

А. Ф. КАПУСТИНСКИЙ и С. И. ДРАКИН

ТЕРМОХИМИЯ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Сообщение II

МИКРОКАЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕПЛОТЫ РАСТВОРЕНИЯ НИТРОЗОПЕНТАХЛОРОРУТЕНАТА АММОНИЯ В ВОДЕ

Прошло более ста лет со времени открытия К. К. Клаусом, в Казани, нового химического элемента, названного в честь нашей Родины рутением (Ruthenia).

За это время далеко продвинулось изучение этого элемента и его соединений, в особенности комплексных соединений. Однако до сих пор не было сделано ни одной попытки исследовать как термохимические свойства его комплексных соединений, так и термохимию их растворов. Естественно, что восполнение названного пробела есть одна из задач советской школы химиков.

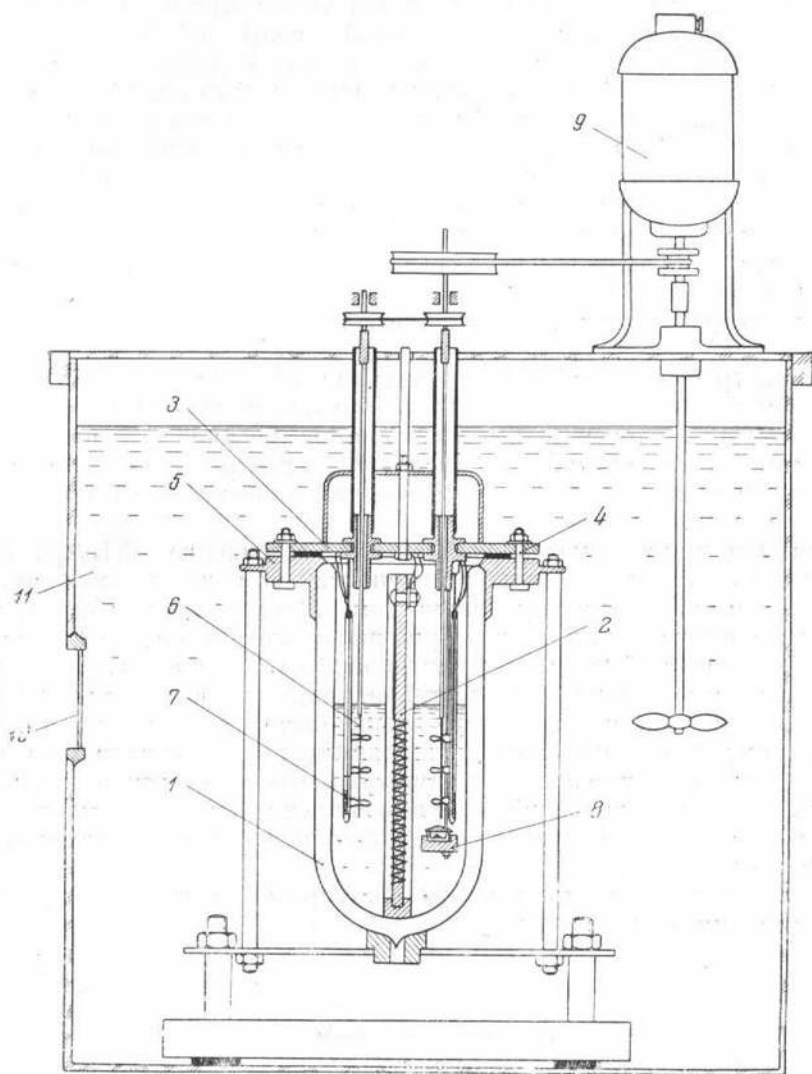
В качестве объекта исследования мы избрали пентахлоронитрозорутенат аммония $(\text{NH}_4)_2[\text{RuCl}_5\text{NO}]$, впервые полученный Клаусом. Определить теплоту образования этой соли затруднительно, зато возможно точно измерить теплоту ее растворения в воде. Известно, что накопление фактических данных по теплотам растворения необходимо и для развития термохимии растворов, что также входит в задачи развиваемого нами направления. К методике измерений в данном случае предъявляются особые требования, вытекающие из трудной доступности и дороговизны объекта.

Необходимо было создать микрокалориметрический метод, допускающий пользование малыми количествами изучаемого вещества (порядка нескольких миллиграммов) и измерения высокой чувствительности и точности (порядка 0,001 кал. и 0,00001°). В литературе не описано калориметров, одновременно удовлетворяющих указанным выше требованиям. Поэтому разработке методической части вопроса было уделено много времени и внимания. Специальное, детальное описание метода будет предметом особого сообщения. В настоящей статье изложение принципиальных основ метода и схема установки приводятся настолько, насколько это необходимо для понимания данного исследования в целом. Заметим, что разработка микрометодов физико-химического исследования имеет большое значение для широкого развития химии платиновых металлов, так как многие из ее объектов трудно доступны и дороги.

Мы исходили из принципов дифференциальной калориметрии, впервые осуществленной в лаборатории Нернста и доведенной до высокого совершенства Ланге и Монгеймом [1]. Для осуществления поставленной

нами цели в конструкцию дифференциального микрокалориметра были внесены существенные усовершенствования, значительно упрощающие работу при сохранении той же тепловой чувствительности и допускающие эксперименты с очень малыми навесками.

Конструкция микрокалориметра схематически изображена на фиг. 1. Калориметрическим сосудом служил непосредственный сосуд Дьюара



Фиг. 1. Устройство микрокалориметра:

1 — сосуд Дьюара, 2 — термоколонка, 3 — крышка, 4 — болты, 5 — фланец, 6 — металка, 7 — нагреватель, 8 — приспособление для растворения соли, 9 — мотор, 10 — окошко, для наблюдения, 11 — водяной термостат

емкостью около 400 мл, с крышкой из текстолита, погруженный в водяной термостат со специально сконструированным терморегулятором, обеспечивающим постоянство температуры $\pm 0,0001^\circ$. Сосуд Дьюара был разделен на две равные половины перегородкой из метилметакрилата, которая служила остовом термоколонки из 750 термопар медь — константан, соединенных

последовательно. Каждая термопара состояла из кусочков проволоки длиной 6 мм и диаметром 0,2 мм, вставленных в отверстия, просверленные в перегородке. Спаи термопар, находившиеся с обеих сторон перегородки, были изолированы от жидкости копальным лаком. В результате нагревания жидкости в одной половине калориметра в термоколонке возникает электродвижущая сила, измеряемая зеркальным гальванометром. Измерение отклонения гальванометра производилось при помощи наблюдения через зрительную трубу миллиметровой шкалы, находившейся на расстоянии 2 м от гальванометра. Как показала калибрация, чувствительность описанной системы составляла 0,002 кал/мм, или $1,6 \cdot 10^{-5}$ °C/мм, при объеме жидкости в каждой половине калориметра 125 см³ (константа Ньютона — около 0,065). Полагая достоверным отсчет до 0,5 мм, мы считаем, что точность измерений тепловых эффектов составляла 0,001 кал.

Описанный микрокалориметр был применен для исследования теплот растворения веществ, доступных лишь в малых количествах, так как для проведения калориметрического опыта в такой установке требуется только 10—30 мг вещества.

Теплота растворения — важная физико-химическая характеристика, поскольку она дает возможность судить об изменении растворимости соли с температурой и в комбинации с другими данными может служить для вычисления ряда термохимических констант. Однако изучение литературы показывает [2], что теплоты растворения соединений рутения до сих пор совершенно не изучались, что объясняется, вероятно, теми затруднениями, с которыми связано как исследование этих веществ, так и получение их в чистом виде.

Для измерения теплоты растворения соединение $(\text{NH}_4)_2[\text{RuCl}_5\text{NO}]$ помещалось внутри калориметра в специальном приспособлении, представляющем собой чашечку, диаметром 12 мм и высотой 4 мм, закрывающуюся стеклянной притертой крышечкой; шлиф смазывался вакуумной смазкой. Чашечка была плотно закреплена на столике, изготовленном из пластмассы, а к крышке была приделана петля с привязанной к ней шелковой ниткой, потянув за которую можно было снять крышку и привести соль в соприкосновение с водой в калориметре. Как показали проверочные опыты, произведенные с веществами, теплоты растворения которых известны, точность измерений при помощи описанной установки составляет около 2%, что удовлетворительно для микрокалориметрических определений.

Результаты измерений теплоты растворения пентахлоронитрозорутената аммония при 25° сведены в табл. 1.

Таблица 1

№ опыта	Навеска $(\text{NH}_4)_2[\text{RuCl}_5\text{NO}]$, мг	$Q_{\text{раств}}$, ккал/моль
1	43	-9,19
2	15	-9,25
3	15	-9,09
4	15	-9,16
5	15	-9,32
6	14	-9,48

Среднее: $Q_{\text{раств}} = -9,25 \pm 0,23$ ккал/моль

Эта теплота растворения относится к образованию раствора, содержащего 1 моль комплексной соли на 150 000 молей воды. Таким образом, в данном калориметре мы получаем практически теплоту растворения при бесконечном разбавлении.

Мы видим, что совпадение полученных величин довольно хорошее, если учесть, что навеска соединения $(\text{NH}_4)_2[\text{RuCl}_5\text{NO}]$ растворяется в воде медленно (около 30 мин.), а поэтому неизбежно имеют место ошибки, связанные с длительностью процесса растворения. Результаты измерений показывают, что пентахлоронитрозорутенеат аммония растворяется с сильным поглощением тепла, следовательно, растворимость этой соли должна резко увеличиваться при повышении температуры.

ВЫВОДЫ

1. Построена установка для микрокалориметрических измерений, дающая возможность исследовать редкие и труднодоступные соединения.

2. При помощи данного микрокалориметра измерена теплота растворения соединения $(\text{NH}_4)_2[\text{RuCl}_5\text{NO}]$ в воде при 25° , оказавшаяся равной $-9,25$ ккал/моль, чем положено начало термохимическому изучению комплексных соединений рутения.

В заключение считаем приятным долгом выразить благодарность проф. д-ру В. И. Горемыкину за предоставление чистого препарата рутениевой соли и за участие в обсуждении результатов работы.

Поступило в редакцию
8 декабря 1951 г.

Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова АН СССР
и
Московский химико-технологический институт
им. Д. И. Менделеева

ЛИТЕРАТУРА

1. E. Lange u. J. Moncheim. Z. phys. Chem., 1930, A. 149, 51.
2. Термические константы неорганических веществ. Составили: Э. В. Брицке, А. Ф. Капустинский, Б. К. Веселовский, Л. М. Шамовский, Л. Г. Ченцова и Б. П. Анвар. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1949.