

С. А. ЩУКАРЕВ, Л. С. ЛИЛИЧ и В. А. ЛАТЫШЕВА

**О ТЕПЛОТАХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ГИДРАТОВ ОКИСЕЙ ЦИНКА,
МЕДИ (¹) И БАРИЯ С ХЛОРНОЙ, АЗОТНОЙ И ГАЛОГЕНО-
ВОДОРОДНЫМИ КИСЛОТАМИ**

(Представлено академиком А. Н. Фрумкинѣм 11 V 1953)

Взаимодействие твердых гидроокисей или окисей металлов с кислотами — процесс сложный. Соответственно и энергетический эффект этого процесса можно представить как сумму ряда слагаемых, отвечающих более простым превращениям, совершающимся в изучаемой системе. В общем случае процесс можно изобразить в виде следующих этапов: разрушение кристаллической решетки гидроокиси металла; диссоциация молекул кислоты на ионы; образование воды из ионов; разбавление раствора за счет вновь образовавшейся воды; взаимодействие ионов металла с молекулами растворителя и анионами кислоты, включающее в себя дегидратацию исходных катионов и анионов и гидратацию вновь образующихся комплексных ионов. Очевидно, что рассматриваемый процесс находится в сложной зависимости также от концентрации ионов и температуры. Однако, если создать определенные условия концентрации и температуры, а также исключить влияние на общий процесс некоторых его составляющих, можно попытаться рассматривать энергетический эффект взаимодействия гидроокиси металла с кислотой как функцию одного из перечисленных химических изменений.

В настоящей работе сделана попытка подойти к изучению взаимодействия ионов металлов с анионами кислоты и молекулами воды путем изучения тепловых эффектов взаимодействия гидроокиси определенного металла с несколькими сильными кислотами.

Нами были использованы кислоты HCl, HBr, HI, HClO₄ и HNO₃ 2*N* концентрации. Как известно, при таких условиях данные кислоты значительно диссоциированы, причем степень диссоциации их практически одинакова (¹). Исходя из перечисленных типов взаимодействий в изучаемой системе, можно было бы ожидать, что изменение теплового эффекта взаимодействия гидроокиси металла с кислотой при переходе от одной кислоты к другой будет зависеть, главным образом, от природы аниона или, точнее, от характера его взаимодействия с молекулами воды и гидратированными ионами металла.

В простейшем случае, когда соли металла и изучаемых кислот при данной концентрации полностью диссоциированы и комплексные ионы не образуются, при переходе от одной кислоты к другой не должно наблюдаться изменения теплового эффекта реакции. Действительно, такое явление имеет место при нейтрализации гидратов окисей щелочных и щелочноземельных металлов сильными кислотами (²⁻⁴). Настоящая работа на примере растворения гидрата окиси бария еще раз подтверждает это положение.

Картина значительно усложняется при переходе к металлам вставных декад, в частности к меди и цинку. Известно, что ионы Zn^{++} и Cu^{++} в водных растворах могут образовать малопрочные комплексные ионы с ионами галогенов (⁵⁻¹¹). Поэтому можно было бы ожидать, что для цинка и меди эффекты нейтрализации кислотами, различающимися природой аниона, не будут одинаковы.

Следует отметить, что теплоты взаимодействия гидрата окиси цинка и меди с галогеноводородными и азотной кислотами изучались и раньше. Наиболее подробные исследования в этой области принадлежат Томсену (¹²). Томсен нашел, что теплота нейтрализации гидрата окиси цинка и окиси меди не меняется при переходе от одного галогеноводорода к другому, но из этого, по нашему мнению, не следует делать отрицательный вывод о возможности взаимодействия ионов меди и цинка с ионами галогенов. Действительно, в своих опытах Томсен брал основание и кислоту в эквивалентных отношениях, и вполне возможно, что при этих условиях комплексообразование практически не ощущает-

Таблица 1

Теплоты взаимодействия окислов и гидратов окислов цинка, меди и бария с азотной, хлорной и галогеноводородными кислотами

МО и М(ОН) _n	Кислота 2 N конц.	Число мол.	Число мол.	Т-ра в °	Теплота взаимодействия в ккал/моль	Лит. источник
		МО Число мол. H ₂ O	МО Число мол. НХ			
ZnO	HCl	1:1700	1:60	25	-15,78 ± 0,13	Наши данные " " " " " " (¹³)
	HBr	1:1700	1:60	25	-17,92 ± 0,03	
	HJ	1:1700	1:60	25	-20,93 ± 0,11	
	HClO ₄	1:1700	1:60	25	-21,2 ± 0,1	
	HCl	1:1700	1:60	25	-15,3 (эксп.) —16 (выч.)	
Zn(OH) ₂	HCl	1:1700	1:60	25	-13,873 ± 0,035	Наши данные " " " " " " " " " " (¹²) (¹²) (¹²) (¹²)
	HBr	1:1700	1:60	25	-16,01 ± 0,14	
	HJ	1:1700	1:60	25	-18,77 ± 0,23	
	HClO ₄	1:1700	1:60	25	-19,1 ± 0,2	
	HNO ₃	1:1700	1:60	25	-19,3 ± 0,3	
	HCl*	1:200	1:2	18	-19,880; -19,483	
	HBr	1:200	1:2	18	-19,647	
	HJ	1:200	1:2	18	-19,606	
	HNO ₃	1:200	1:2	18	-19,829	
Cu(OH) ₂	HCl	1:1700	1:60	25	-12,15 ± 0,21	Наши данные " " " " (¹²)
	HBr	1:1700	1:60	25	-13,32 ± 0,25	
	HClO ₄	1:1700	1:60	25	-13,37 ± 0,13	
	HCl	1:200	1:2	18	-14,911	
CuO	HCl	1:200	1:2	18	-15,270	(¹²)
	HBr	1:200	1:2	18	-15,270	(¹²)
Ba(OH) ₂	HCl	1:4000	1:150	25	-39,6 ± 0,1	Наши данные " * " " " " (³)
	HBr	1:4000	1:150	25	-39,3 ± 0,5	
	HJ	1:4000	1:150	25	-39,5 ± 0,3	
	HClO ₄	1:4000	1:150	25	-39,0 ± 0,3	
	HCl	1:400	1:2	18	-40,042	

* Концентрация кислоты у Томсена равна примерно 0,25 N.

ся, а может быть, и вовсе отсутствует. Кроме того, сама постановка опытов Томсена содержит принципиальные ошибки. Так например, изучая «теплоты нейтрализации» гидрата окиси цинка кислотами косвенным путем, Томсен не учитывал возможности гидролиза солей цинка при реакции обменного разложения, протекавшей в нейтральной среде. Далее, Томсен не учитывал изменения теплоемкости системы за время опыта.

К более поздним исследованиям относится работа Пепплера с сотр. (13), изучавших теплоту взаимодействия окиси цинка с 2*N* соляной кислотой. Полученные в указанной работе экспериментальные данные авторы сравнили с результатами расчетов, основывающихся на величинах теплот образования компонентов реакции, и получили хорошее совпадение.

В нашей работе тепловые эффекты взаимодействия гидроокисей $Zn(OH)_2$, $Cu(OH)_2$ и $Ba(OH)_2$ с указанными выше кислотами определялись прямым путем. Теплоемкость системы измерялась до и после растворения при помощи электрического тока; кислота присутствовала всегда в большом избытке по отношению к металлу, тем самым возможность гидролиза была исключена и одновременно созданы более благоприятные условия для комплексообразования. Двунормальная концентрация кислот выбрана, главным образом, с целью воспроизвести условия опыта Пепплера.

Хлорная и азотная кислоты использовались для сравнения с галогеноводородными как кислоты, анионы которых должны проявлять минимальное стремление к комплексообразованию.

Измерения тепловых эффектов производились в построенном нами полумикрокалориметре, где вместо термометра применено было термосопротивление типа ММТ-1. Чувствительность прибора 0,0001°. Рабочий объем калориметра, представляющего собой сосуд Дьюара, 30 см³; навески вещества для растворения брались от 0,05 до 0,2 г. Измерения производились в интервале температур от 24 до 26°. Энергия электрического тока измерялась при помощи потенциометра типа ППТВ-1.

Результаты опытов сведены в табл. 1 и 2 и сопоставлены с данными опытов Томсена и Пепплера.

На основании проделанной работы видно, что результаты опытов с ZnO в 2*N* HCl хорошо совпадают с данными Пепплера. Расхождение результатов наших опытов с результатами других авторов можно объяснить неодинаковостью условий эксперимента (разная температура, концентрация и т. д.). Тепловые эффекты для $Ba(OH)_2$ оказались примерно одинаковыми для всех взятых кислот, что соответствует результатам опытов Томсена и может быть объяснено отсутствием взаимодействия между ионами Ba^{++} и галогенов в растворе. Тепловые эффекты для $Zn(OH)_2$, ZnO и $Cu(OH)_2$ в указанных кислотах неодинаковы и растут при переходе от Cl^- к J^- , ClO_4^- и NO_3^- , что свидетельствует о взаимодействии ионов Zn^{++} и Cu^{++} с анионами в растворе. Тепловые эффекты для ZnO меняются при переходе от одной кислоты к другой аналогично теплотам, полученным для $Zn(OH)_2$, причем разница между теплотами для ZnO и $Zn(OH)_2$ во всех кислотах почти одинакова и отвечает литературным данным относительно теплоты гидратации ZnO , идущей с образованием $Zn(OH)_2$.

Таблица 2

Разности между теплотами взаимодействия ZnO и $Zn(OH)_2$ с кислотами и табличное значение теплоты гидратации ZnO

Кислота	Теплота гидратации в ккаль/моль	Лит. источник
HCl	-1,91	Наши данные
HBr	-1,91	" "
HJ	-2,16	" "
$HClO_4$	-2,1	" "
—	-1,61—2,01	(14)

В заключение укажем, что тепловые эффекты могут свидетельствовать о наличии взаимодействия между компонентами раствора, но не дают еще возможности судить о термической устойчивости и о составе образующихся комплексных ионов.

Поступило
11 III 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Gmelins Handb. der anorg. Chemie, 6, 1927, S. 164, 383; 7, 1931, S. 233; 8, 2, 1933, S. 314; 4, 1936, S. 993. ² Г. Харнэд, Б. Оуэн, Физическая химия растворов электролитов, 1952, стр. 230. ³ J. Thomsen, Thermochemische Untersuchungen, 1, 1882, S. 150, 177, 243, 316, 321; 3, 1883, S. 259. ⁴ J. Thomsen, Pogg. Ann., 10, 88 (1870); 138, 201 (1869). ⁵ W. S. Fyfe, J. Chem. Soc., 2018 (1952). ⁶ R. H. Stokes, Trans. Farad. Soc., 44, 295 (1948). ⁷ R. A. Robinson, R. O. Farrelly, J. Phys. Coll. Chem., 51, 704 (1947). ⁸ N. Uri, Chem. Rev., 50, No. 3, 375 (1952). ⁹ P. Forrington, J. Am. Chem. Soc., 74, 966 (1952). ¹⁰ M. Stackelberg, H. Freuhold, Z. Elektrochemie, 46, No. 3, 120 (1940). ¹¹ R. Näsänen, Acta Chem. Scandinavica, 4, 816 (1950). ¹² J. Thomsen, Thermochemische Untersuchungen, 1, 1882, S. 348, 351; 3, 1883, S. 276, 282, 320. ¹³ R. B. Peppler, E. S. Newmann, J. Res. Nat. Bur. Stand., 46, No. 2, 121 (1951). ¹⁴ Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties, 1952, p. 177.