

П. К. Рудько, В. Н. Яглов, Г. И. Новиков

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НЕКОТОРЫХ ФОСФАТОВ КАЛИЯ

Цель настоящей работы — изучение термодинамических свойств дигидроортофосфата калия, а также продуктов его дегидратации с помощью калориметрического и тензиметрического методов исследования.

В литературе [1—4] имеется ряд схем термической дегидратации дигидроортофосфата калия. Обилие предложенных схем вызвано, очевидно, трудностью установления равновесия в изучаемых системах.

Термодинамические характеристики процессов дегидратации дигидрофосфата калия, рассчитанные нами по данным [3], и термодинамические характеристики кислых и средних фосфатов калия, которые имеются в литературе [5—7] и получены методами сравнительного расчета, значительно различаются между собой.

Дигидроортофосфат калия был получен и проанализирован по методике [8]. Для исследования также использовались:

$$\text{KOH} \cdot 53,2 \text{H}_2\text{O} \quad \Delta H_{f,298}^0 = 114,3, \quad [9, 10]$$

$$\text{H}_2\text{O} \quad \Delta H_{f,298}^0 = 68,3. \quad [11]$$

Теплота образования  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  определялась в специальном калориметре с изотремической оболочкой [12]. Для нахождения теплового значения  $W$  калориметра калибровка его проводилась дважды — до и после опыта. В расчетах использовалась средняя величина теплового значения  $W$ . Погрешность в измерении электрической энергии не превышала 0,1%.

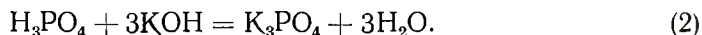
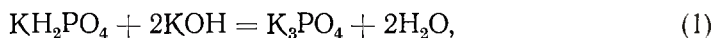
Калориметр был проверен по теплоте растворения  $\text{KCl}$  (табл. 1). Полученная величина хорошо согласуется с данными [13].

Таблица 1

Энтальпия растворения  $\text{KCl}$  в воде при 25°C.  
Объем воды — 175 мл

Навеска $\text{KCl}$ , г	$W$ , кал/ом	$\Delta R$ , ом	$\Delta H_{m,1}$ ккал/моль
3,4873	0,2320	847,8	4,20

При калориметрическом методе исследования были выбраны реакции:



Ввиду того что данные по теплотам образования ортофосфорной кислоты в литературе весьма разноречивы [14, 15], нами было проведено дополнительное исследование по определению теплового эффекта реакции

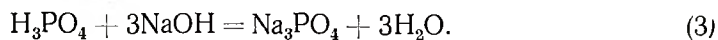


Таблица 2

Экспериментальные данные взаимодействия  $\text{H}_3\text{PO}_4$  с  $\text{NaOH}$  при  $25^\circ\text{C}$ . Объем раствора  $\text{NaOH}$  — 175 мл

Навеска $\text{H}_3\text{PO}_4$ , г	$W$ , кал/ом	$\Delta R$ , ом	Теплота реакции, ккал/моль
0,2180	0,2473	490,2	41,7
0,3424	0,2423	505,1	41,7
0,3270	0,2435	494,3	40,3
0,3162	0,2428	482,1	40,5
0,3004	0,2465	465,8	41,7
0,3969	0,2243	602,4	40,5
		Среднее	$41,0 \pm 0,7$

Результаты приведены в табл. 2.

Полученные результаты хорошо согласуются с данными [15], поэтому нами в расчетах использовалась величина

$$\Delta H_{1,298}^0 \text{H}_3\text{PO}_4 0,628 = -305,9 \text{ ккал/моль}.$$

Результаты опытов по термохимическому изучению реакций (1) и (2) приведены соответственно в табл. 3 и 4.

Таблица 3

Экспериментальные данные взаимодействия  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  с  $\text{KOH}$  при  $25^\circ\text{C}$ . Объем раствора  $\text{KOH}$  — 175 мл

Навеска $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , г	$W$ , кал/ом	$\Delta R$ , ом	Теплота реакции, ккал/моль
0,6731	0,2232	379,3	18,5
0,5424	0,2202	310,3	18,6
0,6474	0,2216	363,6	18,3
0,7029	0,2205	399,5	18,5
0,6960	0,2245	386,0	18,4
		Среднее	$18,4 \pm 0,17$

Таблица 4

Экспериментальные данные взаимодействия  $\text{H}_3\text{PO}_4$  с  $\text{KOH}$  при  $25^\circ\text{C}$ . Объем раствора  $\text{KOH}$  — 175 мл

Навеска $\text{H}_3\text{PO}_4$ , г	$W$ , кал/ом	$\Delta R$ , ом	Теплота реакции, ккал/моль
0,3816	0,2222	625,7	39,8
0,5390	0,2310	849,5	39,8
0,4003	0,2227	652,6	39,7
0,2990	0,2182	558,4	39,8
0,3106	0,2179	520,6	39,9
		Среднее	$39,8 \pm 0,07$

Погрешность рассчитана с учетом числа измерений каждой величины с использованием доверительного интервала 0,95.

По уравнениям (1) и (2) и результатам опытов найдена теплота образования

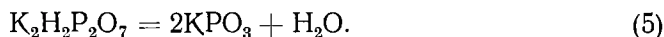
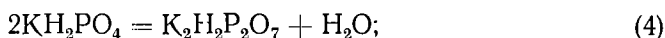
$$\Delta H_{7,298}^0 \text{KN}_2\text{PO}_4 = -373,3 \pm 0,24 \text{ ккал/моль.}$$

Одновременно проведено исследование процесса дегидратации  $\text{KN}_2\text{PO}_4$  в статических равновесных условиях с помощью мембранного кварцевого нуль-манометра [16].

Для предотвращения взаимодействия соли и продуктов ее дегидратации с кварцевым стеклом в мембранную камеру впаивался платиновый тигель, в который и помещалась навеска соли.

Установлено, что процесс дегидратации идет в две ступени. На первой и второй ступени выделилось соответственно по 0,5 моля  $\text{H}_2\text{O}$  в расчете на моль  $\text{KN}_2\text{PO}_4$ .

Процесс дегидратации на основании этого можно описать следующими уравнениями:



На основании полученной зависимости давления насыщенного пара воды над  $\text{KN}_2\text{PO}_4$  от температуры рассчитаны термодинамические функции для каждой ступени в расчете на 1 моль:

$$\Delta H_{\text{I},298}^0 = 17,0 \pm 0,7 \text{ (первая ступень);}$$

$$\Delta H_{\text{II},298}^0 = 21,4 \pm 0,7 \text{ (вторая ступень).}$$

На основании полученных данных определены теплоты образования продуктов дегидратации дигидроортофосфата калия по уравнениям (4) и (5).

Результаты приведены в табл. 5.

Таблица 5

Энтальпии образования некоторых фосфатов калия

Соединения	$-\Delta H_{298}^0$			
	наши данные	по [6]	по [5]	по [7]
$\text{KN}_2\text{PO}_4$	$373,3 \pm 0,24$	373,36	374,8	378,0
$\text{K}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$	$671,6 \pm 0,94$	671,8	675,0	675,56
$\text{KPO}_3$	$296,7 \pm 1,6$	293,75	294,4	296,64

#### Л и т е р а т у р а

- [1] D. Balarew. Z. anorg. allgem. Chem., 278, 122 (1955). [2] E. Thilo, L. Kolditz. Z. anorg., allgem. Chem., 188, 125 (1921). [3] S. I. Kiehl, G. H. Wallace. J. Am. Chem. Soc., 49, 375 (1927). [4] R. K. Osterheld, L. F. Andrieth. J. Phys. Chem., 56, 38 (1952). [5] А. Ф. Капустинский, А. Л. Шидловский, Ю. С. Шидловская. Изв. АН СССР, отд. хим. наук, 385 (1958). [6] Б. С. Козан, ЖФХ, 45, 723 (1971). [7] Б. М. Беглов. Докл. АН УзССР, 12 (1969). [8] E. Thilo, G. Grunze, Z. anorg. allgem. Chem., 281, 262 (1955). [9] JANAF. Thermochemical Tables, Second addendum Midland (1967). [10] Справочник химика, 3, 690. Л., 1965. [11] М. Х. Карапетьянц, М. Л. Карапетьянц. Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ. М. 1968. [12] В. П. Глыбин, Р. Б. Добротин, Г. В. Акулова. ЖНХ, 16, 2640 (1971). [13] К. П. Мищенко, Г. М. Полторацкий. Вопросы термодинамики и строения водных и неводных растворов электролитов. Л., 1968. [14] Термические константы веществ. Изд. 2-е, под ред. В. П. Глушко. М., 1968. [15] R. I. Irwing, H. Mekerrell. Trans. Farad. Soc., 63, 2913 (1967). [16] Г. И. Новиков, Р. В. Суворов. Зав. лаб., 25 (1959).