

УДК 541.49:546.41'131+541.123:547.262

О.Г. ПОЛЯЧЕНОК, Л.Д. ПОЛЯЧЕНОК
Е.И. КОЗЛОВСКАЯ

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ СИНТЕЗА И ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ НИЗШЕГО КООРДИНАЦИОННОГО СОЕДИНЕНИЯ, ОБРАЗОВАННОГО ЭТАНОЛОМ С БЕЗВОДНЫМ ХЛОРИДОМ КАЛЬЦИЯ

Некоторые безводные соли металлов, в частности галогениды, прочно сорбируют многие полярные молекулы и возможно, могли бы оказаться удобными реагентами для осушки некоторых спиртов и их очистки от других примесей. Однако процессы взаимодействия спиртов с галогенидами и другими солями металлов изучены очень слабо. Почти полностью отсутствуют данные по термоди-

намическим свойствам, термической устойчивости образующихся координационных соединений, которые обычно называют алкоголятами соответствующих солей [1-3]. Такое название этих комплексов представляется нам в настоящее время не совсем удачным, поскольку алкоголятами называют также химические соединения, образующиеся при замещении атома водорода в гидроксильной группе спирта на атом металла. Например, известно, что натрий образует с этанолом алкоголят (этилат) C_2H_5ONa , причем такие названия давно уже стали общепринятыми. Поэтому, во избежание недоразумений, мы будем называть рассматриваемые координационные соединения не алкоголятами, а алкогольсольватами, или короче, алкосольватами. Например, комплекс, образованный этанолом с хлоридом кальция и содержащий одну молекулу спирта, мы будем называть моноэтанолсольватом, или просто этанолсольватом хлористого кальция.

В фундаментальной работе Б. Н. Меншуткина [1] отмечается, что «первые молекулярные соединения хлористого кальция со спиртами (алкоголяты)» были открыты Грэмом еще в 1827 году. В этой работе описан синтез и некоторые свойства «кристаллалкоголятов» хлористого кальция с этанолом и рядом других спиртов. Кристаллы соединения $CaCl_2 \cdot 3C_2H_5OH$ были получены путем медленного охлаждения горячих растворов. Отмечается, что это соединение плавится без разложения при температуре $97^\circ C$. Возможность существования низших этанолсольватов $CaCl_2$ в работе [1] не обсуждается, однако в случае метанола одно из таких соединений (ди- или моносольват) было зафиксировано при повышенных температурах по кривой растворимости хлорида в метаноле.

В тщательно выполненной работе [2] для определения давления диссоциации «алкоголятов» использовался метод газового насыщения. Поток воздуха, высушенного путем пропускания через концентрированную серную кислоту, $CaCl_2$, KOH и, наконец, P_2O_5 , проходил через сатуратор, заполненный смесью $CaCl_2 \cdot 3C_2H_5OH$ и $CaCl_2$. Определяя количество улетевшего из сатуратора спирта, авторы [2] смогли рассчитать давление разложения триэтанолсольвата. Давление паров спирта определялось как сверху, так и снизу, то есть было подтверждено достижение равновесия в изучаемой системе. Были получены следующие результаты: $30^\circ C - 7,74$ мм рт. ст., $40^\circ C - 17,81$ мм рт. ст., $50^\circ C - 48,98$ мм рт. ст. Вместе с тем, в отношении методики и интерпретации результатов этой работы необходимо сделать 2 принципиальных замечания. 1) Авторы [2] предполагают, что в системе $CaCl_2 \cdot 3C_2H_5OH - CaCl_2$ отсутствуют низшие сольваты, их возможное присутствие делает полученные результаты несколько неопределенными – не ясно, к какому равновесию они относятся. 2) Поглощение паров спирта производилось с помощью P_2O_5 , который, как известно [4], может отнимать от C_2H_5OH химически связанную воду с образованием этилена. Это может существенно исказить результаты измерений в этой работе.

В справочнике [5] для этанолсольватов $CaCl_2$ приведена лишь одна величина – стандартная энтальпия образования триэтанолсольвата $CaCl_2 \cdot 3C_2H_5OH$: $\Delta H_{298}^\circ = -401,6$ ккал/моль ($-1680,3$ кДж/моль). При этом авторы справочника ссылаются на работу [2], то есть эта величина получена путем обработки полученных в этой работе величин давления разложения. Учитывая отмеченные выше замечания по этой работе, а также малый интервал температур измерений, можно считать эту величину энтальпии образования недостаточно надежной. Что касается энтропии этих комплексов, то для нее данные вообще отсутствуют.

Нами исследованы процессы синтеза и термического разложения этанолсольватов хлористого кальция с использованием проточного и визуально-политермического методов, метода газового насыщения (потока) и дериватографического метода.

Для синтеза безводного CaCl_2 использовался препарат CaCO_3 (чда), который растворялся в соляной кислоте (хч), после чего раствор фильтровался и выпаривался до образования твердой соли. Перед синтезом измельченный препарат дополнительно высушивался при температуре 250°C в течение 2-х часов. При растворении в воде он образовывал совершенно прозрачный раствор, а по результатам стехиометрического анализа его состав практически точно соответствовал чистому дихлориду – $\text{Cl}:\text{Ca} = 1,994 \pm 0,008$ [6].

Безводный (абсолютный) этанол получался нами путем обезвоживания коммерческого ректификата. Он широко используется в химической и фармацевтической промышленности, а также в исследовательских лабораториях для разнообразных химических синтезов. Однако его получение из обычного 95%-го спирта представляет значительные трудности, несмотря на то, что в литературе описано много способов получения этанола, содержащего минимальное количество воды [7-14]: азеотропная перегонка с бензолом; применение высушивающих веществ; применение веществ, химически реагирующих с примесью воды. Все эти методы имеют свои преимущества и недостатки, при этом отсутствует общепринятая методика, которая позволила бы, при соблюдении необходимых правил и предосторожностей, гарантированно получить чистый этанол с определенным содержанием примеси воды. Например, часто рекомендуемый метод тройной азеотропной перегонки должен давать спирт, который в лабораторных условиях трудно отделить от примеси бензола.

Поэтому для обезвоживания имевшегося в нашем распоряжении ректификата мы использовали следующие, чаще всего рекомендуемые осушители и химические поглотители воды: CuSO_4 , CaO и Ca . При перегонке продукта для его защиты от влаги воздуха использовался сухой азот, полученный при испарении жидкого азота. Выход этанола после всех этапов осушки составил 60%.

Для определения содержания воды в полученном этаноле, а также в промежуточных продуктах, был использован метод газовой хроматографии (газовый хроматограф ЛХМ-8МД с катарометром в качестве детектора). Для калибровки хроматографа были приготовлены стандартные растворы с объемной долей воды 0,1%, 0,2%, 0,5%, 1%, 2% и 5%. Условия проведения экспериментов были следующие: газ-носитель – аргон; сорбент – полисорб-4; температура испарителя и колонок, соответственно, 200 и 100°C ; объемная скорость газа носителя – 21,5 мл/мин; ток моста катарометра – 75 мА; скорость движения ленты самописца – 0,05 мм/с; множитель детектора – 1:1, чувствительность сигнала самописца менялась в процессе эксперимента в зависимости от содержания воды в спирте.

На рис. 1 представлена зависимость отношения высоты пика воды к пику спирта от объемной концентрации воды в этаноле. Исходная (верхняя) линия на этом рисунке соответствует заданным концентрациям воды, а нижняя линия учитывает поправку на содержание воды в полученном конечном продукте (0,15%). По этому калибровочному графику было найдено истинное содержание воды в спирте после использования разных осушителей, результаты представлены в табл. 1.

Таблица 1. Результаты анализа образцов этанола на содержание воды

Образец	Предполагаемое содержание воды (спиртометр, %)	Найдено, об. % H_2O
Исходный ректификат	3,5	4,9
После осушки CuSO_4	1,2	1,8
После осушки CaO	0	0,2
После осушки Ca	0	0,15

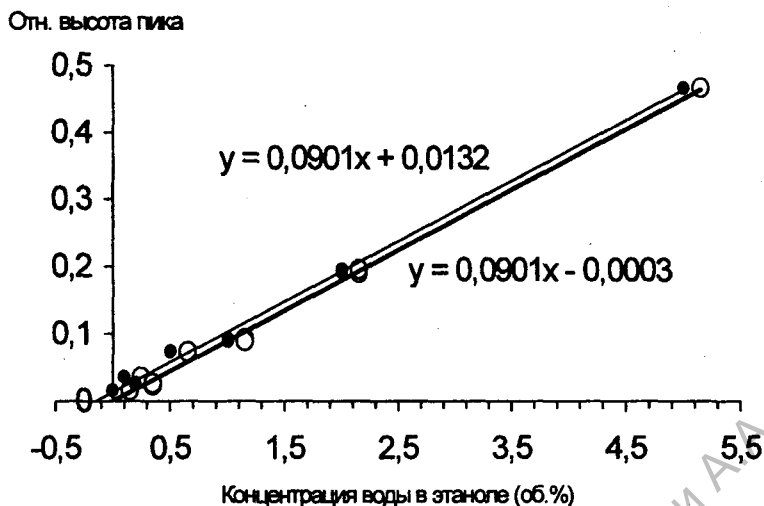


Рис.1. Калибровочный график для определения содержания воды в этаноле

Представленные результаты свидетельствуют о том, что последняя стадия осушки кальцием не дала заметного улучшения очистки спирта от воды, в то же время она существенно уменьшает выход конечного продукта. Поэтому использование металлического кальция для осушки спирта, по-видимому, нецелесообразно. Полученный этанол был использован для синтеза этанолсольватов хлористого кальция.

Первые опыты по синтезу этанолсольватов CaCl_2 были нами проведены путем растворения определенной навески безводного хлорида в заданном избытке этанола в ампулах специальной конструкции с небольшим отверстием, соединявшим содержимое ампулы с атмосферой воздуха. Конструкция этих ампул была аналогична использовавшейся ранее для дериватографического исследования устойчивости гидратов хлоридов металлов [15]. Следует отметить, что концентрированный раствор хлорида кальция имеет высокую вязкость, поэтому его полное растворение в абсолютном этаноле происходит медленно даже при нагревании.

Термическое поведение полученного раствора и соответствующих координационных соединений изучалось визуально-политермическим методом. Ампула медленно нагревалась в прозрачной печи, температура вещества измерялась хромель-алюмелевой термопарой и потенциометром ПП-63. Раствор начинал кипеть при атмосферном давлении при температуре, немного превышающей температуру кипения чистого спирта (около 82°C), то есть поначалу он был ненасыщенным. По мере выкипания этанола концентрация раствора повышалась и при температуре кипения приблизительно 107°C начали образовываться кристаллы иглообразной формы. Нагревание продолжалось до 115°C , при этой температуре ампула выдерживалась до полного исчезновения жидкой фазы. По массе оставшегося в полученном веществе этанола была определена брутто-формула образовавшегося продукта — $\text{CaCl}_2 \cdot 0,8\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, что близко к составу моноэтанолсольвата. Этот продукт представляет собой спекшееся, плотное вещество, которое полностью растворялось в воде с образованием совершенно прозрачного раствора.

Таким образом, эти опыты показали, что, во-первых, при температурах около 115°C высшие этанолсольваты CaCl_2 (три- и дипроизводные) уже разлагаются (при атмосферном давлении); во-вторых, полученный таким путем моноэтанолсольват не очень удобен для дальнейших исследований, так как требуется его измельчение

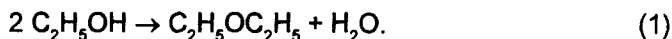
в сухом боксе. Поэтому для изучения термической устойчивости и давления разложения моноэтанолсольвата необходимо было разработать метод его синтеза, при котором не образовывалось бы спекшегося вещества, образующегося при выпаривании раствора.

С этой целью нами были проведены опыты по изучению взаимодействия паров этанола с порошком безводного CaCl_2 при комнатной температуре (около 20°C). Сорбция этанола изучалась проточно-весовым методом. Определенная навеска гидратированного хлорида помещалась в стеклянную ампулу между пробками из стеклоткани, которые препятствовали уносу порошкообразного вещества потоком газа. Степень заполнения ампул веществом была небольшой, поэтому в процессе сорбции ампула периодически поворачивалась, и вещество хорошо перемешивалось. Масса безводной соли рассчитывалась по исходной навеске гидрата с учетом потери массы при его обезвоживании. Скорость потока осушенного воздуха составляла около 50 мл/мин., а парциальное давление этанола в этом потоке – около 40 мм рт. ст.

Взвешивая измерительную ампулу через определенные промежутки времени, мы смогли построить кинетические кривые сорбции паров спирта и определить состав образующегося этанолсольвата. За время 20 часов был достигнут состав комплекса, соответствующий формуле $\text{CaCl}_2 \cdot 3\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. При дальнейшем пропускании паров этанола образовывался насыщенный раствор этого комплекса в спирте, количество которого со временем постепенно увеличивалось. Эти кривые не имели никаких особенностей (площадок или изгибов), которые позволили бы предположить образование, в качестве промежуточных продуктов, низших этанолсольватов (моно- или ди-), равно как и высшего триэтанолсольвата. Таким образом, такой метод синтеза не позволяет получить комплекс определенного состава, однако его удобно использовать для получения образцов CaCl_2 с определенным, небольшим количеством этанола. Такие образцы сохраняют структуру исходного порошка и удобны для проведения различных физико-химических исследований. Как уже отмечалось выше, при нагревании триэтанолсольвата такие образцы не могут быть получены вследствие плавления вещества и его последующего спекания. В этом случае выделение спирта сильно замедляется и происходит неравномерно по объему вещества, поэтому такие препараты могут содержать смесь всех возможных форм комплексов.

Такое поведение образцов проявилось и при их дериватографическом исследовании (методика описана в работе [15]). На дериватограммах, имеющих сложный характер, фиксируется несколько четких эндотермических эффектов – плавление вещества, иногда, по-видимому, инконгруэнтное, испарение спирта из насыщенного раствора, термическая диссоциация двух или трех химических соединений (при давлении 750 мм рт. ст.). Температуры и соотношения пиков для этих процессов сильно зависят от предистории вещества, более уверенно фиксируется только один эффект при температурах $140\text{--}150^\circ\text{C}$ – разложение этанолсольвата, наиболее бедного спиртом (мы предполагаем, что это моноэтанолсольват). В качестве наиболее вероятной величины мы принимаем эту температуру равной 140°C . Для экспериментального подтверждения состава комплекса необходимо было бы провести рентгенофазовое исследование, однако оно осложняется невозможностью или трудностью получения низших этанолсольватов CaCl_2 в чистом виде. В этом отношении методы, основанные на исследовании равновесий, имеют большое преимущество – для них часто не требуется получение чистых препаратов.

Интересно отметить, что после окончания дериватографических опытов из ампулы иногда отчетливо слышался эфирный запах – это указывает на то, что в наших условиях имеется возможность химического превращения спирта в диэтиловый эфир:



Такого типа реакция известна – она используется для получения эфира путем химического отнятия воды от этанола с помощью таких водо-отнимающих средств, как концентрированная серная и фосфорная кислоты (в других условиях при этом получается этилен). Однако способность этанола к такой реакции при использовании безводного хлористого кальция или других осушителей ниже, вроде бы, не отмечалась.

Возможность такого процесса сильно осложняет стоящую перед нами задачу измерения давления термической диссоциации таких комплексов, поскольку в газовой фазе могут находиться два вещества, и разделить общее измеряемое давление на парциальные достаточно сложно. Его необходимо также учитывать и в процессах получения безводного спирта – это также нигде не отмечается. Поэтому нами проведены точные термодинамические расчеты (с учетом теплоемкости) равновесия реакции (1) для случая, когда все компоненты находятся в газовой фазе. Результаты этих расчетов представлены на рис.2 (для этой реакции $\Delta H^{\circ}_{298} = -24420$ Дж, $\Delta S^{\circ}_{298} = -31,37$ Дж/К).

Видно, что равновесие этой реакции в наших условиях сильно смещено вправо. Поэтому, действительно, этанол термодинамически неустойчив по отношению к такому процессу, а в присутствии даже несильных осушителей его устойчивость снижается еще в большей степени. Таким образом, этанол является одним из примеров термодинамически неустойчивых веществ, которые находятся в метастабильном, кажущемся устойчивым состоянии за счет малой скорости его разложения.

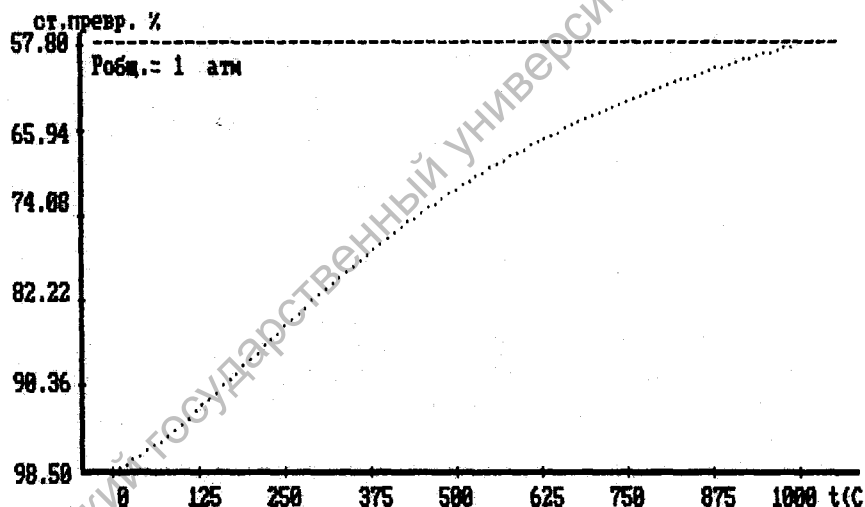
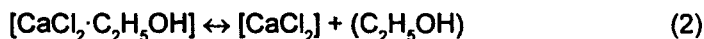


Рис. 2. Зависимость степени превращения этанола в эфир для реакции (1) от температуры (все вещества – в газовой фазе)

Для измерения давления разложения моноэтанолсольвата по реакции



статические методы неприменимы вследствие разложения этанола по реакции (1). Поэтому нами разработана и создана установка для измерения этого равновесия методом газового насыщения с использованием газового хроматографа. В качестве газа-носителя использовался чистый гелий, в качестве детектора – катарометр. Прибор работал в режиме непрерывного пропускания газа через катарометр в процессе его анализа. Чувствительность прибора была достаточно высокой, она составила 26,55 мм шкалы на 1 мм рт. ст. этанола (при чувствительности детектора 1/4).

В этих опытах очень четко почувствовалось химическое разложение этанола по уравнению (1) – измерения для CaCl_2 могли быть выполнены лишь при самых низких давлениях и при минимальном содержании этанола в сосуде с CaCl_2 . Были получены следующие величины давления разложения моноэтанолсольвата CaCl_2 (мм рт. ст.): $24,8^\circ\text{C} - 0,41$; $35,3^\circ\text{C} - 1,02$; $43,5^\circ\text{C} - 1,97$; $52,7^\circ\text{C} - 4,46$. Эти значения почти на порядок ниже величин, найденных в работе [2]. Это естественно, поскольку в этой работе измерялось давление разложения высшего этанолсольвата, а мы измеряли давление разложения низшего комплекса.

В результате термодинамической обработки этих данных совместно с приведенной выше температурой разложения при давлении 750 мм рт. ст. были получены следующие результаты:

$$\ln P/P_0 \text{ (атм)} = 19,436 - 8030/T \text{ (рис. 3).} \quad (3)$$

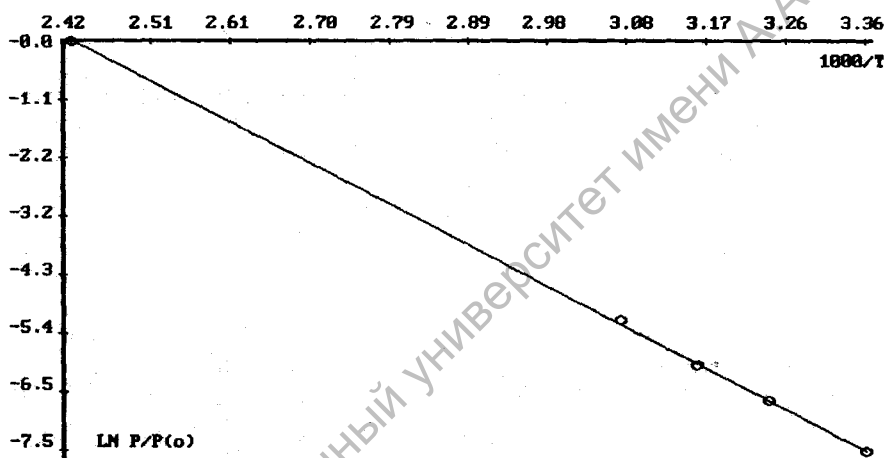


Рис. 3. Зависимость $\ln P/P_0 - 1000/T$ для реакции (2)

По этому уравнению были получены следующие величины энтальпии и энтропии процесса (2): $\Delta H_{298}^0 = 66,8$ кДж/моль, $\Delta S_{298}^0 = 161,6$ Дж/моль·К. Используя данные справочника [17], впервые получаем стандартные термодинамические характеристики моноэтанолсольвата CaCl_2 : $\Delta_f H_{298}^0 = -1139,6$ кДж/моль, $S_{298}^0 = 107,8$ Дж/моль·К.

Найденная величина ΔS_{298}^0 реакции (2) заметно превышает полученную ранее [16] величину $\Delta S_{298}^0 = 146,8$ Дж/моль·К для однотипных процессов с участием паров воды и аммиака. Это может свидетельствовать либо о наличии заметных погрешностей в найденной величине температуры разложения при давлении 1 атм, либо о неприменимости сформулированного в [16] правила постоянства энтропии в случае более сложных лигандов. В любом случае необходимы дальнейшие исследования этого интересного явления.

ЛИТЕРАТУРА

1. Меншуткин Б.Н. О некоторых молекулярных соединениях хлористого кальция // J. Russ. Ges. (Chem.) 38, 1010-1036 (1906)
2. Bonnell D. G. R., Jones W. J. The Dissociation Pressures of Alcoholates. // J. Chem. Soc., 1926, p. 321-328.
3. Gmelins Handbuch der Anorg. Chem, 8 Auflage, System - Nummer 28, Calcium, Teil B - Lieferung 1, 1956, s. 524-538.

4. *Mellor J. W.* A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry. V. 8, 1947, p. 944.
5. Термические константы веществ: Справочник в 10 вып. / Отв. ред. *В. П. Глушко*. – М.: Изд-во ВИНТИ АН СССР, 1965 – 1982. – Вып. 9. – 1979. – 574 с.
6. *Поляченко О.Г., Поляченко Л.Д., Супонеева Т.М., Пахоменко А.Н.* О методах определения стехиометрического состава хлоридов металлов и их гидратов // Веснік МДУ імя А.А. Куляшова. – 2002. – № 4. – С. 95-102.
7. *Берлин А.Я.* Техника лабораторных работ в органической химии. – М.: Химия, 1973. – 366 с.
8. *Воскресенский П.И.* Техника лабораторных работ. – М.: Химия, 1973. – 717 с.
9. *Гордон А.* Спутник химика. – New York, 1972. – 541 с.
10. *Климовский Д.Н., Смирнов В.А., Стабников В.Н.* Технология спирта. – М.: Пищевая промышленность, 1967. – 452 с.
11. *Моррисон Р., Бойд Р.* Органическая химия. – М.: Мир, 1974. – 113 с.
12. *Физер Л., Физер М.* Органическая химия. – М.: Химия, 1970. – 688 с.
13. *Петров А.А.* и др. Органическая химия. – М.: Высшая школа, 1965. – 599 с.
14. *Стабников В.Н.* Перегонка и ректификация этилового спирта. – М.: Пищевая промышленность, 1969. – 456 с.
15. *Поляченко О.Г., Поляченко Л.Д., Дудкина Е.Н., Рожкова Т.М., Земцова Е.Г.* Дегидратация и взаимодействие с аммиаком хлоридов меди, кобальта и никеля // Веснік МДУ імя А.А. Куляшова. – 2000. – № 2-3(6). – С. 90-98.
16. *Поляченко О.Г., Поляченко Л.Д.* Некоторые закономерности в термодинамике процессов термического разложения гидратов и аммиакатов солей металлов // Веснік МДУ імя А.А. Куляшова. – 2001. – № 2-3(9). – С. 126-132.
17. Термические константы веществ: Справочник в 10 вып. / Отв. ред. *В.П. Глушко* и др. – М.: Изд-во ВИНТИ АН СССР, 1965 – 1982. – Вып. 1-10.

SUMMARY

New experimental results were obtained regarding to the conditions of synthesis and thermal stability of coordinative compounds, formed by calcium chloride with alcohol. Dissociation pressure of alcohol monosolvate was measured using the method of gas saturation, partial pressure of alcohol being measured chromatographically. Values of enthalpy and entropy of the thermal dissociative reaction of this complex were determined, and its standard thermodynamic properties received.