

УДК 536.66+546.185.56

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

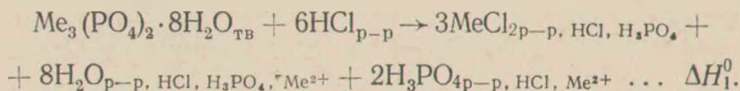
ТЕПЛОТЫ ОБРАЗОВАНИЯ ОКТАГИДРАТОВ ОРТОФОСФАТОВ КОБАЛЬТА И НИКЕЛЯ

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

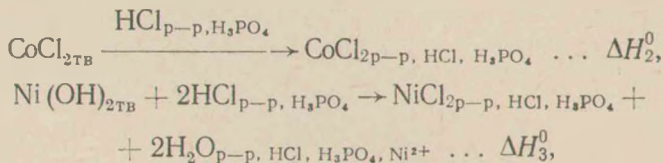
Используемые в работе $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ были синтезированы по методике [1], CoCl_2 из его кристаллогидрата — по [2], $\text{Ni}(\text{OH})_2$ после старения осадка — по [3]. Для идентификации веществ использовался 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 $1 \text{ ккал} = 4,184 \text{ Дж}$.

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, ккал 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

1. Klement R., Haselbeck H. Z. anorgan. und allgem. Chem., 334, 24, 1964.
 2. Ключников Н. Г. Руководство по неорганическому синтезу. М., 1965.
 3. Руководство по препаративной неорганической химии. Под ред. Брауэра Г. М., 1956.
 4. Скуратов С. М., Колесов В. П., Воробьев А. Ф. Термохимия, ч. I М., 1964.
 5. Глыбин В. П., Добротин Р. Б., Акулова Г. В. ЖНХ, 16, 2640, 1971.
 6. Глыбин В. П., Добротин Р. Б. ЖФХ, 45, 1629, 1971.
 7. Термические константы веществ. Справочник, вып. 1. Под ред. Глушко В. П. М., 1965.
 8. Термические константы веществ. Справочник, вып. 3. Под ред. Глушко В. П. М., 1968.
 9. Термические константы веществ. Справочник, вып. 6, ч. I. Под ред. Глушко В. П. М., 1972.
 10. Egan E. P., Wakefield Z. T., Luff B. B. J. Phys. Chem., 65, 1265, 1961.
- Белорусский технологический институт
 и.м. С. М. Кирова
- Поступило в редакцию
 7.VI 1974