

УДК 536.7+541.11/12

П. К. РУДЬКО, В. Н. ЯГЛОВ, Г. И. НОВИКОВ

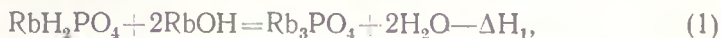
КАЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ДИГИДРООРТОФОСФАТА РУБИДИЯ

В ранее проведенном тензиметрическом исследовании [1] нами было установлено, что процесс дегидратации дигидроортофосфата рубидия протекает в две стадии, а при 110—120°C претерпевает полиморфный переход.

Для калориметрического исследования дигидроортофосфат рубидия был получен по методике [2] и высушен под вакуумом при 65°C.

В работе использовался раствор гидроокиси рубидия $\text{RbOH} \cdot 147,2 \text{H}_2\text{O}$. Теплота образования его, равная $-475,5 \pm 0,8 \text{ кдж/моль}$, рассчитана из теплот образования ионов при бесконечном разведении [3] и теплот разведения [4, 5]. Для исследования также были использованы теплоты образования фосфорной кислоты $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 0,628 \text{H}_2\text{O}$, $\Delta H_{f,298}^0 = -1279,9 \text{ кдж/моль}$ [6] и воды $\Delta H_{f,298}^0 = -285 \text{ кдж/моль}$ [7].

Для расчета теплоты образования дигидрофосфата рубидия были выбраны следующие термохимические уравнения:



Определение тепловых эффектов ΔH_1 и ΔH_2 проводилось в калориметре с изотермической оболочкой [6]. Для нахождения постоянной калориметра W калибровка проводилась дважды — до и после опыта. В расчетах использовалась средняя величина. Результаты опытов приведены в таблице. Погрешность рассчитана с учетом числа измерений с доверительным интервалом 0,95.

На основании полученных результатов из уравнений (1) и (2) находим значение искомой величины

$$\Delta H_{f,298}^0 \text{RbH}_2\text{PO}_4 = -1570,3 \pm 3,3 \text{ кдж/моль.}$$

Используя теплоты дегидратации дигидроортофосфата рубидия [1], определены значения теплот образования кислот пирофосфата и метафосфата рубидия:

$$\Delta H_{f,298}^0 \text{Rb}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7 = -2823,4 \pm 6,6 \text{ кдж/моль,}$$

$$\Delta H_{f,298}^0 \text{RbPO}_3 = -1246,0 \pm 6,6 \text{ кдж/моль.}$$

Известные из литературы [8] теплоты образования изученных нами соединений, полученные расчетным путем, соответственно равны:

$$\Delta H_{f,298}^0 \text{RbH}_2\text{PO}_4 = -1585,7 \text{ кдж/моль,}$$

$$\Delta H_{f,298}^{\circ} \text{Rb}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7 = -2836,7 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta H_{f,298}^{\circ} \text{RbPO}_3 = -1246,8 \text{ кДж/моль}.$$

Нами произведено также calorиметрическое определение теплоты полиморфного перехода дигидроортофосфата рубидия. Для этой цели в опытах использовался дигидроортофосфат рубидия, высушенный при 135 °С под вакуумом (см. таблицу). Теплота полиморфного перехода, вы-

Данные calorиметрических экспериментов
(объем раствора RbOH—175 мл)

Навеска, г	W, дж/ом	ΔR, ом	—ΔH, кДж/моль
<i>Фосфорная кислота+гидроокись рубидия</i>			
0,2063	0,2941	1146,7	178,78
0,2838	0,2818	1705,2	180,33
0,3471	0,2803	2023,6	178,61
0,2823	0,2811	1648,0	179,36
0,4218	0,2818	2441,7	178,07
Среднее			179,00 ± 1,0
<i>Дигидроортофосфат рубидия (высушенный в вакууме при 65 °С)+гидроокись рубидия</i>			
0,6370	0,2814	975,8	78,70
0,7240	0,2823	1092,0	77,69
0,4993	0,2718	793,9	78,87
Среднее			78,4 ± 1,5
<i>Дигидроортофосфат рубидия (высушенный в вакууме при 135 °С)+гидроокись рубидия</i>			
0,3982	0,2810	646	83,17
0,3395	0,2835	532,7	81,16
Среднее			82,17

численная из разности тепловых эффектов реакций взаимодействия дигидроортофосфата рубидия, высушенного под вакуумом при 135 и 65 °С, с гидроокисью рубидия, равна 3,8 кДж/моль.

Литература

1. Яглов В. Н., Рудько П. К., Новиков Г. И. Вестн АН БССР, сер. хим. наук, № 2, 1972.
2. Степин Б. Д., Амелина М. Д., Быкова И. Н., Шварц Н. М., Гольраха А. И., Факеев А. А. Сб. «Редкие щелочные металлы». Пермь, 1969.
3. Мищенко К. П., Полторацкий Г. М. Вопросы термодинамики и строения водных и неводных растворов электролитов. Л., 1968.
4. Наумов Г. Б., Рыженко В. Н., Хадаковский И. Л. Справочник термодинамических величин. М., 1971.
5. Справочник химика, 3. Л., 1965, стр. 615.
6. Рудько П. К., Яглов В. Н., Новиков Г. И. ЖФХ, 46, 535, 1972.
7. Карапетьянц М. Х., Карапетьянц М. Л. Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ. М., 1968.
8. Беглов Б. М., Набиева М. М. Узб. хим. журнал, № 3, 15, 1971.

Белорусский технологический институт
им. С. М. Кирова

Поступило в редакцию
2.1X 1972