Гептадекан . . . . .	26,041	0,007	104	0,728
Октадекан . . . . .	26,035	0,006	110	0,660
Нонадекан . . . . .	26,030	0,005	116	0,580
Эйкозан . . . . .	26,025	0,005	112	0,610

Среднее арифметическое 0,810

Примечание. Процент отступления вычисленных величин от опытных выражается теми же значениями, которые даются лучшими экспериментаторами.

В табл. 7 произведено сравнение экспериментальных и вычисленных по уравнению (6) теплот горения углеводородов нормального ряда метана.

Таблица 7

Наименование соединений	Теплота горения экспериментальная, ккал/моль	Теплота горения вычисленная, ккал/моль	Разность, ккал/моль	Процент отступлений	Погрешность экспериментальных данных
Метан . . . . .	210,86	211,20	-0,34	0,16	±0,07
Этан . . . . .	368,92	368,60	+0,32	0,04	±0,11
Пропан . . . . .	525,83	526,02	-0,19	0,03	±0,12
Бутан . . . . .	682,34	683,04	-0,70	0,10	±0,15
Пентан . . . . .	838,62	839,76	-1,17	0,13	±0,21
Гексан . . . . .	—	996,53	—	—	—
Гептан . . . . .	1150,11	1153,06	-2,96	0,25	±0,60
Октан . . . . .	1306,53	1309,49	-2,96	0,22	±0,70
Нонан . . . . .	—	1463,81	—	—	—
Декал . . . . .	1613,8	1622,85	+0,25	0,51	—
Ундекан . . . . .	—	1776,21	—	—	—
Додекан . . . . .	1933,1	1934,30	-1,20	0,06	—
Тридекан . . . . .	—	2090,33	—	—	—
Тетрадекан . . . . .	—	2246,30	—	—	—
Пентадекан . . . . .	—	2402,21	—	—	—
Гексадекан . . . . .	2561,7	2558,06	+3,64	0,14	—
Гептадекан . . . . .	—	2713,87	—	—	—
Октадекан . . . . .	—	2869,63	—	—	—
Нонадекан . . . . .	—	3025,51	—	—	—
Эйкозан . . . . .	3186,3	3181,02	+5,28	0,16	—

Между отдельными рядами гомологов существует также зависимость, которую можно сформулировать так: разность между теплотами горения на моль-валентный электрон в двух гомологических рядах для соединений с одинаковыми радикалами уменьшается обратно пропорционально числу валентных электронов, участвующих в окислении.

Это положение позволяет написать следующую зависимость, в которой появляется новый дополнительный член

$$Q_n = N_n \left( q_1 - K_0 \sum_{N_2}^{N_n} \frac{1}{N} \right) \pm \sum K. \quad (7)$$

Последний член переводит значение теплоты горения одного из членов гомологического ряда в теплоту горения ему подобного члена другого ряда. Отметим, что лучшим решением является графическое или по уравнению (6).

Заканчивая первую часть статьи, необходимо отметить величайшую прозорливость двух великих русских ученых — Д. И. Менделеева и Д. П. Коновалова. Пытаясь объяснить причину закономерного уменьшения теплоты горения на связь, мы не нашли иного пути к пониманию этой изменчивости кроме точки зрения Д. И. Менделеева (частично упомянутой в начале статьи) на динамику атомов и переменную валентность, и идеи Коновалова — об изменении теплоты горения.

Вот что пишет Коновалов в своем труде [12]: «Формула  $P = 48,8 \times \times n \pm 3 S$  представляет не случайную закономерность, а упрощенную формулу общего закона подобно тому, как закон Бойля-Мариотта, справедливый для так называемых идеальных газов, представляет упрощенную формулу закона для всех газов. Если такое определение верно, то и отступления от нее должны представлять так же определенную закономерность и открывать новые соотношения, не предусмотренные этой упрощенной формулой».

Таким образом, из числа сторонников теории постоянства теплоты горения на связь необходимо исключить Д. П. Коновалова, потому что предложенная им тепловая характеристика  $\pm 3 S$  и приведенное положение говорят о предвидении Д. П. Коноваловым изменчивости теплоты горения на связи, что мы и обнаружили как для теплот горения, так и для энергии химической связи (см. ниже во II части статьи).

Считаем необходимым в заключение повторить слова Д. И. Менделеева, что «Мера и вес суть основные орудия познания и нет столь малого, от которого бы не зависело все крупнейшее». Изучая малые отступления от постоянства теплоты горения на связь, мы нашли и большие, а вместе взятые они ведут к численному подтверждению точки зрения Д. И. Менделеева, изложенной им в статье «Попытка приложения к химии одного из начал естественной философии Ньютона» [1].

## Часть II

В первой части этой статьи показано, что теплота горения любого ряда органических соединений закономерно изменяется по гиперболического вида кривым, если величину ее, выраженную в грамм-молекулах, разделить на число моль-связей, составляющих молекулу (или на число моль-валентных электронов).

Для объяснения найденной закономерности мы не нашли иного пути кроме допущения, что энергия химических связей C—H, C—C, C=C и т. п. различна в различных соединениях одного и того же ряда и изменяется аналогично тому, как это имеет место для теплот горения. Подтверждение наших предположений мы находим в различной литературе, в которой указывается на наличие необъяснимых отклонений от «аддитивности» энергии химических связей, особенно для первых 5—6 членов многих рядов органических соединений [1—5].

Мы полагаем, что эти отклонения от «аддитивности» являются, наоборот, более наглядным выражением существующей в природе закономерности изменения энергии химических связей, а не постоянства ее.

Горение органических соединений можно представить как процесс, при котором последовательно нарушаются связи атомов в молекулах, обладающие в сумме энергией  $\Sigma E$ . В продуктах горения ( $H_2O$ ,  $CO_2$  и т. д.) образуются новые связи, обладающие иной энергией  $\Sigma e$ , которая постоянна на грамм-моль соответственно для  $H_2O$  и  $CO_2$ , так как структура этих молекул постоянна.

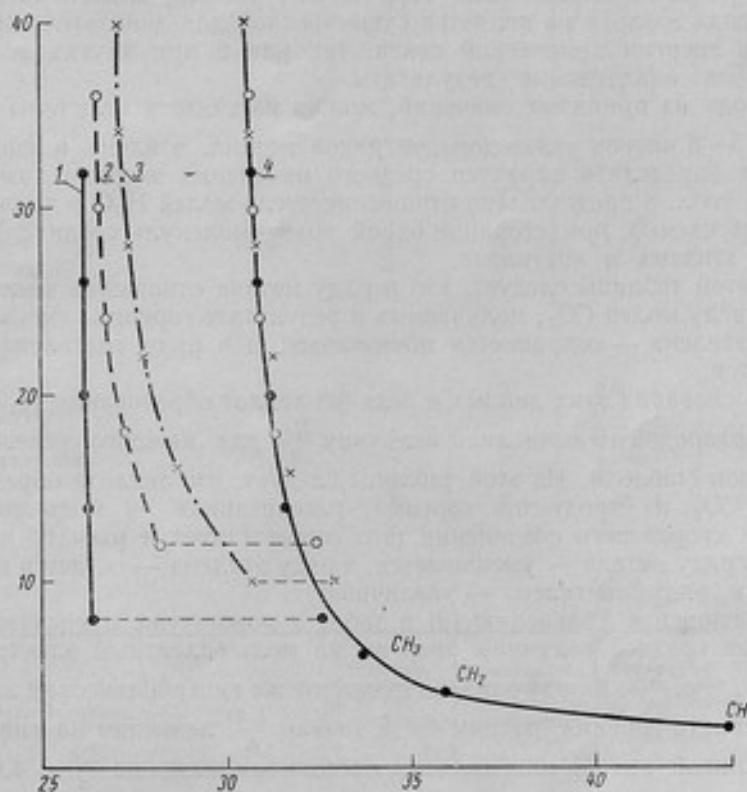


Рис. 5. График закономерного изменения теплот горения углеводородов рядов метана, этилена и ацетилена:

1 — ряд метана; 2 — ряд этилена; 3 — ряд ацетилена; 4 — изменения энергии связей в углеводородах рядов метана, этилена и ацетилена.

Разность энергий связей до и после горения вещества составляет остаток в сумме  $\Sigma q$ , который и является теплотой горения.

Изложенное можно представить в виде условного уравнения

$$\Sigma E = \Sigma e + \Sigma q. \quad (8)$$

Если обе части этого уравнения разделить на  $n$  — общее число связей C—H, C—C в грамм-молекуле (или на число моль-валентных электронов соединения), то получим

$$\frac{\Sigma E}{n} = \frac{\Sigma e}{n} + \frac{\Sigma q}{n}, \quad (9)$$

где  $\frac{\Sigma q}{n}$  — является средней теплотой горения, отнесенной на моль-валентный электрон сгорающего соединения.

Гиперболический характер изменения этой величины в гомологических рядах органических соединений виден из I части статьи и из рис. 5.

Для выяснения характера изменения величины  $\frac{\Sigma E}{n}$  или средней энергии химической связи остается определить величину  $\frac{\Sigma e}{n}$ . Косвенным путем мы вычислили, что теплота образования молекулы  $H_2O$  из атомов водорода сгорающего соединения и кислорода воздуха близка к величине 24 ккал/моль, а теплота образования  $CO_2$  из углерода сгорающего соединения и кислорода воздуха равна 0,4 ккал/моль.

Как будет показано далее, точность вычисленных косвенным путем величин теплоты образования  $H_2O$  и  $CO_2$  из сгорающего соединения и кислорода воздуха не является существенной для доказательства перемещенности энергии химической связи, так как и при других значениях получаются аналогичные результаты.

Исходя из принятых значений, можно рассчитать величины  $\frac{\Sigma e}{n}$  для первых 5—6 членов углеводородов рядов метана, этилена и ацетилена, а значит определить характер среднего изменения энергии химической связи. В табл. 8 представлено отношение числа молей  $H_2O$  к числу молей  $CO_2$ , получаемых при сгорании одной грамм-молекулы соединений ряда метана, этилена и ацетилена.

Из этой таблицы следует, что в ряду метана отношение числа молей  $H_2O$  к числу молей  $CO_2$ , получаемых в результате горения, уменьшается, в ряду этилена — сохраняется постоянным, а в ряду ацетилена — увеличивается.

На основании этих данных и величин теплот образования  $H_2O$  и  $CO_2$  из углеводородов мы вычислили величину  $\frac{\Sigma e}{n}$  для каждого углеводорода этих рядов (табл. 9). Из этой таблицы следует, что теплота образования  $H_2O$  и  $CO_2$  из продуктов горения, рассчитанная на моль-валентный электрон сгорающего соединения (это соответствует и расчету на моль-связь), в ряду метана — уменьшается, в ряду этилена — остается постоянной, а в ряду ацетилена — увеличивается.

Обращаясь к уравнению (9) и табл. 9 можно уже предсказать, что изменение средней величины энергии на моль-валентный электрон или на связь, т. е.  $\frac{\Sigma E}{n}$ , в ряду этилена имеет тот же гиперболический характер как и теплота горения, потому что к точкам  $\frac{\Sigma q}{n}$ , лежащим на гиперболической кривой (рис. 5), прибавляется постоянная величина  $\frac{\Sigma e}{n} = 4,06$  ккал, рассчитанная также на моль-валентный электрон.

В табл. 10 представлены результаты вычисления с помощью уравнения (9) величины  $\frac{\Sigma E}{n}$ , как результата сложения величин  $\frac{\Sigma q}{n}$  и  $\frac{\Sigma e}{n}$ , т. е. средней энергии, рассчитанной на моль-валентный электрон.

На рис. 5 кривые 1, 2 и 3, расположенные вблизи ординаты, представляют собой ряд точек для величины  $\frac{\Sigma q}{n}$  или закономерность изменения теплоты горения углеводородов рядов метана, этилена и ацетилена, рассчитанную на моль-валентный электрон (см. часть I).

Гиперболическая кривая 4 представляет собой величину  $\frac{\Sigma E}{n}$ , полученную в результате вычисления ее согласно данным табл. 10.

Из диаграммы (рис. 5) следует, что средняя энергия C—H и C—C связей в гомологических рядах метана, этилена и ацетилена изменяется по одной и той же гиперболической кривой, так как из 16 точек этой кривой только 2 точки (для  $CH_4$  и  $C_2H_2$ ) отступают от этой закономерности на величину, не превышающую 0,5 ккал.

Экстраполируя эту кривую в сторону радикалов  $CH_3$ ,  $CH_2$  и  $CH$  мы получили для них, соответственно, следующие значения: 33,63; 35,92 и 43,50 ккал на моль-валентный электрон или 67,26; 71,85 и 87,00 ккал на связь.



Таблица 8

Наименование соединений	Число грамм-молекул H <sub>2</sub> O	Число грамм-молекул CO <sub>2</sub>	Отношение $\frac{H_2O}{CO_2}$	Отношение числа связей $\frac{C-H}{C-C}$
Ряд метана				
Метан . . . . .	2	1	2,00:1	—
Этан . . . . .	3	2	1,50:1	6,0:1
Пропан . . . . .	4	3	1,33:1	4,0:1
Бутан . . . . .	5	4	1,25:1	3,3:1
Пентан . . . . .	6	5	1,20:1	3,0:1
Гексан . . . . .	7	6	1,16:1	2,8:1
Ряд этилена				
Этилен . . . . .	2	2	1:1	2:1
Метилэтилен . . . . .	3	3	1:1	2:1
Этилэтилен . . . . .	4	4	1:1	2:1
Пропилэтилен . . . . .	5	5	1:1	2:1
Бутилэтилен . . . . .	6	6	1:1	2:1
Ряд ацетилена				
Ацетилен . . . . .	1	2	0,50:1	0,6:1
Метилацетилен . . . . .	2	3	0,66:1	1,0:1
Этилацетилен . . . . .	3	4	0,75:1	1,2:1
Пропилацетилен . . . . .	4	5	0,80:1	1,3:1
Бутилацетилен . . . . .	5	6	0,83:1	1,4:1
Амилацетилен . . . . .	6	7	0,85:1	1,5:1

Таблица 9

Наименование соединений	Число валентных электронов, n	Теплота образования H <sub>2</sub> O из углеводорода, ккал/моль	Теплота образования CO <sub>2</sub> из углеводорода, ккал/моль	$\frac{\Sigma e}{n}$
Ряд метана				
Метан . . . . .	8	48,0	0,4	6,05
Этан . . . . .	14	72,0	0,8	5,20
Пропан . . . . .	20	96,0	1,2	4,86
Бутан . . . . .	26	120,0	1,6	4,68
Пентан . . . . .	32	144,0	2,0	4,56
Гексан . . . . .	38	168,0	2,4	4,48
Ряд этилена				
Этилен . . . . .	12	48,0	0,8	4,066
Метилэтилен . . . . .	18	72,0	1,2	4,066
Этилэтилен . . . . .	24	96,0	1,6	4,066
Пропилэтилен . . . . .	30	120,0	2,0	4,066
Бутилэтилен . . . . .	36	144,0	2,4	4,066
Ряд ацетилена				
Ацетилен . . . . .	10	24,0	0,8	2,48
Метилацетилен . . . . .	16	48,0	1,2	3,08
Этилацетилен . . . . .	22	72,0	1,6	3,34
Пропилацетилен . . . . .	28	96,0	2,0	3,50
Бутилацетилен . . . . .	34	120,0	2,4	3,60
Амилацетилен . . . . .	40	144,0	2,8	3,67

Наименование соединений	$\frac{\sum q}{n}$	$\frac{\sum c}{n}$	$\frac{\sum E}{n}$	Примечание
<b>Ряд метана</b>				
Метан . . . . .	26,358	6,05	32,408	Кажущиеся отклонения от аддитивности
Этан . . . . .	26,350	5,20	31,550	
Пропан . . . . .	26,293	4,86	31,153	
Бутан . . . . .	26,243	4,68	30,923	
Пентан . . . . .	26,206	4,56	30,766	
Гексан . . . . .	—	4,48	—	
Гептан . . . . .	26,138	—	—	
<b>Ряд этилена</b>				
Этилен . . . . .	28,196	4,066	32,262	То же
Метилэтилен . . . . .	27,261	4,066	31,327	
Этилэтилен . . . . .	26,750	4,066	30,816	
Пропилэтилен . . . . .	26,747	4,066	30,813	
Бутилэтилен . . . . .	26,610	4,066	30,676	
<b>Ряд ацетилена</b>				
Ацетилен . . . . .	30,685	2,48	33,265	
Метилацетилен . . . . .	28,746	3,08	31,826	
Этилацетилен . . . . .	27,950	3,34	31,290	
Пропилацетилен . . . . .	27,563	3,50	31,063	
Бутилацетилен . . . . .	27,250	3,60	30,850	
Амилацетилен . . . . .	27,170	3,67	30,840	

Последние величины, согласуясь с известными в литературе данными, в то же время подтверждают переменность энергии С—Н и С—С связей, объясняют так называемые «аномалии» в аддитивности энергии связей для первых 5—6 соединений в углеводородах рядов метана, этилена и ацетилена и указывают на «аддитивность» энергии связей, начиная с пятого члена углеводородов (вертикальная ветвь гиперболы).

Гиперболическая кривая изменения энергии химической связи (рис. 5) остается справедливой и в том случае, если аналогичным путем произвести расчеты и выполнить графики для других органических соединений, например, для одноатомных спиртов, нитросоединений и т. д.

В I части статьи было показано, что если теплота горения углеводородов, рассчитанная как средняя величина на сумму С—Н и С—С связей в молекуле, изменяется в рядах соединений по гиперболической кривой, то несомненно, что эта закономерность относится и к отдельным слагаемым, т. е. отдельно к С—Н и С—С связям.

Доказательство было основано на различном отношении числа связей С—Н к числу связей С—С в различных гомологических рядах углеводородов, которое должно соответствовать и характеру изменения среднеарифметических значений, полученных из опытных данных.

Так, например, число связей С—Н по отношению к числу связей С—С в углеводородах ряда этилена сохраняется постоянным (как 2 : 1) для всех членов этого ряда. Следовательно, при любых значениях теплоты горения, рассчитанной на С—Н связь  $x$  и С—С связь  $y$ , среднеарифметическая величина должна оставаться постоянной.

Между тем экспериментальные величины теплоты горения, деленные на сумму С—Н и С—С связей, в молекулах ряда этилена изменяются по определенной закономерности, общей для ряда метана, этилена и всех других органических соединений, где отношение числа связей С—Н к числу связей С—С меняется в рядах самым различным образом.

Следовательно, закономерное изменение среднеарифметических значений является результатом аналогичного изменения отдельных слагаемых.

Повторяя изложенное для среднеарифметических значений энергии C—H и C—C связей, представленных в табл. 10 и на рис. 5, мы пришли к тем же результатам, что и для теплот горения, т. е. к закономерному изменению энергии связей в отдельных слагаемых.

#### Выводы

1. Критический анализ, казалось бы, различных теорий и формул для вычисления теплоты горения органических соединений (Лему; Томсена, Светославского, Караша и др.) устанавливает общность их и неудовлетворительность по отношению к опытным данным.

2. Теплота горения органических соединений, рассчитанная на грамм-атом кислорода, по Д. П. Коновалову, на моль-валентный электрон, по Карашу, или, в среднем, на моль-связь, закономерно изменяется (уменьшается) по гиперболического вида кривым, начиная с простейшего члена каждого ряда.

3. Закономерное изменение теплоты горения, рассчитанной на моль-связь, является следствием существования в самой природе химических соединений аналогичной закономерности изменения энергии этих связей.

4. Предположение о существовании в химических соединениях постоянных значений энергии связей C—H, C—C, C=C, C—O, O—H и т. п. несовместимо с наличием у различных химических соединений различной реакционной способности тождественных атомов (например водородных, образующих связи C—H).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Д. И. Менделеев, журнал «Северный Вестник», 1886, стр. 28.
2. I. Thomsen, *Thermoch. Unter.*, IV, 1905, S. 343.
3. I. Thomsen, *Syst. Durch. Thermoch. Untersuch.* 1906.
4. V. Swientoslawski, *Thermoch.*, 1928, S. 116.
5. V. Swientoslawski, *Thermoch. Unters. Organ. Verbind.* 1909, S. 49.
6. V. Swientoslawski, *Thermoch. Unters. Organ. Verbind.* 1909, S. 513.
7. V. Swientoslawski, *Thermoch. Unters. Organ. Verbind.* 1910, S. 944.
8. D. P. Коновалов, *Journ. Chem. Soc. (transactions)* 1923, p. 1237.
9. D. P. Коновалов, *Journ. chem. Phys.* 1926.
10. M. S. Kharasch, *Journ. Phys. chem.* v. 2, № 2, 1925.
11. M. S. Kharasch, *Bur. Stand. Journ. Res.* 1929, p. 359.
12. Д. П. Коновалов, *Материалы и процессы хим. технологии*, ч. 1, 1924, стр. 19.
13. Landolt Börnstein, *Phys. chem. Tab. v. 2 B. 2. t III*, 1923; 1927; 1931; 1936.
14. Я. К. Сыркин и М. Е. Дяткина, *Химическая связь и строение молекул*, Изд. АН СССР, 1946, стр. 63, 74, 75, 285, 291.
15. М. В. Волькенштейн, *Строение молекул*, Изд. АН СССР, 1947, стр. 9, 62, 66, 96, 104.
16. Л. Паулинг, *Природа химической связи*, ИЛ, 1947, стр. 55, 64.
17. Я. К. Сыркин, *Советская химия за 25 лет*, Изд. АН СССР 1944, стр. 83, 90, 166.

### АБСОРБЦИОННЫЙ КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ СОЛИ СЕРНОКИСЛОГО КАДМИЯ

Необходимость быстрого анализа уже готовых растворов соли серно-кислого кадмия, применяемых при изготовлении нормальных элементов, заставила нас заняться разработкой методики количественного абсорбционного спектрального анализа этих растворов. Основная задача при

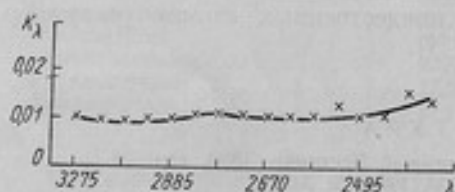


Рис. 1. Кривая зависимости коэффициента поглощения концентрированного раствора серноокислого кадмия от длины волны.

этом состоит в определении примесей меди, свинца и цинка, которые особенно вредны при эксплуатации нормальных элементов. Количество их в растворах, предназначенных для наполнения элементов, согласно требованиям ГОСТ 4456—48, не должно превышать: для свинца — 0,01%, для цинка — 0,005% и для меди — 0,002%.

Исходя из того, что для небольших концентраций справедлив закон аддитивности, абсорбционный спектральный анализ мы считали наиболее целесообразным. Исследования были начаты с подробного изучения полученного с помощью кварцевого спектрографа Q—24 спектра поглощения водного раствора серноокислого кадмия. Чистая соль серноокислого кадмия (эмиссионный анализ не показал присутствия других металлов) растворялась в дистиллированной воде в различных концентрациях, начиная от 1,1 N и кончая насыщением. Полученные кривые, изображающие зависимость коэффициента поглощения растворов соли серноокислого кадмия от длины волны, не обнаружили характерных полос поглощения. Было отмечено лишь общее уменьшение прозрачности раствора с возрастанием концентрации, по-видимому обусловленное рассеянием света от молекул серноокислого кадмия (рис. 1).

Для исследования полос поглощения выбранных нами примесей были взяты соли этих металлов, хорошо растворимые в воде, а именно:  $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ ;  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  и  $Pb(NO_3)_2$ . Предварительный эмиссионный анализ этих солей показал, что никаких заметных примесей посторонних металлов ни одна из них не содержит. Концентрация растворов солей менялась от 0,1 до 0,0001 N.

Фотографирование спектров растворов солей, так же как и растворов серноокислого кадмия, производилось с помощью кварцевого спектрографа в кварцевой кювете длиной 100 мм. Источником света служила водородная лампа системы Ивановой [1]. При фотометрировании соблюдались все условия, обеспечивающие требуемую точность. Работа осуществлялась на прямолинейном участке характеристической кривой диапозитивных пластинок, чувствительностью 2 по X и Д.

Анализируя спектры поглощения растворов соли  $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ , можно убедиться в том, что они не имеют резко выраженных полос; однако, начиная с  $3020 \text{ \AA}$ , наблюдается повышение поглощения с тремя максимумами: при  $2785$ ,  $2630$  и  $2500 \text{ \AA}$  (рис. 2). Кроме того, можно было установить, что для растворов выбранной нами концентрации справедлив закон аддитивности.

Раствор соли  $Pb(NO_3)_2$  дает спектр поглощения с характерной полосой в интервале  $3160-2820 \text{ \AA}$  (рис. 3), которая с увеличением концентрации расширяется и делается более интенсивной. При этом наблюдается отступление от закона аддитивности, обусловленное, по-видимому, неполной диссоциацией молекул, а может быть и частичной их ассоциацией. Для подтверждения этого предположения мы нагрели раствор  $Pb(NO_3)_2$  с концентрацией  $0,1 N$  и произвели фотографирование на одной пластинке спектров поглощения растворов не нагретого ( $15^\circ C$ ) и предварительно доведенного до кипения и охлажденного до  $70^\circ C$ . Фотографии были получены на кварцевом спектрографе при длине кюветы  $100 \text{ мм}$ , ширине щели  $0,03 \text{ мм}$  и экспозиции  $10 \text{ мин}$ . Сравнивая эти два спектра можно даже невооруженным глазом заметить расширение полосы поглощения при нагревании (рис. 4), что говорит в пользу нашего предположения. Опубликованная недавно статья М. У. Белого, И. И. Кондленко и А. А. Шишловского [2] подтверждает наши результаты.

Третьей примесью, изученной нами, была медь. Была измерена интенсивность поглощения соли  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  в различных концентрациях и установлено, что спектры ее растворов имеют полосу поглощения, начинающуюся с  $2890 \text{ \AA}$  и оканчивающуюся резкой границей поглощения, которая по мере уменьшения концентрации сдвигается в сторону коротких волн (рис. 5).

Получив, таким образом, отдельно кривые поглощения для растворов различных концентраций сернокислого кадмия и предполагаемых примесей свинца, меди и цинка, мы произвели количественные анализы целого ряда образцов сернокислого кадмия, предварительно исследованных качественно методом эмиссионного анализа.

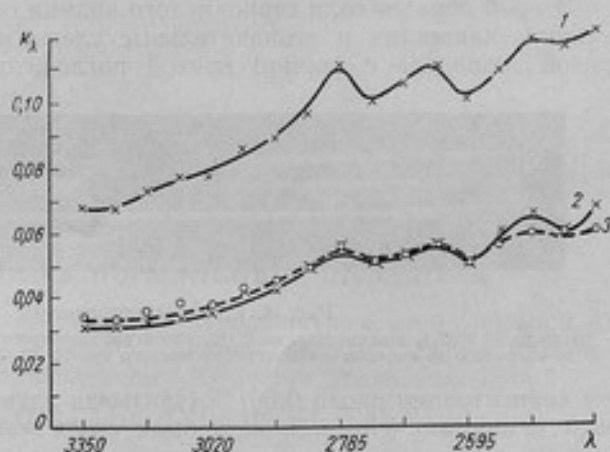


Рис. 2. Кривые зависимости коэффициента поглощения для растворов  $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$  от длин волн: 1 —  $0,05N$ ; 2 —  $0,025N$ ; 3 —  $0,05N$ , приведенная к  $0,025N$ .

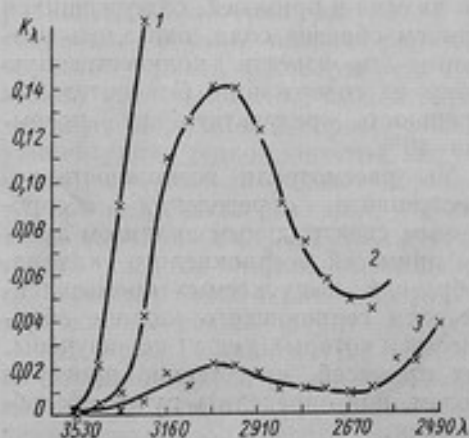


Рис. 3. Кривые зависимости коэффициента поглощения растворов  $Pb(NO_3)_2$  от длин волн: 1 —  $0,025N$ ; 2 —  $0,0025N$ ; 3 —  $0,00025N$ .

сдвигается в сторону коротких волн (рис. 5).

Получив, таким образом, отдельно кривые поглощения для растворов различных концентраций сернокислого кадмия и предполагаемых примесей свинца, меди и цинка, мы произвели количественные анализы целого ряда образцов сернокислого кадмия, предварительно исследованных качественно методом эмиссионного анализа.

Один из образцов содержал примеси цинка, свинца и заметные следы кальция. Раствор этого образца, содержащий 100 г сернистого кадмия в 100 см<sup>3</sup> воды, дал кривую поглощения, резко обрывающуюся при 3300 Å. Это указывало на то, что количество примеси свинца в образце превышает 0,25%, и соль была забракована.

Второй образец соли сернистого кадмия содержал примеси свинца, кальция, алюминия и незначительные следы меди. Форма полученной кривой совпадала с формой кривой поглощения для раствора свинца



Рис. 4. Спектры поглощения:

1 — раствора  $Pb(NO_3)_2$  в концентрации 0,1%, сфотографированного при 15° С; 2 — того же раствора, но нагретого до кипения и сфотографированного при 70° С; 3 — дистиллированной воды.

при концентрации около 0,001% (учитывая аддитивно поглощение сернистого кадмия). Примесь меди была столь незначительной, что не дала резкой границы обрыва, а при 2800 Å не наблюдалось снижения поглощения, как должно быть при примеси одного свинца. Поглощение, по-видимому, было отчасти обусловлено присутствием примеси алюминия. Итак, по содержанию меди и свинца соль оказалась отвечающей норме и ее можно было применять для изготовления нормальных элементов.

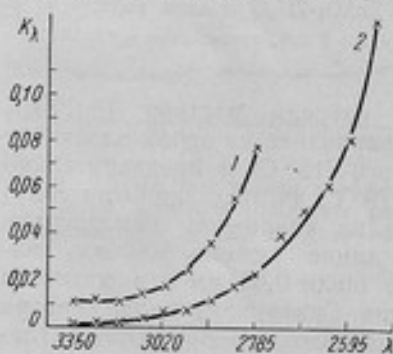


Рис. 5. Кривые, дающие зависимость коэффициента поглощения от длины волны для растворов  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ :

1 — 0,0001N; 2 — 0,00005N.

Таким образом, получив кривые поглощения для растворов сернистого кадмия и примесей, содержащихся в данном образце соли, оказалось возможным произвести количественную оценку их содержания. Относительная погрешность результата не превышала 40%.

Мы рассмотрели возможность количественного определения абсорбционным спектральным анализом лишь тех примесей сернистого кадмия,

которые чаще всего встречаются в образцах, выпускаемых промышленностью. В случае, если в образцах соли сернистого кадмия обнаружатся примеси, полосы поглощения которых еще не изучены, необходимо или очистить их от этих примесей, качественно проверив результаты очистки эмиссионным методом, или определить путем абсорбционного анализа кривые их поглощения.

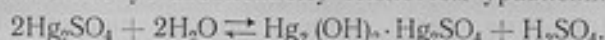
Комбинированный метод эмиссионного анализа с нашей точки зрения имеет ряд преимуществ по сравнению с чисто эмиссионным: он позволяет отказаться от изготовления «эталон» с известным весьма малым содержанием примесей, что представляет большие трудности; он исключает влияние неравномерностей источников возбуждения (искры, дуги), так как водородная лампа обладает большой стабильностью горения и позволяет освободиться от помех, создаваемых примесями в угольных электродах, на которых производится анализ.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. О. Н. Сеткина, Журнал ОМП, № 5, 1949.
2. М. У. Белый, И. И. Кондиденко и А. А. Шишловский, Памяти Сергея Ивановича Вавилова, Изд. АН СССР, М., 1952.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ГИДРОЛИЗА ДЕПОЛЯРИЗАТОРА  
В НАСЫЩЕННЫХ НОРМАЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТАХ**

Одной из причин понижения электродвижущей силы нормальных элементов<sup>1</sup> [1] обычно считают реакцию гидролиза деполаризатора, которая протекает по установленному Хюлеттом уравнению [2]



В литературе имеются противоречивые данные относительно величины равновесной концентрации серной кислоты, образующейся в результате гидролиза сернокислой закиси ртути. По мнению Хюлетта [3] система — сернокислая закись ртути в растворе сернокислого кадмия никогда не приходит в состояние равновесия из-за очень малой скорости реакции гидролиза; тем более, состояние равновесия не может быть достигнуто в элементах. Хюлетт считает, что гидролиз сернокислой закиси ртути должен прекратиться по достижении равновесной концентрации, равной 0,16N при 25° С.

Смит [4] полагает, что достаточно концентрации серной кислоты, равной 0,0023N (температура не указана) для того, чтобы избежать гидролиза. В более поздней работе, Хагер и Хюлетт [5], на основании изучения кривой растворимости сернокислой закиси ртути в растворах серной кислоты разных концентраций, пришли к выводу, что для приготовления нормальной сернокислой закиси ртути нужна молекулярная концентрация серной кислоты, так как при меньшей концентрации наряду с нормальной солью может образоваться и основная соль. Результаты Хагера и Хюлетта показали, что «равновесная вода» имеет кислотность, эквивалентную 0,002 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, однако авторы считали, что раствор 0,002 N серной кислоты не так эффективно препятствует гидролизу соли, как «равновесная» вода с кислотностью, равной 0,004 N относительно кислой сернокислой закиси ртути.

Д. Крэг, Г. Вайнел и Ф. Вайнел [6] также определяли растворимость сернокислой закиси ртути в растворах серной кислоты разных концентраций при 28 и при 0° С и, из данных анализа, получили равновесную концентрацию серной кислоты, равную 0,00216 N при 28° С. Авторы считают, что условия равновесия не исключают возможности наличия гидролизованной соли в растворе в том случае, если концентрация кислоты больше, чем 0,002 N, но при этом она не вызывает изменений в твердой фазе.

Целью настоящей работы, выполненной под общим научным руководством А. К. Колосова, являлось выяснение величины равновесной концентрации серной кислоты в электролитах н. э., что позволило решить вопрос о концентрации серной кислоты, необходимой для введения в электролит н. э. для ослабления гидролиза деполаризатора<sup>2</sup>.

<sup>1</sup> В дальнейшем сокращенно: э. д. с. и н. э.

<sup>2</sup> Следует учитывать еще изменение общей кислотности под влиянием примесей (растворенных из стекла оболочек), а также других факторов, что не рассматривается в настоящем исследовании.

Для определения равновесной концентрации были исследованы электролиты н. э., изготовленные в различные годы. В испытуемых растворах титрованием щелочью в присутствии индикаторов определялась общая кислотность. Однако титрование нельзя было выполнить для всех растворов, так как концентрация кислоты в электролитах н. э. очень мала, а титрование давало положительные результаты только при концентрациях кислоты больших, чем 0,0010 ÷ 0,0015 N. Поэтому нами был выбран метод определения активностей водородных ионов испытуемых растворов. Величины аналитических концентраций были вычислены из полученных опытным путем величин рН и средних коэффициентов активностей в водных растворах, взятых из таблиц [7]. В литературе не имеется данных относительно величин активной и общей кислотности и средних коэффициентов активностей для насыщенных растворов сернокислого кадмия и для насыщенных растворов сернокислого кадмия в присутствии ионов ртути. Для измерения рН насыщенных растворов сернокислого кадмия был выбран стеклянный электрод, так как водородный, хингидронный и другие электроды для этой цели не применимы. Колориметрический метод с помощью шкалы индикаторов Михаэлиса не дал результатов, совпадающих с данными, полученными из измерений со стеклянным электродом (вероятно, из-за солевых ошибок индикаторов и ошибок от разбавления водным раствором индикатора испытуемого раствора).

Известны работы, которые были проведены со стеклянным электродом из стекла Корнинг 015 в концентрированных растворах. Швабе и Глекнер [8] изучали поведение стеклянного электрода в концентрированных растворах соляной, серной и фосфорной кислот при разных температурах. Н. А. Измайлов и А. М. Александрова [9] изучали поведение стеклянного электрода в уксусной кислоте и нашли, что стеклянные электроды в интервале рН от 1,5 ÷ 8,5 (в шкале, отнесенной к стандарту в уксусной кислоте), применимы для измерения активностей водородных ионов и для потенциометрического титрования.

Нами применялись электроды из стекла Корнинг 015 и электроды из магниевого стекла. Перед измерением рН испытуемого раствора производилась калибровка стеклянного электрода по 3—5 буферным растворам с известными рН. Измерения э. д. с. производились через 15, 30 и 40 мин. после погружения электрода в испытуемый раствор, пока не устанавливались постоянные показания э. д. с. на компенсаторе. Последнее значение э. д. с. считалось наиболее достоверным, так как оно соответствовало равновесному состоянию на стеклянной мембране. После измерения испытуемого раствора электрод из стекла Корнинг 015 хорошо промывался дистиллированной водой, электрод из магниевого стекла в течение нескольких часов вымачивался в дистиллированной воде; затем электроды снова калибровались по 1—2 буферным растворам с известными рН. В том случае, если их показания совпадали с полученными ранее, электроды применялись для следующих измерений, если показания не совпадали, вся калибровка производилась заново. Измерения рН неизвестных растворов производились не менее 4—5 раз; из полученных значений были вычислены средние значения, приведенные в табл. 1. Средняя квадратичная погрешность ряда измерений рН [10] для растворов электролитов н. э. равнялась 0,08 рН, для насыщенного раствора сернокислого кадмия — 0,1 рН.

В табл. 1 приведено значение рН насыщенного раствора сернокислого кадмия, который имеет кислую реакцию в результате гидролиза соли. Значение рН раствора сернокислого кадмия было получено как среднее из 12 измерений со стеклянным электродом из магниевого стекла и 4 измерений с электродом из стекла Корнинг 015. Нами был изготовлен полупринадлежит / с нейтральным раствором сернокислого кадмия в электролите, согласно спецификации для изготовления н. э. [11], представляющий собой увеличенное в десять раз катодное колено насыщенного н. э. На рис. 1 представлена стеклянная оболочка этого полупринадлежит с крышкой



на шлифе и платиновым электродом, впаянным в нижнюю часть полуэлемента.

После изготовления полуэлемент был помещен в термостатированное помещение, где поддерживалась температура  $20 \pm 0,1^\circ \text{C}$ . Соединенный агар-агаровым сифоном с отрицательным коленом насыщенного н. э., полуэлемент I показал э. д. с., равную 1,01867 в. Через 2 и 10 месяцев после его изготовления были отобраны пижеткой пробы электро-

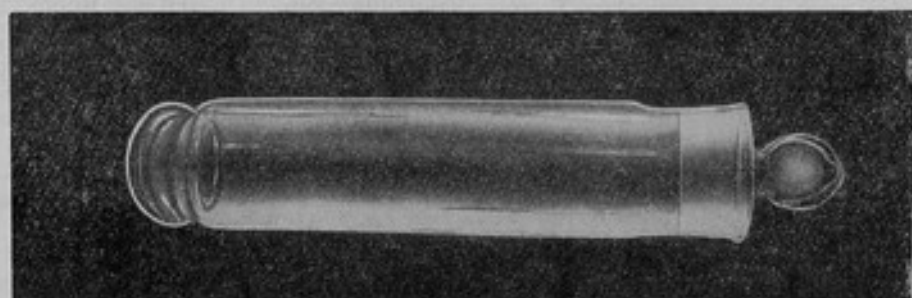


Рис. 1. Стеклая оболочка полуэлемента I.

лита, прилегающего к слою кристаллов сернокислого кадмия, и определены рН этих растворов (табл. 1). В этой же таблице приведены результаты измерений рН 19 электролитов насыщенных н. э., изготовленных в различное время; из них 17 н. э. были изготовлены с нейтральным раствором сернокислого кадмия в электролите (нейтральные н. э.) и 2 — изготовлены с со-

Таблица 1

№ нормальных элементов	Дата изготовления		Время от момента изготовления до измерения рН		Э. д. с., в	рН
	Месяц	Год	Лет	Месяцев		
771	Декабрь	1930	26	—	1,01860	2,8 <sub>0</sub>
820	.	1930	25	—	1,01811	3,1 <sub>0</sub>
1059	.	1931	25	2	Оборван электрод	2,6 <sub>0</sub>
2294	Май	1935	21	6	1,01861	2,7 <sub>4</sub>
2791	Март	1938	18	8	865	2,5 <sub>7</sub>
2793	.	1938	18	8	863	2,5 <sub>6</sub>
2875	.	1939	16	11	Оборван электрод	2,6 <sub>2</sub>
2892	Октябрь	1940	15	4	Не измерялась	2,7 <sub>0</sub>
2919	.	1940	16	1	1,01862	3,3 <sub>0</sub>
2927	.	1940	16	1	866	2,2 <sub>1</sub>
5456	Июль	1947	9	4	864	2,8 <sub>4</sub>
5472	.	1947	9	4	859	2,9 <sub>7</sub>
5552	Май	1949	7	6	828	4,0 <sub>1</sub>
5555	.	1949	7	6	792	3,4 <sub>5</sub>
5586	.	1949	7	6	856	2,9 <sub>4</sub>
5627	Август	1950	6	3	861	2,4 <sub>4</sub>
5814	Июль	1953	3	4	847	3,1 <sub>3</sub>
5817	.	1953	3	4	856	2,8 <sub>2</sub>
39	Май	1955	—	5	820	2,5 <sub>0</sub>
Насыщенный раствор сернокислого кадмия	—	—	—	0	—	3,5 <sub>0</sub>
I полуэлемент	Ноябрь	1955	—	2	867	3,3 <sub>4</sub>
I полуэлемент	.	1955	—	10	867	3,2 <sub>3</sub>

держанием 0,0089 N  $H_2SO_4$  в электролите (кислые [12]). Все исследованные н. э., за исключением н. э. 39, были приготовлены в лаборатории нормальных элементов ВНИИМ им. Д. И. Менделеева научными сотрудниками В. В. Мюллер и Л. Ф. Светлаковой под руководством А. К. Колодова и находились в термостатированном помещении, где поддерживалась температура в среднем  $20 \pm 0,1^\circ C$ .

В соответствии с теорией кинетики химических реакций количество серной кислоты в электролите н. э. должно возрастать по экспоненциальному закону. Можно предположить, что скорость реакции гидролиза индивидуальна для деполяризатора каждого н. э. и зависит не только от внешних факторов (температуры, перемешивания раствора, условий

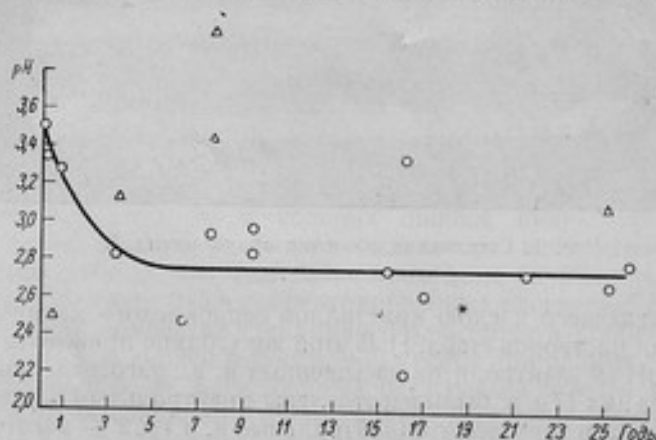


Рис. 2. Кривая зависимости pH электролитов н. э. от времени:

○ — н. э. нейтральные и полуэлемент I; △ — н. э. нейтральные с в. д. с. ниже величины, установленной по ГОСТ 1964-55; \* — н. э. кислые.

эксплуатации н. э. и т. п.), но и от индивидуальных особенностей каждого н. э. — величины поверхности кристаллов закиси ртути, расположения их на поверхности ртутного электрода и т. п. Поэтому состояние равновесия в отдельных н. э. должно достигаться с различной скоростью. При приближении к состоянию гидролитического равновесия в электролитах различных н. э. образуется в среднем некоторое более или менее одинаковое количество серной кислоты.

На рис. 2 приведены результаты, полученные для величин pH электролитов исследованных элементов. За начальное значение pH, при времени равно нулю, мы приняли 3,5.

Реакция гидролиза сернокислой закиси ртути начинается сразу по изготовлении н. э., как только раствор сернокислого кадмия приходит с ней в соприкосновение. В результате гидролиза образуется серная кислота, концентрация которой возрастает с течением времени, и pH постепенно понижается. Так, например, для полуэлемента I через 2 месяца после изготовления pH равнялось 3,3<sub>4</sub>, а через 10 месяцев — 3,2<sub>8</sub>. Через 5—10 лет значение pH, по-видимому, более или менее стабилизируется, достигая постоянного значения после 18—20 лет «жизни» н. э.

Используя полученные экспериментальные точки, мы провели гипотетическую кривую, соответствующую по характеру теоретической экспоненциальной кривой. Большой разброс экспериментальных значений pH по отношению к этой кривой может быть объяснен тем, что взятые для исследования элементы были из различных партий и приготовлены из разных исходных реактивов. Среднее значение pH из графика оказывается равным 2,7<sub>6</sub>, что соответствует аналитической концентрации серной кислоты, равной 0,002<sub>3</sub>N. Среднее арифметическое для 13 н. э., имеющих «возраст» от 5 до 26 лет, (№ 771, 1059, 2294, 2791, 2793, 2875, 2892, 2919,

2927, 5456, 5472, 5586, 5627) равно  $2,7_3$  рН, что практически соответствует той же аналитической концентрации серной кислоты, равной  $0,002_3$  N. При расчетах мы не принимали во внимание рН н. э., имеющих э. д. с. ниже величины, установленной по ГОСТ 1954—55, так как причиной понижения э. д. с. н. э. могли быть гидролитические процессы в деполяризаторе и такие элементы могли иметь очень малое по сравнению с равновесной концентрацией содержание кислоты в электролите.

Электролиты испытуемых н. э. были нами протитрованы  $0,001$  N раствором NaOH в присутствии метил-рот. Титрование могло быть проведено только для 9 растворов по причинам, указанным выше. В табл. 2 приведены нормальности серной кислоты, полученные из данных титрования для электролитов н. э., величина э. д. с. которых не выходила за пределы, установленные ГОСТ 1954—55.

Таблица 2

№ нормальных элементов	2291	2791	2793	2927	5456	5472	5586	5627	5817	Среднее значение
Нормальность серной кислоты	0,0018	0,0026	0,0033	0,0046	0,0015	0,0012	0,0018	0,0034	0,0022	0,0025

Среднее значение для нормальности равно  $0,0025$  N, что удовлетворительно согласуется с приведенными выше величинами.

Из всего сказанного можно сделать вывод, что концентрация серной кислоты, равная  $0,002_3$  N, является практически равновесной при  $20^\circ$  C для сернокислой закиси ртути в растворе сернокислого кадмия. Нами были исследованы н. э., изготовленные 25—26 лет тому назад (а максимальный срок работы н. э., как меры э. д. с., составляет около 30 лет) и мало вероятно, чтобы за оставшиеся 5 лет концентрация серной кислоты могла значительно увеличиться.

Кислые элементы № 2791 и 2793, приготовленные 19 лет тому назад с концентрацией серной кислоты в электролите, равной  $0,0089$  N, были приняты во внимание при расчетах средних величин рН и нормальностей серной кислоты, поскольку, как это видно из рис. 2 и табл. 1, их рН и нормальности почти не отличаются от соответствующих величин для нейтральных элементов. Такое значительное уменьшение концентрации кислоты в электролитах кислых элементов можно объяснить главным образом взаимодействием серной кислоты, полученной в результате гидролиза деполяризатора, с кадмием из амальгамы и щелочами, растворенными из стекла оболочек. Такое взаимодействие, несомненно, имеет место и в электролитах нейтральных элементов. Однако уменьшение концентрации серной кислоты компенсируется сдвигом равновесия реакции гидролиза в правую сторону и образованием нового количества кислоты, в результате чего концентрация кислоты сохраняется постоянной. По истечению некоторого промежутка времени, кристаллы сернокислой закиси ртути [5] в слое, прилегающем к поверхности ртутного электрода, оказываются нацело гидролизованными и концентрация закисных ионов ртути сильно понижается по сравнению с величиной, соответствующей растворимости сернокислой закиси ртути. Тогда э. д. с. н. э. падает. Такое падение э. д. с. наблюдалось для элементов 820, 5552, 5528 и 5814. Для этих элементов величина рН довольно велика ( $3,1_0$ ,  $4,0_1$ ,  $3,6_3$ ,  $3,1_3$ ), что указывает на меньшую, по сравнению с равновесной, концентрацию серной кислоты в электролитах этих элементов.

#### Выводы

1. Установлено, что с помощью электрода из магниевого стекла и стекла Корнинг 015 можно определять активную кислотность насыщенных растворов сернокислого кадмия и насыщенного раствора сернокислого кадмия в присутствии ионов закисной ртути.

2. Определение активной кислотности электролитов насыщенных нормальных элементов, изготовленных в различные годы показало, что после изготовления н. э. их рН понижается по экспоненциальному закону и через 5—10 лет после изготовления, по-видимому, достигает некоторой постоянной величины, в среднем равной  $2,7_3$  рН, что практически соответствует равновесной концентрации серной кислоты, равной  $0,002_3$  N.
3. Для ослабления гидролиза деполаризатора н. э. достаточно введения в электролит серной кислоты с концентрацией  $0,002—0,003$  N.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. К. Колосов, Временник Главной Палаты мер и весов, вып. 3, Л., 1929, стр. 29.
2. G. A. Hullet, Equilibrium in standard cells, Phys. Rev., v. 27, 1908.
3. G. A. Hullet, Cathode Equilibrium in the West. St. cell., Phys. Rev., v. 30, 1910.
4. F. E. Smith, Dictionary of Applied Physics, v. 2, p. 267, 1922.
5. O. B. Hager and G. A. Hullet, The hydrolysis of Mercurous Sulphate, The J. of Physic. chemi., № 7, July, 1932.
6. D. N. Craig, G. W. Vinal and F. E. Vinal, Solubility of Mercurous sulphate in sulphuric acid solutions., J. of Research of the N. B. of St., v. 17, № 5, 1936.
7. Г. Харнед и Б. Оуэн, Физическая химия растворов электролитов, ИЛ, М., 1952, стр. 534.
8. K. Schwabe und G. Glöckner, Über das elektromotorische Verhalten von Glaselektroden in stark sauren Lösungen Zeitschrift f. Elektrochemie V. 59, № 6, 1955.
9. Н. А. Измайлов и А. М. Александрова, ЖОХ, т. XX, вып. 12, 1950.
10. М. Ф. Маликов, Основы метрологии, М., 1949, стр. 223.
11. А. К. Колосов, Сб. Электрические и световые эталоны СССР, № 60, Л., изд. НТУ ВСХ СССР, 1928 г., стр. 86.
12. В. В. Мюллер, Труды ВНИИМ, вып. 16 (32), 1938, стр. 17.

*Н. С. Ускова и В. С. Усков*

### РАЗРАБОТКА МЕТОДА ПОЛУЧЕНИЯ ЧИСТОЙ МЕДИ ДЛЯ МЕТРОЛОГИЧЕСКИХ ЦЕЛЕЙ

При исследовании предусматривалась разработка метода получения меди чистотой 99,999%, необходимой для поддержания шкалы высоких температур, исследования магнитной восприимчивости меди и для других метрологических работ.

В литературе не имеется исчерпывающих данных о способах получения чистой меди. Существуют различные указания на получение чистой порошкообразной меди химическим путем, однако без оценки степени чистоты окончательного продукта [1]. По Ю. В. Баймакову [2], при соблюдении специальных условий электролиза возможно получить чистую электролитическую медь с содержанием меди 99,995% и выше, но указаний на условия, при которых следует производить электролиз, в этой работе не дается.

Практикой химической лаборатории ВНИИМ установлено преимущество электрохимического способа получения некоторых металлов высокой степени чистоты по сравнению с химическим способом. При одинаковой затрате труда и времени электролитический способ позволяет получить большее количество металла, при одной и той же чистоте исходного материала и реактивов, дает продукт более высокой степени чистоты при меньшем числе операций и меньшей затрате реактивов. Поэтому для получения чистой меди нами был применен электролитический способ, хорошо известный в промышленной практике [3; 4].

В настоящей работе этот способ был исследован при различных режимах электролиза и концентрациях электролита, чтобы установить влияние этих факторов на чистоту катодной меди с целью получения меди чистотой не ниже 99,999%.

Получение чистой меди зависит от степени чистоты применяемых реактивов. Поэтому препараты, предназначенные для работы, подвергались предварительной очистке. Свежеперегонанная вода очищалась двукратной медленной перегонкой в стеклянной посуде со стеклянным холодильником: первая перегонка производилась с добавкой перманганата калия и едкого барита. При этом первая и последняя трети дистиллята отбрасывались, а средняя фракция употреблялась для второй перегонки (без добавки упомянутых реактивов). Первая и последняя трети дистиллята второй перегонки также отбрасывались и для исследования применялась только средняя фракция. Контроль чистоты воды осуществлялся определением электропроводности. Удельная электропроводность двукратно перегонанной воды имела значение  $2,0 \pm 2,2 \cdot 10^{-6} \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ .

Продажный медный купорос марки «ч. д. а.» для очистки от следов железа подвергался трехкратной перекристаллизации в кварцевой чашке.

В качестве исходного материала для рафинирования служила продажная электролитическая медь чистотой 99,90%, имеющая по данным спектрального анализа примеси Bi, Fe, Ca, Pb, Al, Si, Ni, Sn и Sb. Спек-

тральное исследование исходной меди и всех образцов меди, полученных в процессе работы, производилось в оптической лаборатории ВНИИМ.

Электролитом служил водный раствор предварительно очищенного медного купороса, в который добавлялась свободная серная кислота. Аноды изготовляли из продажной меди, для чего выпиливали пластины размером  $5 \times 20$  см. Для удаления железа, внесенного на поверхность меди при распиловке, пластинки многократно кипятили в разбавленной соляной кислоте.

Катоды изготовляли электролитическим способом — осаждением меди в отдельных ваннах. Предварительно были произведены опыты осаждения меди на оксидированные медные листы и на графитовые пластины. В первом случае происходило столь плотное осаждение меди, что нельзя было произвести отделения осадка от основного катода; во втором — наблюдалось проникновение меди в поры графита и отделение осадка меди от графита было возможно лишь при разрушении графитовой пластины. Во всех дальнейших опытах изготовление катодов производилось осаждением меди на покрытую тонким слоем чистого парафина пластину исходной меди. На рабочую поверхность парафина волосистой кисточкой наносился слой чистого порошкообразного графита.

При этом способе наблюдалось хорошее и легкое отделение катодного листа. Для удаления графита и следов парафина, приставших к нижней поверхности катода, последний обрабатывали концентрированной азотной кислотой. Наряду с частичным растворением меди происходило полное удаление графита и парафина. Готовые катодные листы весили 3—4 г.

Электролитической ванной служил стеклянный сосуд прямоугольной формы, емкостью 1,2 л, помещенный для защиты от пыли под стеклянный колпак. В качестве источника тока применялся аккумулятор на 2 в. Измерение силы тока производилось с погрешностью до  $\pm 0,005$  а, напряжения — 0,005 в. Требуемая сила тока регулировалась проволочным реостатом. Электролиз производился непрерывно в течение нескольких суток при комнатной температуре без подогрева и без перемешивания, во избежание загрязнения катодной меди шламом. При содержании в электролите свободной серной кислоты в количестве 5% и ниже анод заключался в хлопчатобумажную диафрагму предварительно обработанную продолжительным кипячением в 3%-ном растворе серной кислоты. Вес полученной катодной меди составлял 40—70 г.

Две электродные пластины располагались друг против друга на расстоянии 12 см. Рабочая поверхность каждого электрода составляла  $30 \text{ см}^2$ . К исследуемому катоду плотно прижимался согнутым капиллярным концом сифон, соединяющий катод с нормальным полужэлементом. Сифон заполнялся студнем агар-агара, насыщенным хлористым калием [5]; чтобы сосредоточить силовые линии электрического поля на рабочей поверхности электрода и в результате этого более точно рассчитать плотность тока, сторона исследуемого электрода, обращенная к стенке ванны, и края его покрывались парафином [4]. Для поддержания температуры  $20 \pm 0,1^\circ \text{C}$  ванна помещалась в водяной термостат. Поляризационные кривые снимались с помощью потенциометра типа Рапса. В качестве нуля-инструмента применялся зеркальный гальванометр. Измерения производились с насыщенным каломельным электродом и затем их результаты пересчитывались по отношению к нормальному водородному электроду. Потенциал насыщенного каломельного электрода при  $20^\circ \text{C}$  был принят равным 250 мв [6].

Для выяснения оптимальных условий осаждения меди электролиз производился при различных концентрациях медного купороса и свободной серной кислоты в электролите, а также при различных плотностях тока. В табл. 1 представлены результаты качественного спектрального анализа образцов катодной меди, полученных при концентрациях медного купороса 60, 90 и  $125 \text{ г/л}$  с содержанием свободной серной кислоты  $10 \text{ г/л}$ , при плотности тока  $0,0075 \text{ а/см}^2$  и концентрации тока  $0,25 \text{ а/л}$ .

Таблица 1

№ образца	Состав электролита, г/л		Примеси, обнаруженные спектральным анализом
	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{SO}_4$	
Исходная медь	—	—	Bi, Fe, Ca, Si, Al, Ni, Sn, Pb, Sb
1	60	10	Bi, Fe, Ca, Si, Al, Ni, Pb
2	90	10	Bi, Fe, Ca, Si, Al, Sn
4	125	10	Bi, Fe, Ca, Si

Как видно из табл. 1, наиболее чистый образец № 4, содержащий примеси только Bi, Fe, Ca, Si, был получен из наиболее концентрированного раствора  $\text{CuSO}_4$ .

Влияние плотности тока на содержание примесей в катодной меди представлено в табл. 2.

Таблица 2

№ образца	Состав электролита, г/л		Плотность тока, $\text{a/cm}^2$	Примеси, обнаруженные спектральным анализом
	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{SO}_4$		
3	125	10	0,010	Bi, Fe, Ca, Si, Ni, Al, Pb
4	125	10	0,0075	Bi, Fe, Ca, Si
5	125	10	0,005	Bi, Fe, Ca, Si, Al
6	125	10	0,003	Bi, Fe, Ca, Si, Pb

По данным спектрального анализа изменение плотности тока с 0,010 до 0,0075  $\text{a/cm}^2$  (образцы 3 и 4) показало значительное уменьшение числа примесей. Хотя образец № 5, полученный при плотности тока 0,005  $\text{a/cm}^2$ , и содержал, кроме обнаруженных в образце № 4, дополнительную примесь алюминия, его общая чистота по сравнительной оценке интенсивности линии была определена выше, чем образца № 4. При дальнейшем снижении плотности тока до 0,003  $\text{a/cm}^2$  увеличения общей чистоты катодной меди обнаружено не было. Поэтому все дальнейшие опыты производились при плотности тока 0,005  $\text{a/cm}^2$ ; опыты с меньшей плотностью тока не повторялись, как не имеющие практического значения в связи со значительным уменьшением скорости осаждения металла.

Из полученных результатов логически следовал вывод о необходимости дальнейшего повышения концентрации  $\text{CuSO}_4$  в электролите. Следующие опыты были произведены с концентрацией медного купороса 164 и 200 г/л. Однако последняя концентрация оказалась практически непригодной ввиду достижения предела растворимости медного купороса в присутствии свободной серной кислоты (наблюдалось выделение кристаллов в прианодном пространстве, ограниченном диафрагмой, а также образование на аноде стекловидной пленки  $\text{CuSO}_4$ , затрудняющей растворение анода).

Для изучения влияния серной кислоты на чистоту катодной меди были произведены опыты с содержанием свободной  $H_2SO_4$  в электролите в количествах 10; 30; 50; 100; 150 и 200 г/л. Кроме того, было получено 7 образцов двухкратного аффинажа. Концентрация медного купороса во всех случаях составляла 164 г/л, плотность тока — 0,005 а/см<sup>2</sup> и концентрация тока 0,25 а/л.

Содержание  $H_2SO_4$  в отдельных опытах, результаты качественного спектрального анализа и условная оценка чистоты полученных образцов представлены в табл. 3.

Таблица 3

№ образца	Содержание свободной $H_2SO_4$ , г/л		Примеси, обнаруженные спектральным анализом	Условная оценка чистоты
	Первый аффинаж	Второй аффинаж		
7	10	—	Bi, Fe, Ca, Si	Удовлетворительная
8	30	—		Хорошая
9	30	30		Удовлетворительная
10	50	—		Удовлетворительная
11	100	—		Хорошая
12	100	30		Удовлетворительная
13	100	100		Удовлетворительная
14	150	—		Хорошая
15	150	30		Удовлетворительная
16	150	150		Удовлетворительная
17	200	—		Неудовлетворительная
18	200	30		Хорошая
19	200	200		Неудовлетворительная

Как видно из табл. 3, во всех образцах были обнаружены одни и те же примеси Bi, Fe, Ca, Si. Однако сравнительная оценка абсолютной интенсивности спектральных линий показала, что количество этих примесей варьировалось в заметных пределах в зависимости от условий получения отдельных образцов. Наиболее загрязненными были признаны образцы № 17 и 19, полученные из сильно кислого электролита; несколько чище оказались образцы № 10; 11; 13; 14; 16; наиболее чистыми образцы — № 8 и 9, полученные из электролита, содержащего  $H_2SO_4$  в количестве 30 г/л, и довольно близкими к ним по степени чистоты образцы № 12 и 18, второй аффинаж которых производился также при содержании  $H_2SO_4$  равном 30 г/л.

Наиболее чистые образцы № 8 и 9 были подвергнуты количественному спектральному анализу, данные которого совпали для обоих образцов. Результаты анализа следующие:

содержание	Ca, обнаруженного по линиям 4226 и 3968,	0,0002%
•	Fe, • • •	3737, 0,0002%
•	Bi, • • •	3087, 0,0001%
•	Si, • • •	2881, 0,00002%

В сумме: 0,00052%

Общая чистота образцов была оценена не ниже 99,999%.

Катодные поляризационные кривые, полученные для различных составов электролита при 20° С без перемешивания, представлены на рисунке.

Каждая точка на кривой определялась как среднее арифметическое значение в результате 10—15 измерений двумя различными сифонами в различных местах поверхности катода, после установления потенциала во времени. В отсутствие тока и при электролизе с плотностями тока 0,0025 а/см<sup>2</sup> и ниже, разности для отдельных измерений составляли 1—2 мв; при плотностях 0,005 а/см<sup>2</sup> и выше, в растворах, содержащих свободную серную кислоту в количествах 30—100 г/л, эта разность увеличивалась до 2,0—2,5 мв и в сильно кислых растворах (150 и 200 г/л  $H_2SO_4$ ) до 4—5 мв.



На рисунке приведены кривые изменения катодного потенциала меди и приняты следующие обозначения:

№ кривой	Состав электролита в г/л		№ кривой	Состав электролита в г/л	
	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{SO}_4$		$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{SO}_4$
1	164	200	4	164	30
2	164	150	5	125	10
3	164	100	6	164	1

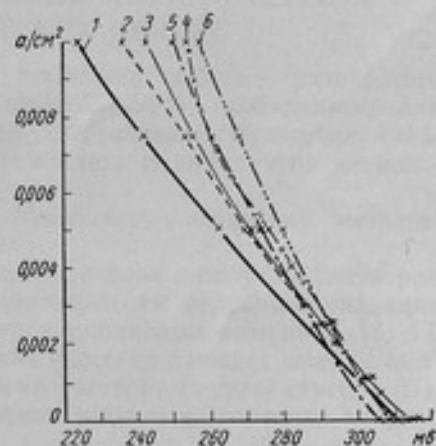
Из рисунка видно, что потенциал выделения меди при плотности тока  $0,005 \text{ а/см}^2$  и при содержании серной кислоты  $30\text{—}150 \text{ г/л}$  изменяется в очень небольших пределах: от 270 до 276 мв (по отношению к нормальному водородному электроду) и лишь повышение концентрации серной кислоты до  $200 \text{ г/л}$  вызывает понижение потенциала до 262 мв, причем это значение соответствует выделению наиболее загрязненных образцов. Совершенно очевидно, что наряду с величиной потенциала выделения на чистоту катодного осадка влияет также содержание свободной серной кислоты, вступающей в химическую реакцию с примесями, переходящими с анода в электролит. Таким образом, следует считать, что оптимальными условиями электролиза являются следующие:

- 1) состав электролита, содержащий —  $164 \text{ г/л}$   $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  и  $30 \text{ г/л}$  свободной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ;
- 2) плотность тока —  $0,005 \text{ а/см}^2$ ;
- 3) общее напряжение —  $0,44 \text{ в}$ ;
- 4) потенциал выделения меди —  $276 \text{ мв}$  по отношению к нормальному водородному электроду;
- 5) концентрация тока —  $0,25 \text{ а/л}$ ;
- 6) наличие предварительно обработанной хлопчатобумажной диафрагмы для анода во избежание загрязнений катодной меди шламом.

При соблюдении этих условий чистота катодной меди составляет  $99,999\%$ . Примесь кремния следует отнести за счет применения стеклянной посуды, а кальция и железа за счет пыли, попадающей из воздуха. Что касается висмута, то, очевидно, что он является наиболее опасной примесью, так как попадая с анода в шлам лишь частично, он накапливается в растворе, а его потенциал выделения весьма близок к потенциалу меди.

Необходимо отметить, что при соблюдении указанных условий электролиза второй аффинаж не увеличивает степени чистоты меди.

Разработанный метод получения чистой меди был использован в практике химической лаборатории ВНИИМ и Свердловского филиала ВНИИМ. Указанным методом изготовлено  $30 \text{ кг}$  меди, чистота которой дважды оценивалась значением не ниже  $99,999\%$ : первый раз во ВНИИМ при разработке метода очистки меди, второй — в Свердловском филиале ВНИИМ при изготовлении чистой меди.



Кривые изменения катодного потенциала меди.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. В. Карякин, Чистые химические реактивы, Госхимиздат, 1939.
2. Ю. В. Баймаков, Электролиз в металлургии, Металлургиздат, 1939.
3. П. П. Федотьев, Электрометаллургия, вып. 1, НХТИ, 1921.
4. Н. А. Изгарышев, Электрохимия цветных и благородных металлов, Цветметиздат, 1933.
5. Н. Кольтгоф и Г. Лайтинен, Определение концентрации водородных ионов и электротитрование, ИЛ, 1948.
6. Б. В. Дроздов, Потенциал и растворимость меди в растворах никелевого электролита, ЖПХ 22, 1949, стр. 56.



Рис. 1. Зависимость потенциала от концентрации электролита.

В работе описаны экспериментальные данные по изменению потенциала электрода в зависимости от концентрации электролита. Показано, что потенциал изменяется линейно с логарифмом концентрации. Это свидетельствует о том, что в исследуемой системе действуют законы Нернста. Для определения константы Нернста и коэффициента переноса были проведены дополнительные измерения при различных температурах и концентрациях. Результаты показывают, что константа Нернста близка к теоретическому значению, что подтверждает справедливость теории. Также отмечено, что коэффициент переноса зависит от концентрации электролита, что может быть связано с образованием комплексов или изменением активности ионов в растворе.

В заключение следует отметить, что полученные результаты имеют важное значение для понимания процессов, происходящих на электроде в никелевом электролите. Эти данные могут быть использованы для оптимизации условий электролиза и для разработки новых методов анализа. Дальнейшие исследования должны быть направлены на изучение влияния различных факторов, таких как температура, вязкость раствора и наличие примесей, на потенциал электрода. Кроме того, интересно было бы исследовать влияние концентрации электролита на скорость электролиза и выход по току. Эти вопросы требуют дополнительных экспериментальных исследований.

### РАЗРАБОТКА МЕТОДА ПОЛУЧЕНИЯ ЧИСТОГО СЕРЕБРА ДЛЯ МЕТРОЛОГИЧЕСКИХ ЦЕЛЕЙ

При выполнении данной работы ставилась задача — разработать метод получения серебра чистотой не ниже 99,999%, необходимого для поддержания шкалы высоких температур, изготовления образцовых сплавов для количественного спектрального анализа и для других метрологических работ.

Для получения чистого серебра существует несколько методов. Наиболее известные из них следующие:

1) осаждение в виде хлорида и восстановление щелочным раствором инвертированного сахара [1, 2]; 2) многократная перекристаллизация нитрата серебра и восстановление муравьинокислым аммонием [3, 4]; 3) комбинации вышеуказанных химических способов с последующей очисткой электролизом с растворимым анодом из раствора нитрата серебра [5]; 4) многократный электролиз с растворимым анодом из раствора нитрата серебра [6].

Полученное тем или иным способом металлическое серебро подвергается сплавлению, так как только сплавление является надежным способом удаления маточного раствора из ячеек кристаллов, независимо от того, получены ли они химическим или электролитическим восстановлением. Сплавление производится на известковых или фарфоровых, выложенных известью, лодочках в токе чистого водорода. Исследователи, разработавшие эти способы, не дают количественной оценки степени чистоты получаемого серебра, имеются лишь указания на очень малые примеси водорода и кальция.

В нашей работе были исследованы два метода — химический и электролитический. В качестве первого был принят метод многократной перекристаллизации нитрата серебра с последующим восстановлением муравьинокислым аммонием, как наиболее распространенный и достаточно полно освещенный в литературе. В качестве второго был принят электролиз с растворимым анодом из раствора нитрата серебра, как более производительный по сравнению с химическим. Методика электролиза подлежала разработке, так как в литературе отсутствуют указания на режим электролиза, за исключением сведений о концентрированном электролите и медленном электролизе.

Все реактивы и дистиллированная вода, необходимые для исследования, предварительно тщательно очищались с соблюдением мер защиты от пыли воздуха. Посуда применялась в основном платиновая или кварцевая; стеклянная посуда, которой приходилось иногда пользоваться, кроме тщательного промывания горячей хромовой смесью, подвергалась обработке паром в течение 2—3 час.

Чистая вода приготавливалась путем двукратной перегонки водопроводной воды, в которую добавлялись перманганат калия и едкий барит. Первая перегонка производилась в стеклянном аппарате на шлифах. Первая треть дистиллята и одна треть оставшейся воды отбрасывались

и собиралась только средняя фракция. Вторая перегонка, при которой собирали также только среднюю фракцию, производилась в кварцевом перегонном аппарате на шлифах. Для исследования применяли воду с электропроводностью не выше  $1,0 \div 1,1 \cdot 10^{-6} \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ . Для хранения воды первой перегонки служили пропаренные стеклянные бутылки, в которых хранили воду в продолжение нескольких лет. Дважды перегнанная вода хранилась в кварцевых сосудах. Для работы применяли перегнанную воду с давностью хранения не более 3—4 дней.

В качестве исходной служила азотная кислота завода «Красный химик» марки «ч. д. а.» с содержанием нелетучего остатка 0,0015%, тяжелых металлов — 0,0005%, железа — 0,00005%, мышьяка — 0,000003%,  $\text{SO}_4$  — 0,0005%,  $\text{Cl}'$  — 0,0002%. Для исследования применялась кислота в первых опытах трижды, а впоследствии — пятикратно перегнанная в кварцевом перегонном аппарате, причем при каждой перегонке собиралась лишь средняя фракция. Очищенная кислота хранилась в кварцевом сосуде в холодном и темном месте.

Химически чистый аммиак подвергался двукратной перегонке в стеклянном холодильнике. Газ пропускался сначала через пустую промывалку, а затем в наполненную дважды перегнанной водой.

Муравьиная кислота марки «ч. д. а.» подвергалась трехкратной перегонке. Первая перегонка производилась в стеклянном аппарате, последующие две — в кварцевом.

Мурагинокислый аммоний приготавлился насыщением очищенной муравьиной кислоты газообразным аммиаком, получаемым после дистилляции дважды перегнанного в кварцевом аппарате аммиака.

#### Получение чистого серебра химическим способом

В качестве исходного материала служило гранулированное металлическое серебро чистотой 99,992%, результаты спектрального анализа которого помещены в табл. 1. Спектральное исследование данного образца и всех прочих образцов, полученных при исследовании, было произведено в оптической лаборатории ВНИИМ.

Таблица 1

Примесь	Наличие примесей	Характеристика интенсивности
Алюминий	Обнаружено	Сильная интенсивность линий
Железо	·	То же
Золото	·	Следы
Кадмий	Не обнаружено	—
Кальций	Обнаружено	Очень сильная интенсивность линий
Кремний	·	Сильная интенсивность линий
Магний	·	То же
Медь	·	Очень сильная интенсивность линий
Олово	·	Сильная интенсивность линий
Ртуть	Не обнаружено	—
Свинец	Обнаружено	Слабая интенсивность линий
Сурьма	Не обнаружено	—
Цинк	То же	—

Для приготовления нитрата серебра 40 г металлического серебра растворили в азотной кислоте из расчета 2,7 мл кислоты на 1 г серебра. После выпаривания досуха остаток растворили в горячей воде и отфильтровали через плотный фильтр. Фильтрат выпарили до сиропообразного состояния, после чего разбавили 120 мл горячей десятипроцентной азотной кислотой. Горячий раствор быстро охладили на ледяной бане и выделившиеся кристаллы отфильтровали на фарфоровой воронке [7]. После отсасывания водоструйным насосом кристаллы на воронке промывали ледяной водой. Выход нитрата серебра составлял 32 г. Вторая и третья

перекристаллизации были произведены подобным же образом. По этому способу были получены образцы нитрата серебра из десятипроцентной трижды и пятикратно перегнанной азотной кислоты.

В первом случае из девяти элементов, имевшихся в исходном серебре, спектральный анализ кристаллов на угольных электродах обнаружил присутствие шести — Cu, Fe, Ca, Mg, Si и Al. Анализ на примеси Pb и Sn был затруднен вследствие маскирующего фона угольных электродов. Во втором случае из всех перечисленных примесей не был обнаружен Al и, кроме того, линии Si были более слабой интенсивности. В обоих случаях, по мере увеличения числа перекристаллизаций, повышения степени чистоты кристаллов нитрата серебра обнаружено не было.

Восстановление серебра муравьинокислым аммонием. Полученные кристаллы  $\text{AgNO}_3$  высушивали, расплавляли в платиновой чашке при температуре  $210^\circ\text{C}$  и затем растворяли в воде, так чтобы раствор содержал не более 5 г металлического серебра в 1000 мл воды. В раствор добавляли муравьинокислый аммоний из расчета 0,8 г соли на 1 г серебра. Для выяснения влияния материала посуды на чистоту восстановленного серебра было проведено 3 опыта: в платиновой, кварцевой и фарфоровой посуде. Во всех трех опытах полученный тонкий металлический порошок серебра промывали многократной декантацией чистой водой до удаления следов аммиака и отфильтровывали на фарфоровой воронке (необходимо отметить, что процесс промывания является весьма длительной операцией, требующей большого расхода чистой воды). Высушенное порошкообразное серебро было подвергнуто спектральному анализу на угольных электродах. Для сравнительной оценки спектрограммы трех образцов были сфотографированы на одну пластинку. По результатам анализа образцы, полученные в различной посуде, имели сравнительно одинаковую чистоту; в них были обнаружены примеси Cu, Fe, Ca, Mg и Si, однако серебро, восстановленное в платиновой чашке, показало несколько более усиленную интенсивность линий Si и Cu, что следует приписать трудности извлечения восстановленного серебра с поверхности платиновой чашки: тонкий осадок покрывал платиновую поверхность столь плотным слоем, что пришлось соскабливать его осколком кварцевого стекла и в результате подвергать более длительному воздействию загрязненного лабораторного воздуха.

Окончательная оценка степени чистоты серебра, полученного химическим способом, не могла быть произведена впредь до сплавления порошка в корольки и изготовления из полученных корольков электродов для спектрального исследования. Сплавление серебра различные исследователи производили в различных условиях. Поскольку мы не располагали достаточным количеством очищенного серебра, то прежде чем приступить к сплавлению мы исследовали электролитический способ, разработали оптимальные условия и получили металл более высокой степени чистоты, чем при химическом способе, и в значительно больших количествах, что позволило выбрать наиболее благоприятный вариант способа сплавления. После этого были вновь приготовлены образцы серебра по описанному выше химическому методу уже для окончательной сравнительной оценки двух способов.

#### Получение чистого серебра электролитическим способом

По имеющимся в литературе данным все исследователи, применявшие электролитический способ для получения чистого серебра, производили электролиз из концентрированного раствора нитрата серебра. Относительно условий электролиза в литературе указаний нет, но имеются все основания полагать, что условиям электролиза до сих пор не придавали должного значения. Если принять во внимание адсорбцию и включение электролита в катодный осадок, с одной стороны, и высокий электроположительный потенциал выделения серебра — с другой, то можно полагать,

что понижение концентрации электролита до известного предела будет способствовать осаждению более чистого металла.

Катодную поляризацию серебра в разбавленных растворах изучали Памфилов и Федорова [8]; согласно их данным, для 0,1 N раствора  $\text{AgNO}_3$  при плотности тока  $0,025 \text{ а/см}^2$  в условиях получения белого кристаллического осадка катодный потенциал серебра лежит в пределах  $0,56 \pm 0,68 \text{ в}$ .

При наличии в исходном серебре незначительной примеси меди, выделение ее на катоде, как наиболее электроположительного металла из всех металлов, входящих в примеси, теоретически не должно происходить. По этим причинам в настоящей работе был применен электролиз из разбавленных растворов нитрата серебра.

Для отливки анода исходное серебро было расплавлено в графитовом тигле под слоем древесного угля. Отливку производили в изложнице, состоящей из двух частей, соединенных при помощи деревянной обоймы с прижимным винтом. Материалом для изложницы служил лучший сорт графита. Для удаления верхнего слоя графита, загрязненного в процессе изготовления изложницы, последнюю прокалили в муфельной печи при температуре  $800^\circ \text{С}$ , после чего при помощи серебряной пластинки осторожно сняли тонкий слой графита.

Для контроля чистоты отливки анод имел снизу тонкий отросток, который затем был отломан, протравлен разбавленной азотной кислотой и подвергнут спектральному анализу. Спектрограммы отростка и исходного серебра были сличены и признаны идентичными.

Отлитый анод имел следующие размеры: длина 13 см, ширина 6,6 см, толщина 6 мм. Вес анода составлял около 600 г. Поверхность изготовленного анода была многократно протравлена горячей разбавленной азотной кислотой и тщательно промыта чистой водой. В электролитическую ванну анод подвешивался на платиновой проволоке, продетой через просверленное в ушке отверстие. Платина в раствор не погружалась. Анод помещался в мешок из хлопчатобумажной ткани, предварительно обработанный сначала полчасовым кипячением в 0,5%-ной азотной кислоте, а затем продолжительным кипячением в чистой воде.

Катодом служила серебряная пластинка толщиной 1 мм и площадью равная площади анода. Предварительная очистка поверхности катода и подвешивание его в ванну производились тем же способом, что и анода. Для собирания кристаллов серебра, отлагающихся на катоде, служила дырчатая стеклянная кювета, которая помещалась на стеклянную подставку, опирающуюся верхней частью на наружный край, а нижней — на дно электролитической ванны. С помощью подставки кювета легко извлекалась из раствора. Удаление кристаллов, легко отпадающих с катода, производилось стеклянным гребком, более плотно приставших — палочкой из предварительно очищенного серебра.

Нитрат серебра получали растворением исходного металлического серебра в пятикратно перегнанной азотной кислоте (как это было описано при химическом способе). Выпаренный досуха остаток растворяли в горячей воде, раствор отфильтровывали через плотный фильтр и вторично осаждали кристаллы нитрата концентрированной азотной кислотой. Полученные кристаллы высушивали при температуре около  $100^\circ \text{С}$  до исчезновения запаха  $\text{HNO}_3$  или сплавляли в платиновой чашке при  $210^\circ \text{С}$ .

Для приготовления электролита отвешенное количество соли растворяли в воде непосредственно в электролитической ванне, куда добавляли свободную азотную кислоту в количестве 0,5%.

Электролитической ванной служил стеклянный сосуд прямоугольного сечения ( $70 \times 100 \text{ мм}$ ), емкостью около 1,5 л, который для защиты от пыли помещали под стеклянный колпак. В качестве источника тока применяли шестивольтовую аккумуляторную батарею. Силу тока регулировали реостатом. Измерение силы тока и напряжения производили амперметром и вольтметром с точностью  $\pm 0,01 \text{ а}$  и  $\pm 0,01 \text{ в}$ .

Для определения оптимальных условий осаждения серебра электролиз производили при трех различных концентрациях электролита с содержанием металлического серебра в растворе — 2, 4 и 6% и свободной азотной кислоты — 0,5%. Плотность тока поддерживалась в пределах от 0,01 до 0,03  $a/cm^2$ . Концентрация тока во всех опытах составляла 1,0  $a/l$ . Расстояние между электродами было — 8 см. Вес полученного серебра в каждом опыте составлял 50 г.

Полученные кристаллы серебра промывали чистой водой сначала декантацией, а затем на фарфоровой воронке до удаления следов ионов Ag, после чего высушивали в платиновой чашке при температуре 110° С и затем сплавляли.

Поскольку от выбора футеровочного материала зависит чистота окончательного продукта, с полученными образцами электролитического серебра было произведено несколько предварительных опытных плавов на различных футеровочных материалах: непосредственно в кварцевых и неглазурованных фарфоровых лодочках, в неглазурованных фарфоровых лодочках, выложенных известью, окисью магния и окисью тория, и на глазурованной фарфоровой лодочке, выложенной известью. Известь, окись магния и окись тория применялись химически чистые (первые две — фирмы Кальбаум довоенного производства). Лодочки предварительно обрабатывали в фарфоровой чашке кипячением в царской водке, затем в платиновой чашке — кипящей азотной кислотой, после чего промывали чистой кипящей водой в продолжение нескольких часов.

После просушивания лодочки прокаливали в печи при температуре 1200° С в течение двух часов. Обработанные таким образом лодочки заполняли кристаллическим серебром и помещали в фарфоровую трубку. Сплавление производили в трубчатой печи при температуре 1000—1030° С в токе водорода.

Для выяснения влияния влажности водорода были произведены опыты сплавления в атмосфере сухого водорода и с влажностью около 0,2 мм рт. ст.

Водород получали в аппарате Киппа действием разбавленной соляной кислоты на свободный от мышьяка цинк. Полученный газ пропускали через промывную и осушительную системы. Промывная система состояла из щелочного раствора перманганата, двух склянок со щелочным раствором пирогаллола и раствора едкого кали. Для получения влажного водорода применяли в качестве осушителей хлористый кальций и серную кислоту, плотностью 1,75  $g/ml$ , а для полной осушки водорода в систему вводили еще твердое едкое кали и фосфорный ангидрид.

Таким образом, вся система состояла из ряда осушителей со следующими упругостями водяного пара: 0,14 ÷ 0,25; 0,2; 0,002 мм рт. ст. и менее.

Перед началом каждого сплавления в установку пропускали поток водорода в течение 3 час., после чего печь постепенно нагревали для удаления из кристаллического серебра адсорбированной влаги и газов. Для поглощения влаги, выделяющейся из печи, служила промывная склянка с концентрированной серной кислотой. Охлаждение сплавленного серебра производили в потоке водорода. Каждый опыт сплавления проводился двукратно.

Полученные корольки обрабатывали разбавленной азотной кислотой, промывали водой, после чего расковывали в плоские пластинки. Для этого корольки заворачивали сначала в сложенную в несколько рядов фильтровальную бумагу, затем в плотную восковую бумагу, после чего в чистую ткань. Завернутый таким образом корольки помещали между двух стальных пластинок, которые подвергали двухстороннему сжатию под ручным прессом. За исключением единичных случаев восковая бумага после прессовки оставалась неповрежденной, что обеспечивало надлежащую чистоту. Раскованные корольки вторично обрабатывали азотной кислотой, промывали водой, после чего подвергали спектральному исследованию.

Спектральное исследование каждого образца производилось фотографическим методом в дуговом и искровом разрядах между двумя электродами из испытуемого металла.

### Результаты исследования

#### Химический способ

Данные спектрального анализа, полученные для кристаллов нитрата серебра, после первой, второй и третьей перекристаллизации, приведенные в табл. 2, оказались совершенно идентичными.

Таблица 2

Примеси, обнаруженные спектральным анализом	Анализ в искровом и дуговом разрядах на угольных электродах		Характеристика интенсивности
	Искровой разряд	Дуговой разряд	
Cu	Обнаружено по одной линии 3247		Интенсивность линий сильная
Fe	Обнаружено по одной линии 2599,4		
Ca	Обнаружено по двум линиям 3968 и 3933		Интенсивность линий слабая
Mg	Обнаружено по одной линии 2852		
Si	Обнаружено по двум линиям 2516 и 2524		
Pb, Sn	В фоне угольных электродов		Обнаружить нельзя

Данные спектрального анализа образцов порошкообразного серебра, полученных восстановлением нитрата серебра муравьинокислым аммонием в кварцевой колбе, приводятся в табл. 3.

Таблица 3

Примеси, обнаруженные спектральным анализом	Анализ на угольных электродах		Характеристика излучения
	Источники возбуждения		
	Искровой разряд	Дуговой разряд	
Cu	Обнаружено по одной линии 3247		Интенсивность линии сильная
Fe	Следы	Обнаружено по одной линии 2599,4	
Ca	Обнаружено по двум линиям 3968 и 3933		Интенсивность линий слабая
Mg	Следы	Обнаружено по одной линии 2852	
Si	Обнаружено по двум линиям 2516 и 2524		
Pb, Sn	В фоне угольных электродов		Обнаружить нельзя

При сравнении спектрограмм образцов нитрата серебра и кристаллического порошкообразного серебра в последних замечено некоторое уменьшение Fe. В отношении Cu, Ca, Mg и Si разницы не обнаружено.

Для окончательной оценки чистоты серебра, получаемого химическим способом, были получены образцы путем восстановления нитрата серебра двумя реактивами — формиатом аммония, приготовленным как описано выше, и, для контроля, формиатом натрия фирмы Кальбаум



довоенного производства, предварительно дважды перекристаллизованым из воды. Порошкообразное серебро было сплавлено в фарфоровых лодочках, выложенных известью, в потоке водорода с влажностью около 0,2 мм рт. ст. Спектральный анализ полученного серебра приводится в табл. 4.

Таблица 4

Примеси, обнаруженные спектральным анализом	Анализ с электродами из испытуемого металла			
	Образец, полученный восстановлением формиатом аммония		Образец, полученный восстановлением формиатом натрия	
	Искровой разряд	Дуговой разряд	Искровой разряд	Дуговой разряд
Cu	Следы	Обнаружено по одной линии 3247	Следы	Обнаружено по одной линии 3247
Fe	Следы	Обнаружено по одной линии 3737	Следы	Обнаружено по двум линиям 3021 и 3737
Ca	Обнаружено по двум линиям 3968 и 3933			
Mg	Следы	Обнаружено по линии 2852		
Si	Следы	Обнаружено по двум линиям 2516 и 2524. Интенсивность линий слабая	Обнаружено по двум линиям 2516 и 2524	

Как видно из таблицы, в обоих образцах обнаружено присутствие Ca, Si, Cu, Fe и Mg, причем последние 3 элемента обнаружены в искровом разряде в виде следов. Sn и Pb не обнаружены. В образце, восстановленном формиатом натрия, в дуговом разряде замечено увеличенное содержание железа и усиленная интенсивность линий Mg и Si, что дает основание считать его более загрязненным, чем первый образец. Анализ на натрий не производился.

Сравнивая данные спектрального анализа порошка и сплавленного серебра (табл. 3 и 4), необходимо отметить, что во втором случае, несмотря на введение дополнительной операции сплавления, обнаружена даже несколько меньшая загрязненность по Cu и Si, чем в первом случае, что, по-видимому, следует приписать маскирующему фону угольных электродов, применявшихся для анализа порошка.

#### Электролитический способ

В результате исследования установлено заметное влияние концентрации электролита и плотности тока на чистоту катодного серебра. С ростом концентрации электролита в пределах 2—6% металлического серебра наблюдалось увеличение степени загрязнения полученного металла. Что касается влияния плотности тока, то в 2%-ном электролите по мере увеличения плотности тока наблюдалось увеличение содержания только меди (от следов до заметной интенсивности линий). В 4—6%-ном электролите с возрастанием плотности тока наблюдалось наряду с увеличением содержания меди также увеличение содержания железа и олова. Результаты отдельных опытов излагаются в той последовательности, которая соблюдалась при исследовании.

а) Электролиз при концентрации электролита, содержащего 4% металлического серебра.

Условия электролиза и данные спектрального анализа полученных образцов серебра представлены в табл. 5.

Таблица 5

№ опыта	Состав электролита	Условия электролиза	Условия сжигания	Данные спектрального анализа с электродами из испытуемого металла			Примечания
				Обнаружены примеси	Источники возбуждения		
					Искровой разряд	Дуговой разряд	
1	Раствор $\text{AgNO}_3$ с содержанием металла серебра 4% и свободной $\text{HNO}_3$ 0,5%	Плотность тока $0,025 \text{ а/см}^2$ . Сила тока $1,06 \text{ а}$ . Напряжение $3,20 \text{ в}$	Непосредственно в кварцевой и неглазированной фарфоровых лодочках, в неглазированных фарфоровых лодочках, выложенных известью и окисью магния, в глазированной фарфоровой лодочке, выложенной известью	Обнаружено по линии 3247 Cu Обнаружено по линии 3737 Fe Обнаружено по двум линиям 3968 и 3939. Интенсивность слабая Ca Следы Mg Обнаружено по линии 3009 Sn	Не обнаружено То же То же	Данные анализа одинаковые для всех образцов То же Для всех образцов за исключением сплавленного в глазированной фарфоровой лодочке, в котором обнаружена сильная интенсивность линий	
2	Тот же	Плотность тока $0,015 \text{ а/см}^2$ . Сила тока $1,00 \text{ а}$ . Напряжение $2,00 \text{ в}$	В неглазированной фарфоровой лодочке непосредственно и выложенной известью	Не обнаружено Ca Обнаружено по линии 3737. Интенсивность слабая Fe Обнаружено по двум линиям 3968 и 3939. Интенсивность слабая Ca Следы Mg	Обнаружено по линии 3247. Интенсивность слабая Не обнаружено Не обнаружено по двум линиям 3968 и 3939. Интенсивность слабая Не обнаружено		

Как видно из таблицы, в серебре, полученном при плотности тока  $0,025 \text{ а/см}^2$ , были обнаружены примеси 5 элементов: Cu, Fe, Ca, Mg, Sn (из 9 имеющихся в исходном материале). Что касается футеровочного материала, то разницы в чистоте серебра, сплавленного на извести, окиси магнезия, кварце и неглазированном фарфоре, обнаружено не было. Глазурь фарфора, выложенная известью, внесла заметное загрязнение кальцием. При уменьшении плотности тока до  $0,015 \text{ а/см}^2$  были обнаружены примеси 4 элементов: Cu, Fe, Ca и Mg. По сравнению с предыдущими образцами отмечено также меньшее содержание железа.

б) Электролиз при концентрации электролита, содержащего 6% металлического серебра

Условия электролиза и данные спектрального анализа приведены в табл. 6. Из таблицы видно, что с увеличением плотности тока наблюдается увеличение степени загрязнения серебра. Из сравнения табл. 5 и 6 также следует, что при одной и той же плотности тока ( $0,015 \text{ а/см}^2$ ) в случае осаждения из более слабого электролита было получено более чистое серебро. Следовательно, с увеличением концентрации электролита опасность загрязнения катодного серебра возрастает.

Попутно необходимо отметить, что в многократно сплавленных образцах серебра замечается усиление интенсивности линий меди по сравнению с однократно сплавленными. По-видимому, это следует приписать прямому увеличению времени нахождения расплавленного металла в соприкосновении с лабораторным воздухом, в котором есть примеси, загрязняющие металл с течением времени.

Для дальнейшего уточнения влияния условий сплавления на чистоту серебра было произведено несколько плавов серебра в фарфоровых лодочках, выложенных известью, в атмосфере сухого водорода. По данным спектрального анализа во всех этих образцах обнаружено усиление интенсивности линий кальция в искровом разряде, что совпадает с заключением Бекстера и Лундстедта о нежелательности применения сухого водорода [6].

в) Электролиз при концентрации электролита, содержащего 2% металлического серебра

Условия электролиза и данные спектрального анализа приводятся в табл. 7, из которой видно, что эти образцы являются наиболее чистыми по сравнению с полученными ранее. Во всех трех образцах, полученных при различных плотностях тока (от  $0,01$  до  $0,03 \text{ а/см}^2$ ), обнаружены лишь примеси меди, кальция и магнезия; одновременно подтверждается найденная ранее зависимость увеличения степени загрязнения металла от увеличения плотности тока. Но при данной концентрации уменьшение чистоты связано с увеличением содержания только одной меди, тогда как при более высоких концентрациях серебра в электролите наблюдается появление и новых примесей (Fe и Sn).

г) Электролиз с диафрагмой из пористого фарфора

Для более полной защиты катодного серебра от анодного шлама параллельно с основными опытами были поставлены в идентичных условиях электролиза и сплавления два опыта с фарфоровой диафрагмой. В качестве диафрагмы служил применяемый в вольтметрии сосуд из пористого фарфора производства Берлинской мануфактуры, в котором подвешивался анод. Фарфоровая диафрагма значительно усложняла процесс, так как ограничивала возможность продолжительного электролиза (по истечении 5—6 час. электролиза на катоде наблюдалось выделение мелко дисперсного черного серебра, сопровождавшееся значительным повышением напряжения). Спектральное исследование полученных образцов было произведено одновременно с исследованием образцов, полученных в условиях защиты от анодного шлама хлопчатобумажным чехлом, причем спектрограммы были сфотографированы на одну пластинку.

№ опыта	Состав электролита	Условия электролиза	Условия сплавления	Данные спектрального анализа с электродами из испытуемого металла		
				Обнаружены примеси	Искровой разряд	Дуговой разряд
1	Раствор $\text{AgNO}_3$ с содержанием металлического серебра 6% и свободной $\text{HNO}_3$ 0,5%	Плотность тока 0,01 $\text{a/cm}^2$ Сила тока 0,70 $\text{a}$ Напряжение 1,7 $\text{v}$	В фарфоровых лодочках, выложенных известью	Cu	Следы	Обнаружено по линии 3247. Интенсивность слабая
				Ca	Обнаружено по линиям 3968 и 3933. Интенсивность слабая	
2	Тот же	Плотность тока 0,016 $\text{a/cm}^2$ Сила тока 1,05 $\text{a}$ Напряжение 2,21 $\text{v}$	Те же	Mg	Следы	Не обнаружено
				Cu	Не обнаружено	Обнаружено по линии 3247. Интенсивность слабая
				Fe	Обнаружено по линии 3737	Не обнаружено
				Ca	Обнаружено по линиям 3968 и 3933. Интенсивность слабая	
				Mg	Следы	Не обнаружено
3	Тот же	Плотность тока 0,02 $\text{a/cm}^2$ Сила тока 1,40 $\text{a}$ Напряжение 3,00 $\text{v}$	Те же	Sn	Следы по линии 3009	
				Cu	Обнаружено по линии 3247. Интенсивность слабая	
				Fe	Не обнаружено	Следы по линии 3737
				Ca	Обнаружено по линиям 3968 и 3933. Интенсивность слабая	
				Mg	Следы	Не обнаружено
4	Тот же	Плотность тока 0,03 $\text{a/cm}^2$ Сила тока 1,50 $\text{a}$ Напряжение 3,90 $\text{v}$	Те же	Sn	Следы по линии 3009	
				Cu	Обнаружено по линии 3247. Интенсивность усиленная	
				Fe	Не обнаружено	Обнаружено по линии 3737. Интенсивность слабая
				Ca	Обнаружено по линиям 3968 и 3933. Интенсивность слабая	
				Sn	Обнаружено по линии 3009	
Mg	Следы	Не обнаружено				

№ опыта	Состав электролита	Условия электролиза	Условия сплавления	Данные спектрального анализа с электродами из испытуемого металла		
				Обнаружены примеси	Искровой разряд	Источники возбуждения
1	Раствор $\text{AgNO}_3$ , с содержанием металлического серебра 2% и свободной $\text{HNO}_3$ 0,5%	Плотность тока 0,01 а/см <sup>2</sup> . Сила тока 0,5 а. Напряжение 1,30 в	В фарфоровых лодочках, выложенных известью	Си	Следы по линии 3247	Обнаружено по линии 3247. Интенсивность очень слабая
				Са	Обнаружено по линиям 3968 и 3933. Интенсивность очень слабая	
				Mg	Следы по линии 2852	
2	Тот же	Плотность тока 0,02 а/см <sup>2</sup> . Сила тока 1,00 а. Напряжение 2,00 в	Те же	Си	Следы по линии 3247	Обнаружено по линии 3247. Интенсивность слабая
				Са	Обнаружено по линиям 3968 и 3933. Интенсивность очень слабая	
				Mg	Следы по линии 2852	
3	Тот же	Плотность тока 0,03 а/см <sup>2</sup> . Сила тока 1,50 а. Напряжение 3,20 в	Те же	Си	Обнаружено по линии 3247. Интенсивность усиленная	Обнаружен по линиям 3968 и 3933. Интенсивность очень слабая
				Са	Обнаружен по линиям 3968 и 3933. Интенсивность очень слабая	
				Mg	Следы по линии 2852	

Обусловленной наличием плотной диафрагмы разницы в чистоте серебра обнаружено не было.

д) Многократный электролиз серебра и сплавление его на окиси тория

Исходным материалом служило сплавленное в фарфоровых лодочках на извести кристаллическое серебро, полученное после первого электролиза в растворе с содержанием металлического серебра 4% при плотности тока  $0,015 \text{ а/см}^2$ . Полученные корольки, имевшие вид стержней и вес не менее 30—40 г, были использованы в качестве электродов, остальные — для приготовления электролита.

Второй электролиз производился при следующих условиях:

№ опыта	Состав электролита	Условия электролиза
1	Раствор $\text{AgNO}_3$ с содержанием металлического серебра 4% и свободной $\text{HNO}_3$ — 0,5%	Плотность тока $0,02 \text{ а/см}^2$ . Сила тока $0,28 \text{ а}$ . Напряжение $2,3 \text{ в}$ . Концентрация тока $1,0 \text{ а/л}$
2	Тот же	Плотность тока $0,01 \text{ а/см}^2$ . Сила тока $0,14 \text{ а}$ . Напряжение $1,2 \text{ в}$ . Концентрация тока $0,5 \text{ а/л}$

Сплавленное на извести серебро было подвергнуто спектральному исследованию одновременно с образцами исходного серебра. Разницы в чистоте исходного и полученного в результате опыта № 1 серебра обнаружено не было; в отличие от них в образце, полученном в условиях опыта № 2, была замечена более слабая интенсивность линий меди, видимо, обусловленная пониженной плотностью тока.

Для проверки был произведен еще один опыт с другой партией электролитического серебра. Результаты также оказались идентичными и чистота серебра, полученного как после первого, так и второго электролиза, была признана одинаковой. Тем не менее серебро, полученное двукратным электролизом, было подвергнуто еще третьему электролизу. Кристаллы были сплавлены в токе водорода в фарфоровых лодочках, выложенных окисью тория.

В литературе не имеется данных о сплавлении серебра на окиси тория. Известно ее применение для сплавления платины. Так, чистейшая платиновая губка, сплавленная на извести или окиси магния, имеет, соответственно, примесь кальция или магния, тогда как в губке, сплавленной на окиси тория, эти примеси отсутствуют [9]. Поскольку во всех полученных ранее образцах были обнаружены примеси кальция и магния, то этот опыт представлял большой интерес. Однако следует отметить, что применение окиси тория влечет за собой дополнительные операции травления при последующем удалении этой окиси с поверхности корольков, так как она растворяется только в концентрированной серной кислоте.

Условия третьего электролиза и данные спектрального анализа помещены в табл. 8.

При сравнительной оценке двух образцов, полученных после третьего электролиза при различных плотностях тока, замечено меньшее содержание меди в образце, осажденном при меньшей плотности тока, что соответствует результатам предыдущих опытов. Что касается сравнения чистоты данных образцов с серебром, полученным после первого электролиза и сплавленным на извести (табл. 7, 8), то в отношении загрязнения

Таблица 8

№ опыта	Состав электролита	Условия электролиза	Условия сплавления	Данные спектрального анализа с электродами из испытуемого металла		
				Обнаруженные примеси	Источники возбуждения	
					Искровой разряд	Дуговой разряд
1	Раствор $\text{AgNO}_3$ с содержанием металлического серебра 2% и свободной $\text{HNO}_3$ 0,5%	Плотность тока $0,02 \text{ а/см}^2$ . Сила тока $0,26 \text{ а}$ . Напряжение $2,10 \text{ в}$ . Концентрация тока $1,00 \text{ а/а}$	В фарфоровых лодочках, выложенных окисью тория	Сп	Следы по линии 3247	Обнаружено по линии 3247. Интенсивность линий слабая
				Са	Обнаружен по линиям 3968 и 3933. Интенсивность линий очень слабая	Следы по линиям 3968 и 3933
				Мг	Следы по линии 2852	Следы
2	Тот же	Плотность тока $0,01 \text{ а/см}^2$ . Сила тока $0,10 \text{ а}$ . Напряжение $1,04 \text{ в}$ . Концентрация тока $0,5 \text{ а/а}$	Те же	Сп	Следы по линии 3247	Обнаружено по линии 3247. Интенсивность линий очень слабая
				Са	Обнаружен по линиям 3968 и 3933. Интенсивность линий очень слабая	Следы по линиям 3968 и 3933
				Мг	Следы по линии 2852	Следы

медью и магнием их следует признать идентичными, по содержанию же кальция — более чистыми, что следует, безусловно, отнести за счет сплавления на окиси тория.

Таким образом, можно считать, что в условиях произведенных опытов разницы в чистоте серебра, полученного как после первого, так и после многократного электролиза, найдено не было. Обнаруженные примеси меди, кальция и магния, видимо, следует отнести за счет постоянного источника загрязнений. Известно, что достаточно уже самого небольшого количества пыли, всегда содержащейся в воздухе лабораторий и естественно попадающей в пламя искры, чтобы в спектре ее появились линии, сигнализирующие о присутствии кальция и магния. Дальнейшее повышение чистоты металла, по-видимому, может быть достигнуто лишь при наличии специального оборудования, обеспечивающего чистоту воздуха за счет отсутствия пыли и медной арматуры.

#### Приготовление образцовых сплавов для спектрального количественного определения содержания меди в серебре

Для количественной спектральной оценки содержания меди в полученном серебре был изготовлен ряд образцовых сплавов с различным содержанием меди путем последовательного разбавления основного сплава чистым серебром.

Сплавление производилось в графитовых тиглях в индукционной печи высокой частоты. Для отливки служили графитовые изложницы. Из каждого сплава было отлито по 2 электрода. Готовый электрод имел вид стержня круглого сечения диаметром 3 мм и длиной 4—5 см; одна

сторона его представляла собой торцовую поверхность, слегка закругленную по краям, другая — заостренный конец с миллиметровой площадкой. Основной сплав был приготовлен с содержанием меди по весу 0,11%. Для проверки однородности отлитый стержень был разрезан на три части и подвергнут спектральному исследованию при различных комбинациях пары электродов с одной и другой стороны отрезков. Спектрограммы, сфотографированные на одну пластинку, при сличении были признаны идентичными.

Химический анализ основного сплава производился колориметрическим методом, основанным на образовании синего комплексного иона меди с аммиаком  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ . По данным анализа содержание меди в сплаве составляло 0,11%, что соответствовало расчетным данным.

Из основного сплава были изготовлены образцовые сплавы с содержанием меди 0,01%, 0,001% и 0,0001%.

Спектральное исследование полученных образцовых сплавов и количественный анализ чистого серебра производились в оптической лаборатории ВНИИМ. Спектры трех образцовых сплавов, предназначенные для построения градуировочного графика, были получены одновременно со спектром чистого серебра.

Съемка спектрограмм производилась в искровом разряде и в дуге переменного тока между двумя электродами из испытуемого металла. Фотометрирование производили с помощью микрофотометра. Анализ самого чистого образца электролитического серебра, полученного при концентрации электролита 2% металлического серебра при плотности тока 0,01  $\text{a}/\text{cm}^2$ , показал содержание меди 0,00001%.

В основу оценки степени чистоты полученного серебра принимается количество примесей, обнаруженных спектральным анализом, а именно: общее содержание меди, кальция, и магния. Примесь меди найдена равной 0,00001%. Определение количества кальция, содержащегося в серебре, сплавленном на извести, было произведено несколькими исследователями. По Ричардсу и Уэльсу [10] количество кальция составляет меньше, чем 0,0001%, по Бекстеру — 0,00004% [5], по Бекстеру и Лундстеду [6] для серебра, сплавленного в сухом водороде — 0,00017%, а для сплавленного в водороде с влажностью 2 мм вод. ст. — значительно ниже, что также подтвердилось и в настоящей работе. Таким образом можно предположить, что содержание кальция в полученном серебре не превышает 0,00004%. Относительно примеси магния можно сказать, что обнаруженные следы линий находятся на грани спектрального обнаружения. По Мандельштаму [11] чувствительность определения магния находится в тех же пределах, что и для меди, следовательно, можно предположить, что содержание его, во всяком случае, не превышает 0,00001%.

Последняя возможная примесь, не обнаруженная спектральным анализом, — водород, поскольку сплавление чистого серебра производилось в токе водорода. О растворении водорода в серебре в литературе имеются противоречивые данные. Хильд [12] нашел слабую адсорбцию водорода тонкой серебряной пленкой, но Бекер [13] при идентичных условиях не обнаружил никакой адсорбции. Полное исследование было произведено Стаси и Джонсоном [14] при различных давлениях в интервале температур 400 ÷ 900° С. При 800 мм рт. ст. максимальная адсорбция была найдена ими равной 0,043 объема водорода на 1 объем серебра, что приблизительно соответствует 0,00004% (что касается влияния температуры то, Стаси и Джонсон нашли, что ниже 400° С адсорбция чрезвычайно мала). Следовательно, в серебре, сплавленном в токе водорода при атмосферном давлении, максимальное содержание водорода не должно превышать 0,00004%.

Таким образом, полагая содержание меди равным 0,00001%, кальция — 0,00004%, магния — 0,00001%, водорода — 0,00004%, можно считать чистоту полученного серебра равной 99,9999%.



## Выводы

1. Проверка двух способов получения чистого серебра, — химического и электролитического — показала, что электролитический способ позволяет получать более чистое серебро, чем химический. Чистота электролитического серебра может достигать 99,9999%.

2. При электролитическом получении серебра путем электролиза с растворимым анодом основными факторами, влияющими на чистоту, оказались концентрация электролита и плотность тока. Оптимальными условиями для электролиза являются: концентрация электролита — 2% металлического серебра в виде нитрата серебра и 0,5% свободной азотной кислоты. Плотность тока 0,01 а/см<sup>2</sup> и напряжение 1,3 в.

## ЛИТЕРАТУРА

1. T. W. Richards, An. f. anorg. Chemie, Bd. 6, 1894, S. 98.
2. G. P. Baxter и J. H. Wilson, Z. f. allg. anorg. Chemie, Bd. 57, 1908, S. 177.
3. G. P. Baxter, C. J. Moore и A. C. Boyston, J. Amer. Chem. Soc., v. 34, 1912, p. 259.
4. В. М. Пермяков, ЖОХ, т. 8, 1938, стр. 1881.
5. G. P. Baxter, J. Am. Chem. Soc., v. 44, 1922, p. 577.
6. G. P. Baxter и O. W. Lundstedt, J. Am. Chem. Soc., v. 62, 1940, p. 1829.
7. А. К. Колосов, Сборник «Работы ВИМС по электрическим и магнитным эталонам в 1930—1932 гг.», № 127, 1933, стр. 82.
8. А. В. Памфилов и О. С. Федорова, ЖОХ, т. 5, 1935, стр. 155.
9. И. Н. Плаксин, Металлургия благородных металлов, М., Metallurgizdat, 1943, стр. 377.
10. T. W. Richards и R. C. Wells, Z. f. anorg. Chemie, Bd. 47, 1905, S. 134.
11. С. Л. Манделъштам, Введение в спектральный анализ, М. Л., Гостехиздат, 1946, стр. 53, 84, 175, 213.
12. W. Heald, Phys. Rev. v. 24, 1907, p. 269.
13. W. C. Baker, Phys. Rev., v. 25, 1907, p. 422.
14. E. W. R. Steacie и P. M. G. Johnson, Proc. Roy. Soc., v. 117, 1928, p. 663.

## СОДЕРЖАНИЕ

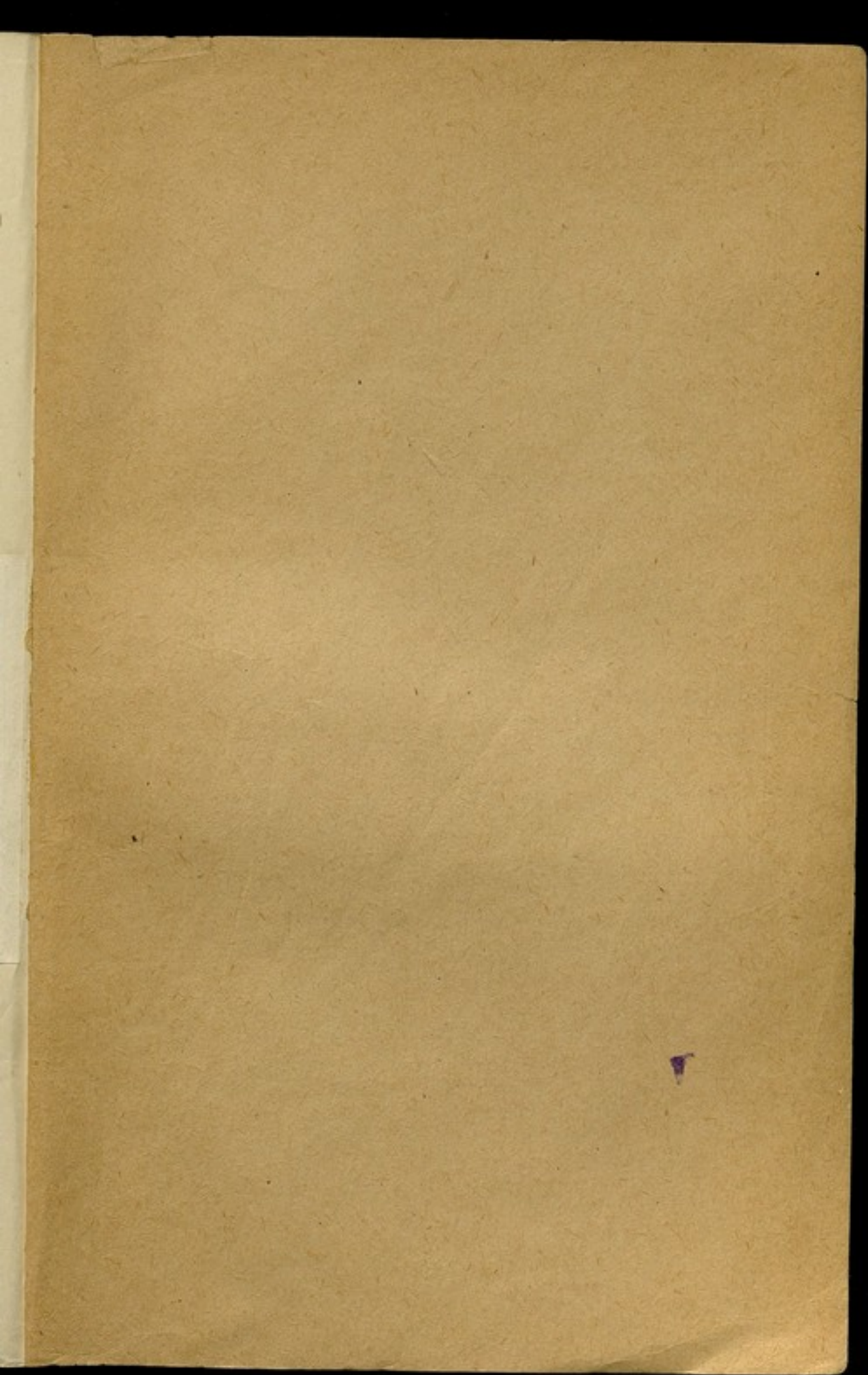
	Стр.
Предисловие . . . . .	3
1. В. С. Усков и Н. С. Ускова, Исследование образцов калориметрической установки для воспроизведения единицы количества теплоты . . . . .	5
2. В. Я. Курбатов и Н. Д. Лебедева, Приближенный метод расчета теплот горения углеводородов с разветвленной цепью . . . . .	17
3. В. Я. Курбатов и Н. Д. Лебедева, Теплоты горения фенольных замещенных метана . . . . .	21
4. Н. Д. Лебедева, К анализу формулы Д. П. Коновалова . . . . .	29
5. В. С. Усков, О теплоте горения органических соединений . . . . .	43
6. Н. П. Грудникова, Абсорбционный количественный анализ соли сернокислого кадмия . . . . .	58
7. Е. П. Глаголева, Исследование гидролиза деполаризатора в насыщенных нормальных элементах . . . . .	61
8. Н. С. Ускова и В. С. Усков, Разработка метода получения чистой меди для метрологических целей . . . . .	67
9. Н. С. Ускова, Разработка метода получения чистого серебра для метрологических целей . . . . .	73

ЗАМЕЧЕННЫЕ ОПЕЧАТКИ

Страница	В каком месте	Напечатано	Должно быть
11	табл. 3, 1-я графа, 9-я строка сверху	$v_0$ , град. 30 сек.	$v_0$ , град/30 сек.
11	табл. 3, 1-я . 10-я . .	$v_n$ , град. 30 сек.	$v_n$ , град/30 сек.
40	табл. 21, 1-я . 4-я . .	Гексан-1	Гексен-1
41	табл. 24, 1-я . 4-я . .	n-Бумилицикло- гексан	n-Бутилицикло- гексан
47	табл. 4, 1-я . 5-я строка снизу	3-Этилпентен	3-Этилпентан
47	табл. 4, 1-я . 4-я . .	3-Этилгестан	3-Этилгексан

## СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
Предисловие . . . . .	3
1. В. С. Усков и Н. С. Ускова, Исследование образцовой калориметрической установки для воспроизведения единицы количества теплоты . . . . .	5
2. В. Я. Курбатов и Н. Д. Лебедева, Приближенный метод расчета теплот горения углеводородов с разветвленной цепью . . . . .	17
3. В. Я. Курбатов и Н. Д. Лебедева, Теплоты горения феиальных замещенных метана . . . . .	21
4. Н. Д. Лебедева, К анализу формулы Д. П. Коновалова . . . . .	29
5. В. С. Усков, О теплоте горения органических соединений . . . . .	43
6. Н. П. Грудникина, Абсорбционный количественный анализ соли сернистого кадмия . . . . .	58
7. Е. П. Глаголева, Исследование гидролиза деполаризатора в насыщенных нормальных элементах . . . . .	61
В. С. Усков и В. С. Ускова, Разработка метода получения чистой	





2 р. 75 к.

^