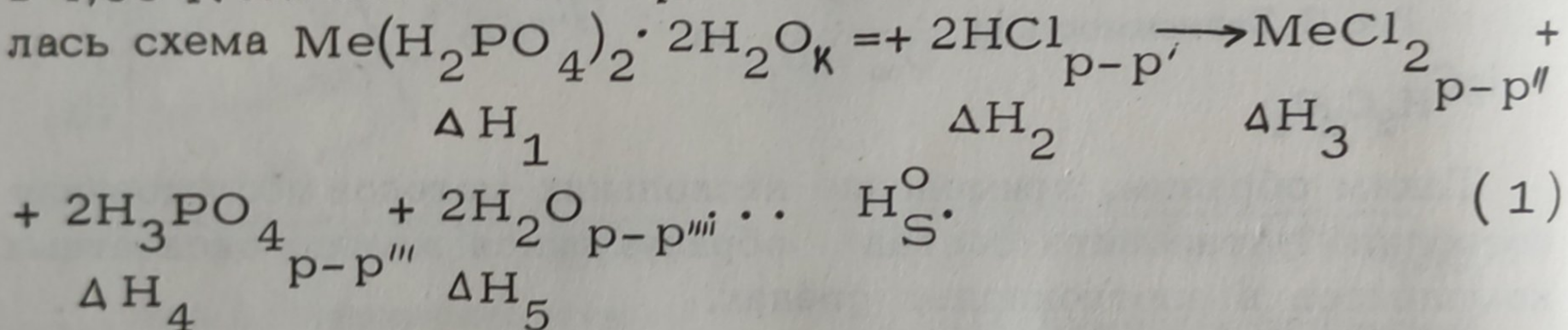


КАЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ  
ДИГИДРОФОСФАТОВ НЕКОТОРЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

В настоящей работе приведены результаты термохимического изучения следующих дигидрофосфатов:  $\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cd}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , синтезированных по методикам, описанным в [1-3]. Теплоты их образования определены путем измерения тепловых эффектов растворения, выполненных на калориметрической установке [4].

Основной калориметрической реакцией являлась реакция растворения однозамещенных ортофосфатов марганца, цинка и кадмия в 4,03 N соляной кислоте при 25°C. Для вычисления использовалась схема  $\text{Me}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_{\text{к}} + 2\text{HCl}_{\text{p-p'}}$   $\xrightarrow{\Delta\text{H}_1}$   $\text{MeCl}_2_{\text{p-p''}} +$



Согласно закону Гесса,

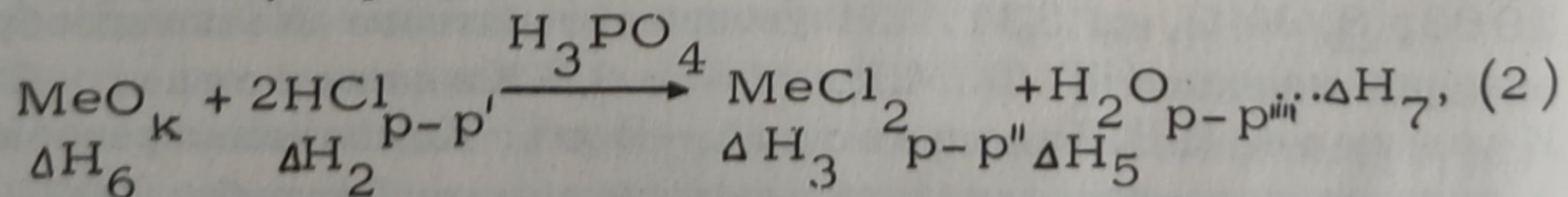
$$\Delta\text{H}_\text{S}^\circ = \Delta\text{H}_3 + 2\Delta\text{H}_4 + 2\Delta\text{H}_5 - 2\Delta\text{H}_2 - \Delta\text{H}_1,$$

откуда

$$\Delta\text{H}_1 = \Delta\text{H}_3 + 2\Delta\text{H}_4 + 2\Delta\text{H}_5 - 2\Delta\text{H}_2 - \Delta\text{H}_\text{S}^\circ.$$

Экспериментально определенные значения  $\Delta\text{H}_\text{S}^\circ$  приведены в табл. 1.

Значения  $\Delta\text{H}_3$  были установлены дополнительным изучением реакции растворения соответствующих оксидов в растворе соляной кислоты, к которой добавлялись стехиометрические количества веществ, образующихся по уравнению (1):



тогда

$$\Delta\text{H}_7 = \Delta\text{H}_3 + \Delta\text{H}_5 - 2\Delta\text{H}_2 - \Delta\text{H}_6,$$

откуда

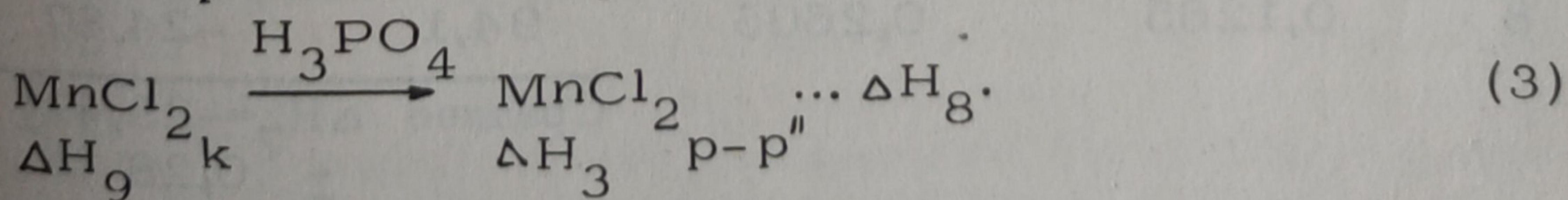
$$\Delta\text{H}_3 = \Delta\text{H}_7 - \Delta\text{H}_5 + 2\Delta\text{H}_2 + \Delta\text{H}_6.$$

Таблица 1. Экспериментальные данные по растворению дигидрофосфатов в 4,03 N растворе HCl при 25°C (V = 150 мл)

Номер опыта	Навеска, г	W, кал·мм <sup>-1</sup>	ΔR, мм	ΔH <sub>S</sub> <sup>0</sup> , ккал·моль <sup>-1</sup>
<b>Mn(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O</b>				
1	0,2314	0,1029	44,2	5,60
2	0,2457	0,1033	48,0	5,75
3	0,29725	0,1022	58,9	5,77
Среднее ΔH <sub>S</sub> <sup>0</sup> = 5,71 ± 0,17				
<b>Zn(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O</b>				
1	0,1877	0,5353	8,1	6,82
2	0,3369	0,5421	14,0	6,65
3	0,4806	0,5406	20,0	6,66
4	0,3004	0,5420	12,5	6,66
Среднее ΔH <sub>S</sub> <sup>0</sup> = 6,70 ± 0,11				
<b>Cd(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O</b>				
1	0,2887	0,1009	37,2	4,45
2	0,1396	0,1017	18,0	4,49
3	0,1406	0,1015	18,1	4,48
4	0,1512	0,1027	19,9	4,62
Среднее ΔH <sub>S</sub> <sup>0</sup> = 4,51 ± 0,10				

Соответствующие значения ΔH<sub>7</sub> приведены в табл. 2.

Теплота растворения ΔH<sub>8</sub> безводного хлорида марганца в 4,03N растворе HCl найдена с использованием вспомогательной термохимической реакции:



Так как по уравнению (3)  $\Delta H_3 = \Delta H_8 + \Delta H_9$ , то величина  $\Delta H_3$  определялась с использованием значения  $\Delta H_9 = \Delta H_f^\circ [\text{MnCl}_2]_{\text{к}} = -115,0 \pm 0,1$  ккал·моль<sup>-1</sup> [5]. Экспериментально определенное значение  $\Delta H_8 = -12,71 \pm 0,28$  ккал·моль<sup>-1</sup> (проведено 5 измерений).

Теплота образования раствора соляной кислоты  $\Delta H_2 = \Delta H_f^\circ \{ \text{HCl}_{\text{р-р}'} \} = -33,81$  ккал·моль<sup>-1</sup> взята из [5]. С использованием значения теплот растворения  $\text{H}_2\text{O}$  ( $\Delta H_{10}$ ),  $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$  ( $\Delta H_{11}$ ) в этом растворителе в присутствии образующихся по уравнению (1) веществ (в ккал·моль<sup>-1</sup>):

$$\Delta H_{10} = -0,07 \pm 0,01;$$

$$\Delta H_{11} = -1,71 \pm 0,05;$$

определены  $\Delta H_4$  и  $\Delta H_5$ .

Таблица 2. Экспериментальные данные по растворению оксидов в 4,03 N растворе HCl при 25°C (V=150мл)

Номер опыта	Навеска, г	W, ккал·мм <sup>-1</sup>	$\Delta R$ , мм	$\Delta H_7$ , ккал·моль <sup>-1</sup>
ZnO				
1	0,0989	0,2597	74,9	-16,01
2	0,1010	0,2585	77,6	-16,16
3	0,0952	0,2604	71,5	-15,92
4	0,0981	0,2593	73,6	-15,83
5	0,1015	0,2548	77,9	-15,91
				Среднее $\Delta H_7 = -15,97 \pm 0,14$
CdO				
1	0,1144	0,2690	84,9	-25,63
2	0,1084	0,2686	80,5	-25,61
3	0,1312	0,2634	98,0	-25,26
4	0,1334	0,2626	101,9	-25,76
5	0,1005	0,2546	79,4	-25,83
6	0,0907	0,2590	68,5	-25,12
7	0,0912	0,2597	68,8	-25,16
8	0,1265	0,2605	94,1	-24,87
				Среднее $\Delta H_7 = -25,41 \pm 0,28$

Для расчетов также использованы следующие литературные данные [5] по молярным теплотам образования ( $\Delta H_f^\circ$ ):

$$\Delta H_f^\circ [\text{ZnO}_K] = - 83,80 \pm 0,06;$$

$$\Delta H_f^\circ [\text{CdO}_K] = - 61,9 \pm 0,3.$$

Итак, с учетом всех указанных величин теплота образования дигидрата дигидрофосфата марганца  $\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

$$\Delta H_f^\circ_{298} = - 815,2 \pm 0,6 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Соответственно для  $\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Cd}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (в ккал  $\cdot$  моль $^{-1}$ ):

$$\Delta H_f^\circ_{298} = - 787,5 \pm 0,5;$$

и

$$\Delta H_f^\circ_{298} = - 772,9 \pm 0,6.$$

#### Л и т е р а т у р а

1. Averbuch-Pouchot M.T., Durif A. Donnees cristallographiques sur  $\text{Cd}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{Cd}(\text{H}_2\text{AsO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . - Bull. Soc. franc. miner, et cristallogr., 1972, (1973), 95, № 4, p. 511.
2. Голощанов М.В. Об изотерме 25 $^\circ$  в системе  $\text{MnO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$ . - ЖНХ, 1956, 1, № 11, с. 2633.
3. Некоторые физико-химические характеристики ортофосфатов цинка / В.А.Коварский, Т.М.Козина, Р.Г.Лепилина, Е.А.Фомина. - Тр. Ленинградск. научн.-исслед. и проект. ин-та основн. хим. пром., 1971, № 4, с. 101.
4. Определение стандартных теплот образования фосфатов скандия / А.И.Волков, В.Н.Яглов, В.П.Глыбин, Л.А.Маринова. - В сб.: Химия и химическая технология. Минск, 1975, вып. 9, с. 35.
5. Термические константы веществ. Справочник / Под ред. В.П.Глушко. - М., 1968, 1972, 1974, вып. 3, 6/1/, 7/1/.