

Н. К. ВОСКРЕСЕНСКАЯ

О ТЕПЛОВЫХ ЭФФЕКТАХ РЕАКЦИЙ ОБМЕНА МЕЖДУ СОЛЯМИ С ОДИНАКОВОЙ ВАЛЕНТНОСТЬЮ ОДНОИМЕННЫХ ИОНОВ

(Представлено академиком Г. Г. Уразовым 28 IX 1951)

Тепловые эффекты реакций обмена имеют, как показали многочисленные наблюдения, решающее значение при кристаллизации расплавов взаимных систем ⁽¹⁾. Представляет интерес найти выражения тепловых эффектов реакций обмена через константы, прежде всего через радиусы ионов.

Мы пользуемся уравнением А. Ф. Капустинского ⁽²⁾ для энергии решетки:

$$U = 256 \frac{nz_1z_2}{r_1 + r_2} \quad (1)$$

Расчет по этому уравнению проще, чем по предложенному тем же автором позже ⁽³⁾, разница же в результатах незначительна.

Пользуясь этим уравнением, Б. В. Некрасов и Д. А. Бочвар ⁽⁴⁾ показали, что для реакции, в которой все ионы одновалентны, тепловой эффект положителен (т. е. соответствует выделению тепла) при условии, что в результате реакции большие катионы соединяются с большими анионами, меньшие катионы — с меньшими анионами. Б. В. Некрасов и Д. А. Бочвар ограничились качественным выводом и не искали выражения для теплот реакции через радиусы ионов, также не делали попыток применить уравнение (1) к более сложным реакциям.

Найдем выражение для теплового эффекта реакции $AX + BY = AY + BX$, в которой все ионы одновалентны (тип 1).

Выразив энергии решеток всех солей по уравнению (1) и обозначая радиусы всех ионов соответствующими строчными буквами, получаем:

$$Q = U_{AY} + U_{BX} - U_{AX} - U_{BY} = 512 \frac{(a+x+b+y)(a-b)(y-x)}{(a+x)(b+y)(a+y)(b+x)} \quad (2)$$

Уравнение $AX + BY = AY + BX$ может относиться и к реакциям, в которых оба катиона и оба аниона двухвалентны (тип 2). Тепловые эффекты этих реакций могут быть выражены через энергии решеток уравнением, которое отличается от (2) численным коэффициентом:

$$Q = 2048 \frac{(a+x+b+y)(a-b)(y-x)}{(a+x)(b+y)(a+y)(b+x)} \quad (3)$$

Для реакций 3-го типа $AX_2 + BY_2 = AY_2 + BX_2$ находим:

$$Q = 1536 \frac{(a+x+b+y)(a-b)(y-x)}{(a+x)(b+y)(a+y)(b+x)} \quad (4)$$

Для реакции 4-го типа $A_2X + B_2Y = A_2Y + B_2X$ тепловой эффект может быть выражен уравнением, в точности совпадающим с (4).

По выведенным формулам тепловой эффект реакций всех четырех типов оказывается положительным, если при $a > b$, $y > x$ продуктами реакции оказываются A_2Y и B_2X , иначе говоря, если в результате реакции большой ион соединяется с большим, меньший с меньшим, в соответствии с тем, что нашли Б. В. Некрасов и Д. А. Бочвар для реакций 1-го типа.

Из полученных уравнений следует, что тепловой эффект возрастает с увеличением радиусов большего катиона и большего аниона и уменьшается с увеличением радиусов меньшего катиона и меньшего аниона, иначе говоря, увеличивается с возрастанием разности между одноименными ионами. В этом легко убедиться, если прологарифмировать уравнения и найти производную от логарифма теплового эффекта по радиусам: a — соответствующего большому катиону, и b — соответствующего меньшему катиону. Результат получится тот же, если дифференцировать не по a , но по y , соответственно не по b , но по x , как то очевидно из полной симметрии уравнений относительно этих переменных.

Найдем знак производной по a :

$$\frac{\partial \ln Q}{\partial a} = \frac{(2a + x + y)(b + x)(b + y)}{(a + x + b + y)(a - b)(a + x)(a + y)}$$

Так как все множители положительны, то производная положительна.

Произведя подобное вычисление для производной логарифма теплового эффекта по радиусу меньшего катиона, получаем:

$$\frac{\partial \ln Q}{\partial b} = - \frac{(2b + x + y)(a + x)(a + y)}{(a + x + b + y)(a - b)(b + x)(b + y)}$$

Производная по b оказывается отрицательной.

В табл. 1, 2, 3 и 4 результаты расчетов по формулам сопоставлены с экспериментальными данными, т. е. с теплотами реакций, полученными по теплотам образования солей. Для теплот образования солей табл. 1 берем данные справочника (5), для остальных таблиц справочника (6), для радиусов простых ионов данные Гольдшмидта, для комплексных анионов — термохимические радиусы по работам (7, 8).

Все реакции в таблицах написаны так, что соответствуют соединению большего катиона с большим анионом, меньшего катиона — с меньшим анионом.

Как видно, расхождение значений тепловых эффектов, вычисленных по формуле и по теплотам образования, в большинстве случаев меньше 1 ккал/моль, причем в одних случаях рассчитанное по формуле значение больше экспериментального, в других — наоборот. Наибольшие расхождения — для реакций №№ 18 и 13. В последней реакции участвуют наименьшие катионы и анионы, а как отмечалось в литературе ранее (7), при расчете теплот образования комплексных солей с помощью уравнения (1) с уменьшением радиусов ионов результаты ухудшаются; повидимому, это замечание можно отнести и к другим расчетам, основанным на уравнении (1).

Расхождение же для реакции № 18 связано с теплотой образования $RbCNS$, которая по расчету с помощью уравнения (1) должна быть 50,4 (7), а не 56, как указывается в справочниках (5, 6).

Согласие с опытом значительно хуже, чем для реакций, в которых все ионы одновалентны. Этого можно было ожидать хотя бы потому, что радиусы тетраэдрических и треугольных ионов не остаются в реакции вполне постоянными, так как они несколько зависят от размеров катионов (8).

Таблица 1

Тепловые эффекты реакций обмена $AX + BY = AY + BX$
(все ионы одновалентны)

Реакции	Тепл. эффект в ккал/мол	
	вычисл.	эксп.
1. $NaJ + KCl = KJ + NaCl$	2,97	3,56
2. $NaJ + KBr = NaBr + KJ$	2,56	2,25
3. $NaBr + KCl = NaCl + KBr$	1,89	1,31
4. $NaBr + RbCl = NaCl + RbBr$	3,75	2,35
5. $NaJ + CsCl = NaCl + CsJ$	7,48	6,63
6. $KBr + RbCl = KCl + RbBr$	0,69	1,04
7. $KJ + CsBr = KBr + CsJ$	1,78	1,45
8. $RbJ + CsCl = RbCl + CsJ$	1,40	1,63
9. $LiBr + NaCl = LiCl + NaBr$	1,09	2,29
10. $LiBr + KCl = LiCl + KBr$	3,38	3,60
11. $NaCl + CsF = NaF + CsCl$	14,3	12,26
12. $KBr + RbF = KF + RbBr$	3,36	3,03
13. $LiCl + NaF = LiF + NaCl$	6,86	10,30
14. $LiBr + KF = LiF + KBr$	19,05	21,37
15. $NaNO_3 + KCl = KNO_3 + NaCl$	1,07	0,34
16. $KBr + RbNO_3 = KNO_3 + RbBr$	0,31	0,613
17. $KCl + NaCNS = KCNS + NaCl$	1,81	1,20
18. $NaCNS + RbBr = NaBr + RbCNS$	0,16	—6
19. $NaCN + KCH_3COO = NaCH_3COO + KCN$	2,65	2,22
20. $KNO_2 + NaNO_3 = KNO_3 + NaNO_2$	5,22	3,77
21. $NaClO_3 + KCNS = NaCNS + KClO_3$	0,59	0,69

Таблица 2

Тепловые эффекты реакций обмена
 $AX + BY = AY + BX$ (все ионы двувалентны)

Реакции	Тепл. эффект в ккал/моль	
	вычисл.	эксп.
1. $MgSO_4 + CaCO_3 = MgCO_3 + CaSO_4$	19,5	8,6
2. $MgSO_4 + SrCO_3 = MgCO_3 + SrSO_4$	31,0	4,9
3. $MgSO_4 + BaCO_3 = MgCO_3 + BaSO_4$	38,4	8,8
4. $CaSO_4 + SrCO_3 = CaCO_3 + SrSO_4$	11,5	—3,7
5. $CaSO_4 + BaCO_3 = CaCO_3 + BaSO_4$	18,9	0,14
6. $SrSO_4 + BaCO_3 = SrCO_3 + BaSO_4$	7,4	3,9
7. $PbCO_3 + MgSO_4 = PbSO_4 + MgCO_3$	33,5	5,4
8. $PbCO_3 + CaSO_4 = PbSO_4 + CaCO_3$	13,9	—3,2
9. $BaCO_3 + PbSO_4 = BaSO_4 + PbCO_3$	5,0	3,36

Как и в табл. 2, вычисленные данные во всех случаях оказываются больше экспериментальных, отличаясь от них в трех случаях и по знаку. Этот результат можно поставить в связь с распространенностью слоистых решеток среди галоидных солей типа AX_2 (9).

Отметим, что термохимический радиус SO_4^{2-} найден (8) по сульфатам щелочноземельных металлов без учета сульфатов щелочных металлов, и энергии решеток, вычисленные по уравнению (1), для соединений типа A_2X в литературе не приводятся.

Приведенными четырьмя типами исчерпываются реакции, в которых ионы одного знака имеют одинаковый заряд (реакции с участием трехвалентных ионов мы не рассматриваем, так как в них вес ионного состояния относительно мал).

Таблица 3

Тепловые эффекты реакций обмена $AХ_2 + ВУ_2 = АУ_2 + ВХ_2$

Реакции	Тепл. эффект. в ккал/моль	
	вычисл.	эксп.
1. $MgBr_2 + SrCl_2 = MgCl_2 + SrBr_2$	9,1	2,53
2. $MgCl_2 + BaF_2 = MgF_2 + BaCl_2$	52,4	27,88
3. $MgBr_2 + BaF_2 = MgF_2 + BaBr_2$	64,3	32,4
4. $MgJ_2 + BaF_2 = MgF_2 + BaJ_2$	79,1	33,7
5. $MgBr_2 + BaCl_2 = MgCl_2 + BaBr_2$	11,5	4,52
6. $MgJ_2 + BaCl_2 = MgCl_2 + BaJ_2$	26,7	5,82
7. $MgJ_2 + BaBr_2 = MgBr_2 + BaJ_2$	15,2	1,3
8. $CaCl_2 + BaF_2 = CaF_2 + BaCl_2$	25,0	17,0
9. $CaBr_2 + BaCl_2 = CaCl_2 + BaBr_2$	5,60	3,5
10. $CaJ_2 + BaBr_2 = CaBr_2 + BaJ_2$	7,50	-2,07
11. $CaJ_2 + BaCl_2 = CaCl_2 + BaJ_2$	13,1	1,44
12. $MgBr_2 + Ca(NO_3)_2 = Mg(NO_3)_2 + CaBr_2$	2,6	+1,05
13. $Ca(NO_3)_2 + BaCl_2 = CaCl_2 + Ba(NO_3)_2$	3,09 ³	-1,8
14. $Ca(CN)_2 + BaCl_2 = Ba(CN)_2 + CaCl_2$	0,78	-11,2
15. $Ca(CN)_2 + BaF_2 = Ba(CN)_2 + CaF_2$	25,8	5,8
16. $CaBr_2 + Ba(CN)_2 = BaBr_2 + Ca(CN)_2$	4,81	14,7

Таблица 4

Тепловые эффекты реакций обмена
 $A_2X + B_2Y = A_2Y + B_2X$

Реакции	Тепл. эффект. в ккал/моль	
	вычисл.	эксп.
1. $Na_2SO_4 + K_2CO_3 = K_2SO_4 + Na_2CO_3$	14,6	-1,51
2. $Li_2SO_4 + Na_2CO_3 = Li_2CO_3 + Na_2SO_4$	10,9	12,22

Понятно, что для рассмотренных реакций в общем выводе — о направлении экзотермической реакции в сторону соединений из ионов с наиболее близкими радиусами — радиусы могут быть заменены обобщенными моментами — частными от деления зарядов на радиусы (функции, введенные В. К. Семенченко⁽¹⁰⁾), так как при равенстве зарядов у одноименных ионов обобщенные моменты последних обратно пропорциональны радиусам.

Институт общей и неорганической химии
Академии наук СССР

Поступило
9 V 1951

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. К. Воскресенская, Изв. СФХА, 18, 160 (1949); 19, 155 (1949).
² А. Ф. Капустинский, ЖФХ, 1, 52 (1934). ³ А. Ф. Капустинский, ЖОХ, 13, 497 (1943). ⁴ Б. В. Некрасов и Д. А. Бочвар, ЖОХ, 10, 1218 (1940).
⁵ F. Vichovsky and F. Rossini, The Thermochemistry of the Chemical Substances, N. Y., 1936. ⁶ Э. В. Брицке, А. Ф. Капустинский и др., Термические константы неорганических веществ, изд. АН СССР, М.—Л., 1949. ⁷ К. Б. Яцимирский, Изв. АН СССР, ОХН, № 5, 453 (1947). ⁸ А. Ф. Капустинский и К. Б. Яцимирский, ЖОХ, 19, 2191 (1949). ⁹ А. Ф. Уэллс, Строение неорганических веществ, М., 1948, 117, 321. ¹⁰ В. К. Семенченко, Усп. хим. наук, 3, в. 4 (1934); ЖФХ, 3, 285 (1932); Zs. phys. Chem., 129, 173 (1927).