

ференциальные теплоты адсорбции *n*-алкинов C₆—C₁₀ на графитированной термической саже при малых заполнениях поверхности приведены в таблице, где для сравнения приведены также теплоты адсорбции, определенные по удельным удерживаемым объемам. Из таблицы видно, что полученные разными методами результаты хорошо совпадают и различия составляют в среднем ±1,6% (отн.).

ЛИТЕРАТУРА

1. Пильт А., Ранг С., Эйзен О., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., 21, 30 (1972):
2. Golovnya R., Arsenjev Yu., Chromatographia, 3, 455 (1970).
3. Пильт А., Ранг С., Эйзен О., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., 21, 108 (1972).
4. Eisen O., Kiselev A., Pilt A., Rang S., Shcherbakova K. D., Chromatographia, 4, 448 (1971).
5. Rang S., Eisen O., Kiselev A., Meister A., Shcherbakova K. D., Chromatographia (trükis).

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
22/XI 1971

EESTI NSV TEADUSTE AKADEEMIA TOIMETISED. 21. KÕIDE
KEEMIA * GEOLOGIA. 1972, NR. 3

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ЭСТОНСКОЙ ССР. ТОМ 21
ХИМИЯ * ГЕОЛОГИЯ. 1972, № 3

<https://doi.org/10.3176/chem.geol.1972.3.13>

УДК 536.621 : 541.64

И. ЛАСН, Г. РАЯЛО, К. ЛЭЭС

КАЛОРИМЕТР ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕПЛОВЫХ ЭФФЕКТОВ РЕАКЦИИ ТЕЛОМЕРИЗАЦИИ

J. LASN, G. RAJALO, K. LÄÄTS. KALORIMEETER TELOMERISATSIOONIREAKTSIOONIDE SOOJUSEFЕКТИ MÄÄRAMISEKS

J. LASN, G. RAJALO, K. LÄÄTS. A CALORIMETER FOR ESTIMATING THE HEAT OF TELOMERIZATION

Данные литературы о тепловых эффектах реакций теломеризации недостаточны для технологического расчета и аппаратурного оформления процесса. Определение тепловых эффектов расчетным путем, в частности в случае теломеризации диалкенов с их гидрохлоридами, часто является невозможным из-за сложности состава образуемых в ходе реакции продуктов, трудности проведения их точного химического анализа, изменения продуктов реакции со временем и степенью превращения и т. д. Поэтому основным способом нахождения тепловых эффектов теломеризации является калориметрическое определение последних.

Требования к калориметру

Калориметр для определения тепловых эффектов теломеризации должен соответствовать следующим требованиям:

1. Иметь достаточно большую емкость реактора (~200—300 мл). Из получаемого в реакторе теломеризата удаляется растворитель и опре-

деляется фракционный состав теломера. Поэтому для предотвращения больших ошибок желательно, чтобы количество теломера составляло не менее нескольких граммов.

2. Иметь небольшой подъем температуры во время реакции, чтобы обеспечить проведение реакции при более или менее постоянной температуре.

3. Иметь герметичный и стойкий в агрессивных средах реактор.

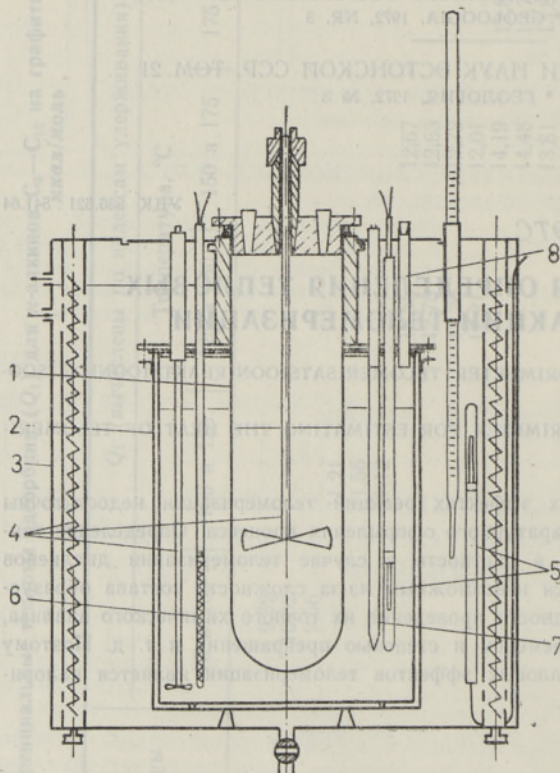
4. Дать возможность проводить реакцию до определенной степени превращения, т. е. калориметр должен дать возможность добавления катализатора и вещества для прекращения реакции.

5. Позволить проводить измерения с точностью в пределах $\pm 2\%$, которая является достаточной для технических расчетов.

Определение теплот теломеризации предусмотрено проводить при 20°C .

Описание калориметра

В нашем распоряжении не было подходящего калориметра, поэтому его надо было сконструировать. В основу (см. рисунок) был взят венгерский адиабатический калориметр OQ-202 для определения теплот сгорания. В новом калориметре утолщенная в воду бомба была заме-



1 — реактор, 2 — калориметрический сосуд, 3 — адиабатическая оболочка, 4 — мешалка, 5 — термометры сопротивления для регулировки температуры адиабатической оболочки, 6 — нагреватель калориметрического сосуда, 7 — термистор, 8 — отверстие для ввода охлаждения.

нена стеклянным реактором, верхняя часть которого проходит через крышку калориметрического сосуда и через адиабатическую оболочку. Реактор закрывался фторопластовой крышкой с четырьмя отверстиями, через которые в реактор были введены: 1) мешалка, вход которой был загерметизирован при помощи конических шлифов из фторопласта, 2) жидкий катализатор при помощи шприца через резиновую пленку, 3) твердое вещество для прекращения теломеризации и 4) термистор или один из спаев дифференциальной термопары.

В калориметрическом сосуде, кроме реактора, находились еще пропеллерная мешалка, платиновый термометр сопротивления для регулирования температуры адиабатической оболочки, нагреватель для калибровки калориметра и регулирования температуры. В крышке калориметрического сосуда находятся отверстия для термистора

и для другого спая дифференциальной термопары. Последнюю можно заменить охладителем для регулирования температуры воды в калориметрическом сосуде. Количество воды в калориметрическом сосуде равнялось двум литрам, благодаря чему подъем температуры калориметрической системы во время опыта не повысится значительно, однако будет вполне достаточным для необходимой точности измерения. Калориметрический сосуд утоплен в водяную адиабатическую оболочку калориметра ОQ-202.

Измерение температуры калориметрической системы

Температура калориметрической системы измерялась при помощи термистора, который был калиброван по лабораторному ртутному термометру с делением шкалы $0,01^\circ$. Сопротивления термистора измерялись в интервале температур $13-35^\circ\text{C}$, в среднем через 3° .

Расчет температуры вели по формуле

$$t = \frac{b}{\lg R - a} - 273,15,$$

где t — температура измеряемой среды,

R — сопротивление термистора,

a и b — переменные, зависящие от температуры термистора.

По данным калибровки термистора при помощи электронной цифровой вычислительной машины была составлена таблица, в которой соответствующие сопротивлениям термистора температуры были даны через каждые 10 ом (примерно через $0,002^\circ$). Сопротивление термистора при 20° равнялось $127\,560\text{ ом}$.

В измерительной системе термистор был подключен к мосту постоянного тока типа Р-329. Напряжение на измерительной диагонали измерялось самопишущим прибором EZ-4. Термометрическая чувствительность системы регулировалась в пределах $0,0009-0,004\text{ град/мм}$ шкалы прибора.

Калибровка калориметра

Калориметр калибровался электрическим током по эффекту Джоуля при помощи вольтметра и амперметра М-502. Время измеряли электросекундомером П-14М, точность отсчета $0,01\text{ сек}$. Источником тока служил стабилизированный выпрямитель ВС-26. Нагреватель с сопротивлением в $5,756\text{ ом}$ был изготовлен из манганиновой проволоки. Перед пуском тока в нагреватель калориметра ток был пропущен через балластное сопротивление, равное по величине сопротивлению нагревателя. Определенное тепловое значение калориметра равнялось 9720 дж/град . Воспроизводительность калибровки калориметра была $0,2\%$ для 5 измерений. Погрешность измерения тепловых эффектов реакций величиной более $5 \cdot 10^3\text{ дж}$ с длительностью главного периода до 20 мин остается в пределах $\pm 1\%$.

Итоги

На базе венгерского адиабатического калориметра ОQ-202 сконструирован калориметр для определения теплот реакции теломеризации диалкенов с их гидрохлоридами при температурах от 15 до 35° . Количе-

ство реагирующих веществ в калориметре составляло 200—300 мл. Термометрическая чувствительность установки равнялась 0,0009—0,004 град/мм шкалы прибора, тепловое значение — 9720 дж/град. Погрешность измерения в случае тепловых эффектов реакции выше $5 \cdot 10^3$ дж остается в пределах $\pm 1\%$.

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
30/XII 1971

EESTI NSV TEADUSTE AKADEEMIA TOIMETISED. 21. KÕIDE
KEEMIA * GEOLOOGIA. 1972. NR. 3

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ЭСТОНСКОЙ ССР. ТОМ 21
ХИМИЯ * ГЕОЛОГИЯ. 1972. № 3

УДК 551.732.2 (474.2)

Э. КАЛА

О ВОЗРАСТЕ ТИСКРЕСКИХ СЛОЕВ ПО МАТЕРИАЛАМ ОСТРОВА ХИЙУМАА

E. KALA. TISKRE KIHTIDE VANUSEST HIUMAA MATERJALIDE ALUSEL

E. KALA. ON THE AGE OF THE TISKRE BEDS IN THE ISLE OF HIUMAA

При геологическом картировании территории о. Хийумаа автором по четырем буровым скважинам были детально изучены нижнекембрийские отложения, представляющие здесь особый интерес для определения возраста тискреских слоев и установления на территории Эстонии вышележащих курземских слоев, которые относятся также к нижнему кембрию.

Во всех изученных разрезах (рис. 1) четко выделяются люкатиские слои, представленные серовато-зелеными алевритовыми глинами, содержащими тонкие прослойки и линзы мелкозернистого алевролита (рис. 2). В них найдены многочисленны *Volborthella tenuis* Schm. и песчаные фораминиферы. Кроме того, в скв. Калана встречены единичная находка *Paterina* sp. и ходы *Monocraterion*. Мощность люкатиских слоев в изученных скважинах небольшая — 2,3—6,2 м; к западу она уменьшается.



Рис. 1. Схема расположения изученных скважин и распределения мощностей отложений.

1 — изопакты тискреских слоев; 2 — изопакты курземских слоев; 3 — буровые скважины.