

А.Л.КУЗЬМЕНКО, доц., Г.Д.ПОЛЕШКО, мл.науч.сотр.,
Л.Т.ТОМАШЕВА, инж. (БТИ)

ТЕПЛОТЫ РАСТВОРЕНИЯ ИОДИДА КАЛИЯ В ВОДЕ И В РАСТВОРЕ ФОНОВОГО ЭЛЕКТРОЛИТА KIO_3

Организация промышленного получения иодатов щелочных металлов на современном уровне требует знания физико-химических свойств системы KIO_3-KI-H_2O и зависимостей этих свойств от состава. Данные по теплоте растворения иодида калия в растворе с постоянной концентрацией фонового электролита иодата калия в литературе отсутствуют.

Измерения интегральных теплот растворения ΔH_m и разведения $\Delta H_{m_1}^{m_2}$ иодида калия в воде и в 0,0934 m растворе иодата калия проводились на калориметре с изотермической оболочкой при 298 К, который представляет собой автоматизированную модификацию, описанную в работе [1].

Ячейка калориметра объемом 130 мл изготовлена из титана. Перемешивание жидкости осуществлялось пропеллерной магнитной мешалкой. В качестве термометра сопротивления использовался терморезистор ММТ-9 сопротивлением 3,6 кОм при 298 К. Термометрическая чувствительность установки составила 10^{-4} К, калориметрическая чувствительность — 10^{-2} кал. Установка калибровалась по теплоте растворения хлорида калия, средняя интегральная теплота растворения до моляльности 0,05 m из 10 опытов составила 4180 ± 20 кал. Соли квалификации х.ч. перекристаллизовывались из бидистиллята (содержание основного вещества 99,9%); они же использовались для приготовления растворов.

Результаты измерения представлены в табл. 1 в виде средних значений из 3–4 измерений; средняя квадратичная ошибка определения не превышала 1%.

Табл. 1. Интегральные теплоты растворения иодида калия в воде и в 0,0934 m растворе иодата и относительные парциальные моляльные энтальпии воды L_1

Растворитель					
H_2O			$0,0934 m KIO_3$		
m	ΔH_m , кал/моль	\bar{L}_1 , кал	m	ΔH_m , кал/моль	L_1 , кал
0,05	5020 ± 40	—	0,050	4840 ± 40	—
3,00	4220 ± 35	35	3,00	4080 ± 40	40
4,00	4010 ± 35	53	4,00	3860 ± 35	58
5,00	3860 ± 30	68	5,00	3670 ± 20	69
5,50	3760 ± 30	73	6,00	3520 ± 20	68
6,00	3720 ± 32	76	7,00	3460 ± 20	49
7,00	3610 ± 35	73	—	—	—

Растворение иодида калия в воде и в растворе иодата эндотермично, увеличение концентрации раствора приводит к уменьшению эндотермичности. Кривые $\Delta H_m = f(m)$ описываются следующими уравнениями:

$$KI \text{ в воде } \Delta H_m = 5020 - 318,7m + 16,8m^2;$$

$$KI \text{ в } 0,0934mKIO_3;$$

в области $m = 3 - 7$ $\Delta H_m = 4080 - 250(m - 3) + 24,3(m - 3)^2$. Среднее относительное отклонение от аппроксимирующей кривой 0,5%.

Данные по теплоте растворения иодида калия в воде хорошо согласуются с результатами [2] во всей области концентрации. Проведен расчет относительных парциальных моляльных энтальпий воды по известной методике [3]:

$$\bar{L}_1 = \frac{M_1 \cdot m^2}{1000} \left(\frac{\partial \Delta H_m^0}{\partial m} \right) T, P, n,$$

где M_1 — молекулярная масса воды; m — моляльность раствора; ΔH_0 — первая интегральная теплота растворения электролита, найденная экстраполяцией, $\Delta H_m^0 = \Delta H_0 - \Delta H_m$. Средняя относительная погрешность величины L_1 составляет 10%.

Известно [4], что водные растворы иодатов щелочных металлов могут быть описаны на основе льдоподобной модели структуры жидкой воды, и группа IO_3^- без больших стерических искажений размещается в тетраэдрических конфигурациях структуры воды, занимая один узел и две полости; иодат-ион относится к слабогидратированным ионам [5].

Значения \bar{L}_1 положительны, что свидетельствует об образовании в обоих случаях систем, менее упорядоченных по сравнению с чистой водой.

ЛИТЕРАТУРА

1. Калориметрическое определение стандартной энтальпии образования иодата цезия/ О.Н.Пупликова, В.П.Глыбин, Г.Д.Полешко, Г.И.Новиков. — ЖНХ, 1978, 23, 12, с.3378.
2. Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties. Circ NBS, 500. — Washington, 1952.
3. Новоселов Н.П., Рябченко О.Я. Исследование термодинамических свойств водных растворов иодидов калия и цезия при 50° . — ЖНХ, 10, с. 2347.
4. Лепешков Н.Н., Виноградов Е.Е., Тарасова Г.И. О структурировании водных растворов иодатов щелочных металлов и некоторых структурных особенностях высаливания. — ЖНХ, 1976, 21, № 5, с. 1353.
5. Термохимия водных растворов. Водные растворы иодата калия при 25 и 50° /Л.П.Масальская, Е.И.Ахумов, К.П.Мищенко, Г.М.Полторацкий. — ЖОХ, 1971, 61, № 12, с.2585.