

сравнению с $[\text{Fe}(\text{dipy})_3]^{2+}$, сопряженный характер гетероциклов для phen и вместе с тем повышение тенденции к образованию $\pi[\text{Fe} \rightarrow \text{phen}(\text{dipy})]$ -связей, а также копланарность структуры координированного 2,2'-дипиридила являются, по-видимому, основными причинами этих проявлений во внешнесферном комплексообразовании.

Следует отметить, что характер взаимодействия комплексов с растворителем и гидрофобные свойства phen и dipy играют также определенную роль.

Литература

1. А. А. Анашкина, Ю. И. Рутовский, В. Е. Миронов. *Ж. неорган. химии*, **17**, 2314 (1972).
2. L. Johansson. *Chem. Scripta*, **10**, 72 (1976).
3. Ф. Россотти, Х. Россотти. *Определение констант устойчивости*. М., «Мир», 1965.
4. В. П. Васильев. *Ж. неорган. химии*, **7**, 1788 (1962).

Ленинградский технологический институт им. Ленсовета

Поступила в редакцию
20 декабря 1977 г.

УДК 536.722+549.74+546.831

**О. Н. ПУПЛИКОВА, В. П. ГЛЫБИН, Г. Д. ПОЛЕЩКО,
Г. И. НОВИКОВ**

КАЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТАНДАРТНОЙ ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ ИОДАТА ЦЕЗИЯ

Проведено калориметрическое определение энтальпии образования иодата цезия на основе термохимического цикла, состоящего из трех реакций. Рассчитана стандартная энтальпия образования иодата цезия, равна $-125,39 \pm 0,47$ ккал/моль*.

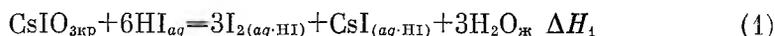
Настоящая работа предпринята с целью получения дополнительных экспериментальных данных по термохимии иодата цезия.

Ранее [1] для определения энтальпии образования иодата цезия была измерена его теплота растворения в 2*N* растворе соляной кислоты. Однако при расчете стандартной энтальпии образования иодата цезия авторами не было учтено влияние ионной силы (2*N* HCl) на энтальпию растворения образующейся иодноватой кислоты.

Метод растворения иодата цезия в воде использован в работе [2]. Полученная в этой работе величина стандартной энтальпии образования иодата цезия, равная $-123,9 \pm 0,3$ ккал/моль, отличается примерно на 2,2 ккал/моль от стандартной энтальпии образования иодата цезия ($-125,8 \pm 0,5$ ккал/моль), найденной в [1].

Нами для определения стандартной энтальпии образования иодата цезия использован термохимический цикл, основанный на следующих трех реакциях:

основная калориметрическая реакция

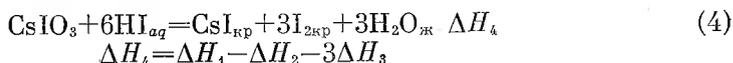


дополнительная реакция



* В данной статье принято: 1 кал = 4,184 дж.

Путем комбинирования уравнений реакций (1)–(3) получено уравнение гипотетического процесса (4), из которого, зная энтальпии процессов (1)–(3), можно легко рассчитать энтальпию образования иодата цезия.



В работе использовали иодид цезия спектральной чистоты.

В качестве растворителя использовали раствор иодистоводородной кислоты, который готовили разбавлением водой в соотношении 1 : 3 реактива HI марки «ч.д.а.». Концентрация полученной кислоты составляла 6,12*N*.

Синтез иодата цезия осуществляли методом обменного осаждения его из водного раствора хлорида цезия раствором подноватой кислоты.

Иодноватую кислоту получали с применением катионита КУ-2 в водородной форме. Раствор соли иодата калия пропускали через колонку с катионитом, образующуюся иодноватую кислоту упаривали на водяной бане досуха. Остаток растворяли на водяной бане в концентрированной азотной кислоте и прозрачный бесцветный раствор быстро охлаждали на льду. Выделившиеся кристаллы отфильтровали на пористой стеклянной пластинке и сушили в эксикаторе над твердым КОН. Иодат цезия анализировали иодометрически [3]. Содержание иодата цезия в полученном нами препарате равно 100,05%.

Измерения проводили в калориметре с изотермической оболочкой при температуре 25°С. Точность поддержания температуры составляла ±0,005°С. Калориметрическая ячейка представляла собой титановый стакан емкостью 150 см³, снабженный титановой крышкой с герметичными тефлоновыми вводами, служащими для монтажа калибровочного нагревателя, устройства для раздавливания ампул и калориметрического термометра. Герметизацию ячейки осуществляли с помощью тефлоновой прокладки, находящейся между ножевыми выступами ячейки и крышки, и накидной гайки.

В качестве калориметрического термометра использовали термистор ММТ-4 с сопротивлением 2,2 ком при 25°С, который подключали в схему моста постоянного тока Р329. Возникающий разбаланс моста при изменении температуры ячейки в ходе опыта подавался на самопишущий потенциометр чувствительностью 1,10⁻¹⁰ а.

Питание моста Р329 осуществляли батареей серебряно-цинковых аккумуляторов емкостью 50 а/ч.

Таким путем проводили запись изменения температуры в калориметрической ячейке. При обработке полученных кривых калориметрического опыта поправку на теплообмен рассчитывали графическим способом, описанным в [4].

Количество электрической энергии, пропущенной через ячейку при калибровке, измеряли по кулонометрической схеме.

Для измерения времени пропускания электрического тока через калибровочный нагреватель использовали специальный секундомер, снабженный контактами для одновременного пуска тока и измерения времени.

Калориметр проверяли по теплоте растворения хлорида калия в воде. При этом в среднем из пяти опытов была получена следующая величина ΔH_m KCl равная 4194±15 кал, согласующаяся с общепринятой [5].

Для калориметрического изучения реакции (1)–(3) в ячейку заливали 130 мл иодистоводородной кислоты, причем предварительно путем титрования устанавливали содержание иода в кислоте. В полученном после измерений растворе также аналитически определяли содержание иода, что позволяло контролировать количественно растворение вещества.

Результаты опытов по растворению приведены в таблице. Погрешность измерений рассчитывали по формулам дисперсионного анализа [6].

Результаты опытов по растворению иода в иодистоводородной кислоте показали, что энтальпию растворения иода в иодистоводородной кислоте

**Экспериментальные данные по растворению иодата цезия и иодата цезия
в 6,12 N иодистоводородной кислоте при 25° С**

| Навеска, г | W, кал/мм | ΔR, мм | Поправка на теплообмен, кал | Теплота раство- рения с учетом поправки, кал | ΔH растворения, ккал/моль |
|-------------------------|-----------|--------|-----------------------------------|--|------------------------------|
| CsI | | | | | |
| 1,1790 | 0,3264 | 97,466 | +2,78 | 34,59 | 7,01 |
| 0,9669 | 0,3264 | 81,40 | +2,09 | 24,48 | 7,14 |
| 1,0939 | 0,3264 | 87,70 | +1,37 | 27,25 | 6,80 |
| 1,2214 | 0,3264 | 96,03 | +0,66 | 30,68 | 6,67 |
| 0,9674 | 0,3264 | 77,74 | +0,89 | 24,48 | 6,80 |
| Среднее | | | | | +6,88 +0,12 |
| CsIO₃ | | | | | |
| 0,2208 | 0,4750 | 109,22 | -2,88 | 49,87 | -72,32 |
| 0,2520 | 0,3178 | 186,31 | -1,49 | 60,69 | -72,32 |
| 0,2122 | 0,3383 | 152,50 | -3,22 | 54,80 | -72,64 |
| 0,2710 | 0,3264 | 194,32 | +3,36 | 60,05 | -72,04 |
| 0,2170 | 0,3264 | 50,97 | +0,32 | 16,32 | -73,13 |
| Среднее | | | | | -72,49 ±0,28 |

можно считать равной нулю в пределах точности наших измерений. Используя данные таблицы, находим, что $\Delta H_i = -79,37 \pm 0,40$ ккал/моль. Значения стандартных энтальпий образования для HI (с учетом разбавления), $\text{CsI}_{\text{кр}}$ и $\text{H}_2\text{O}_{\text{ж}}$, необходимые для расчета, заимствовали из справочников [5, 7]. Они равны соответственно: -13,45; -80,5 и -68,3 ккал/моль.

На основании данных энтальпии реакции (2) энтальпия образования раствора $\text{CsI}_{(\text{aq-HI})}$ нами рассчитана равной $73,62 \pm 0,17$ ккал/моль. С учетом этих данных стандартная энтальпия образования иодата цезия была вычислена по уравнению (4) и оказалась равной $-125,39 \pm 0,47$ ккал/моль.

Как видно, полученное нами значение стандартной энтальпии образования иодата цезия близко к $\Delta H_{f, 298}^{\circ} \text{CsIO}_3$, полученной в работе [1].

Литература

1. А. А. Шидловский, А. А. Воскресенский. Ж. физ. химии, 40, 2609 (1966).
2. J. Bousquet, G. Pegachon, J. Claude Remy. Bull. Soc. Chim. France, 1, 240 (1967).
3. В. Н. Алексеев. Количественный анализ. М., «Химия», 1972.
4. М. М. Попов. Термометрия и калориметрия. М., МГУ, 1954.
5. К. П. Мищенко. Вопросы термодинамики и строения водных и неводных растворов электролитов. М., «Химия», 1968.
6. В. П. Спиридонов, А. А. Лопаткин. Математическая обработка физико-химических данных. М., МГУ, 1970.
7. Краткий справочник физико-химических величин (ред. К. П. Мищенко, А. А. Равдель). М., «Химия», 1974.

Белорусский технологический институт им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию
24 января 1978 г.