

УДК 536.66+546.185.56

А. И. ВОЛКОВ, В. Н. ЯГЛОВ, Г. И. НОВИКОВ

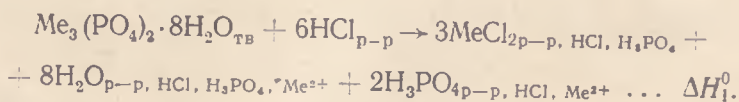
ТЕПЛОТЫ ОБРАЗОВАНИЯ ОКТАГИДРАТОВ ОРТОФОСФАТОВ КОБАЛЬТА И НИКЕЛЯ

Настоящее сообщение является частью проводимых нами исследований по определению стандартных теплот образования кристаллогидратов ортофосфатов элементов первой вставной декады.

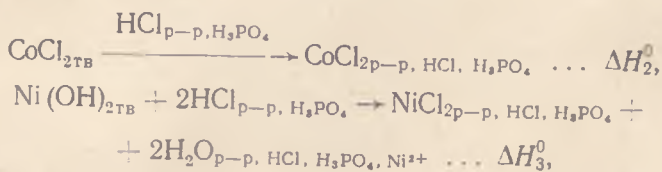
Используемые в работе $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ были синтезированы по методике [1], CoCl_2 из его кристаллогидрата — по [2], $\text{Ni}(\text{OH})_2$ после старения осадка — по [3]. Для идентификации веществ использовался химический и рентгеноструктурный анализы.

Измерения проводились на обычной калориметрической установке с изотермической оболочкой [4], методика проведения калориметрического опыта описана в [5, 6].

Основными калориметрическими реакциями являлись реакции растворения октагидратов фосфатов кобальта и никеля в 4,03 н. растворе соляной кислоты при $25 \pm 0,005^\circ\text{C}$



С помощью экспериментально определенных теплот растворения указанных соединений, а также CoCl_2 и $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (см. таблицу) в 4,03 н. HCl , к которой добавлялись стехиометрические количества воды и фосфорной кислоты:



с использованием табличных данных по теплотам образования [7—9] и с учетом [10] рассчитаны теплоты образования октагидрата ортофосфата кобальта $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$:

$$\Delta H_{f, 298}^0 = -1190,7 \pm 1,2 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$$

и октагидрата ортофосфата никеля $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$:

$$\Delta H_{f, 298}^0 = -1185,0 \pm 0,9 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Погрешность опытов рассчитана с использованием степени надежности $\alpha = 0,95$.

Расчет производился в калориях, причем было принято соотношение $1 \text{ кал} = 4,184 \text{ Дж}$.

Экспериментальные данные по растворению $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ и CoCl_2 ,
 $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ni}(\text{OH})_2$ в 4,03 н. растворе соляной кислоты при 25°C
 (V раствора = 175 мл)

| № опыта | Навеска, г | W, кал-ом ⁻¹ | ΔR, ом | Энтальпия растворения, ккал-моль ⁻¹ |
|--|------------|-------------------------|--------|--|
| $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ | | | | |
| 1 | 0,2077 | 0,052202 | 71,0 | -9,11 |
| 2 | 0,1876 | 0,052317 | 62,3 | -8,87 |
| 3 | 0,1761 | 0,052150 | 58,9 | -8,90 |
| 4 | 0,1654 | 0,052173 | 58,9 | -9,49 |
| 5 | 0,1940 | 0,052393 | 65,9 | -9,09 |

Среднее $\Delta H_1^0 = -9,09 \pm 0,31$

| CoCl_2 | | | | |
|-----------------|--------|----------|-------|--------|
| 1 | 0,1490 | 0,051841 | 367,7 | -16,61 |
| 2 | 0,1209 | 0,052415 | 296,7 | -16,70 |
| 3 | 0,1289 | 0,052347 | 317,9 | -16,76 |
| 4 | 0,1156 | 0,052089 | 292,7 | -17,12 |
| 5 | 0,1302 | 0,052160 | 330,6 | -17,20 |

Среднее $\Delta H_2^0 = -16,88 \pm 0,33$

| $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ | | | | |
|--|--------|----------|-------|--------|
| 1 | 0,3086 | 0,051811 | 115,7 | -9,91 |
| 2 | 0,3021 | 0,051790 | 119,9 | -10,49 |
| 3 | 0,3155 | 0,050845 | 120,3 | -9,89 |
| 4 | 0,3099 | 0,050626 | 123,6 | -10,30 |
| 5 | 0,3126 | 0,052092 | 122,6 | -10,42 |
| 6 | 0,2905 | 0,052113 | 113,2 | -10,36 |

Среднее $\Delta H_1^0 = -10,23 \pm 0,27$

| $\text{Ni}(\text{OH})_2$ | | | | |
|--------------------------|--------|----------|-------|--------|
| 1 | 0,1493 | 0,052087 | 589,5 | -19,07 |
| 2 | 0,1610 | 0,051897 | 627,8 | -18,77 |
| 3 | 0,1478 | 0,052270 | 561,2 | -18,40 |
| 4 | 0,1477 | 0,052111 | 568,5 | -18,60 |
| 5 | 0,1223 | 0,052094 | 476,2 | -18,81 |

Среднее $\Delta H_3^0 = -18,73 \pm 0,31$

Литература

- Klement R., Haselbeck H. Z. anorgan. und allgem. Chem., 334, 24, 1964.
- Ключников Н. Г. Руководство по неорганическому синтезу. М., 1965.
- Руководство по препаративной неорганической химии. Под ред. Брауэра Г. М., 1956.
- Скуратов С. М., Колесов В. П., Воробьев А. Ф. Термохимия, ч. I. М., 1964.
- Глыбин В. П., Добротин Р. Б., Акулова Г. В. ЖНХ, 16, 2640, 1971.
- Глыбин В. П., Добротин Р. Б. ЖФХ, 45, 1629, 1971.
- Термические константы веществ. Справочник, вып. 1. Под ред. Глушко В. П. М., 1965.
- Термические константы веществ. Справочник, вып. 3. Под ред. Глушко В. П. М., 1968.
- Термические константы веществ. Справочник, вып. 6, ч. I. Под ред. Глушко В. П. М., 1972.
- Egan E. P., Wakefield Z. T., Luff V. B. J. Phys. Chem., 65, 1265, 1961.

Белорусский технологический институт
 и. м. С. М. Кирова

Поступило в редакцию
 7.VI 1974