

Соловьев В. П., Раевский О. А., Зубарева В. Е.

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТАНДАРТНЫХ ЭНТАЛЬПИЙ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ СОЛЕЙ КАЛЬЦИЯ С 18-КРАУН-6 МЕТОДОМ РАСТВОРНОЙ КАЛОРИМЕТРИИ

Известно, что для конденсированных веществ методом растворной калориметрии можно определить энтальпию реакции или стандартную энтальпию образования вещества, измеряя энтальпии растворения в произвольном растворителе последовательно исходных реагентов, а затем в исходном растворителе — продуктов реакции, соблюдая стехиометрию [1, 2].

Настоящая работа посвящена определению по данной схеме стандартных энтальпий реакций  $\text{CaCl}_2$  (тв), и  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  (тв) с 18-краун-6 (I) (тв) с образованием комплексов  $\text{CaCl}_2 \cdot (\text{I})$  (тв) и  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot (\text{I})$  (тв).

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Кристаллогидрат  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  квалификации ч. д. а. с содержанием основного вещества  $> 98,5$  мас. % обезвоживали при 445 К 18—20 ч до постоянного веса [3] и хранили над  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Безводный  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  загружали в герметическую капсулу калориметра ДАК-1-1А в атмосфере сухого  $\text{Ar}$  или в сушильном шкафу при 445—465 К. Кристаллогидрат  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  марки ос. ч 14-1 обезвоживали в потоке сухого  $\text{Ar}$  при 575 К 25—30 ч. Найдено:  $\text{Cl}$  64,02%. Вычислено:  $\text{Cl}$  63,89%.  $\text{CaCl}_2$  в капсулу калориметра загружали, не охлаждая после обезвоживания. Остальные вещества хранили и загружали в капсулы в сухой атмосфере над  $\text{P}_2\text{O}_5$ . (I) фирмы «Fluka AG» содержанием основного вещества 98 мас. % использовали без дополнительной очистки. Измерения были выполнены также с образцом (I), полученным после испарения  $\text{MeCN}$  в вакууме 10 Па из расплава исходного комплекса (I)· $\text{MeCN}$  квалификации ОП2 с содержанием основного вещества 98,65 мас. %.

Выделение комплексов  $\text{CaX}_2 \cdot (\text{I})$  ( $\text{X} = \text{Cl}^-, \text{NO}_3^-$ ) проводили после сливания равных объемов эквимольных растворов  $\text{CaX}_2$  и (I) в этилацетате. Выпавший осадок промывали этилацетатом, эфиром и осушали в «пистолете Фишера» (400 К, 1 кПа). Состав комплексов проверяли элементным анализом.

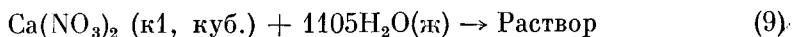
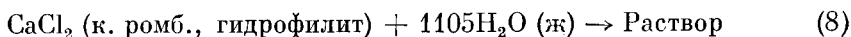
KCl квалификации ос. ч. 5-4 подготавливали по методике [4], прокаливая на воздухе (800 К, 16—20 ч).

Для негигроскопичных KCl и  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot (\text{I})$  измерения выполнены также на калориметре ЛКВ-2107/112. В опытах на калориметре ДАК-1-1А из капсулы выталкивалась чашечка с твердым веществом в герметичную ампулу, заполненную водой. Содержимое ампул в процессе реакции многократно перемешивалось опрокидыванием калориметра на 180°.

Калориметры были проверены по растворению KCl в воде. На приборе ДАК-1-1А энтальпия  $\Delta H_{298}^0$  К ( $\text{KCl} + 500\text{H}_2\text{O}$ )  $18,18 \pm 0,20$ , а на приборе ЛКВ-2107/112-16,96  $\pm 0,15$  кДж/моль против  $17,58 \pm 0,02$  кДж/моль [4]. Эти отклонения пропорциональны теплоте и в приведенные в таблице величины энтальпий внесены соответствующие поправки.

### ОБСУЖДЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты по определению энтальпий комплексообразования солей кальция  $\text{CaX}_2$  ( $\text{X} = \text{Cl}^-, \text{NO}_3^-$ ) с (I) приведены в таблице. Исходя из справочных данных [5], можно определить энтальпии  $\Delta H_{298}^0$  К процессов

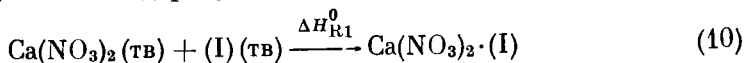


равные  $-79,8 \pm 1,0$  и  $-18,2 \pm 1,2$  кДж/моль соответственно. Энтальпии процессов (1) и (2) (см. таблицу) удовлетворительно согласуются с этими величинами, что подтверждает корректность методик обезвоживания солей и калориметрических.

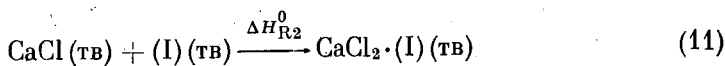
Энтальпии растворения солей кальция, 18-краун-6 (I) и его комплексов с солями Ca в воде при 298,15 К

Процесс	Экспериментальная серия величин $\Delta H_{\text{растворения}}^{\circ}$ кДж/моль	Среднее значение $-\Delta H_{\text{растворения}}^{\circ}$ кДж/моль
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2(\text{тв}) + 1105\text{H}_2\text{O}(\text{ж}) \rightarrow$ раствор А (1)	16,63; 17,61; 17,03; 17,64; 18,30	17,44±0,80
$\text{CaCl}_2(\text{тв}) + 1105\text{H}_2\text{O}(\text{ж}) \rightarrow$ раствор В (2)	77,82; 78,40; 78,71; 79,13	78,51±0,88
Раствор А + (I) (тв) $\rightarrow$ раствор С (3)	24,19; 24,46; 24,59; 24,88	24,53±0,46
Раствор В + (I) (тв) $\rightarrow$ раствор D (4)	23,43; 23,97; 24,22; 24,43	24,02±0,69
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot (\text{I})(\text{тв}) + 1105\text{H}_2\text{O}(\text{ж}) \rightarrow$ раствор С (5)	-9,18; -8,70; -8,78; -9,04; -9,16; -9,32	-9,03±0,22
$\text{CaCl}_2 \cdot (\text{I})(\text{тв}) + 1105\text{H}_2\text{O}(\text{ж}) \rightarrow$ раствор D (6)	34,96; 35,15; 35,23; 35,37	35,18±0,27
(I) (тв) + 1105H <sub>2</sub> O(ж) $\rightarrow$ раствор E (7)	22,00; 22,14; 22,0	22,05±0,20

Комбинируя процессы растворения (1), (3) и (5) в соответствии со схемой [1, 2], определяли стандартную энтальпию реакции



при 298,15 К:  $\Delta H_{\text{R1}}^{\circ} = \Delta H_1^{\circ} + \Delta H_3^{\circ} - \Delta H_5^{\circ} = -51,0 \pm 1,0$  кДж/моль. Процессы растворения (2), (4) и (6) позволяют аналогично определить стандартную энтальпию реакции



при 298,15 К:  $\Delta H_{\text{R2}}^{\circ} = \Delta H_2^{\circ} + \Delta H_4^{\circ} - \Delta H_6^{\circ} = -67,4 \pm 1,2$  кДж/моль.

Данные справочника [5] и таблицы позволяют определить разность в стандартных энтальпиях образования соединений при 298,15 К  $\Delta H_f^{\circ}(\text{CaCl}_2 \cdot (\text{I}), \text{тв}) - \Delta H_f^{\circ}(\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot (\text{I}), \text{тв}) = \Delta H_f^{\circ}(\text{CaCl}_2, \text{к, ромб.}) - \Delta H_f^{\circ}(\text{Ca}(\text{NO}_3)_2, \text{к1, куб.}) + \Delta H_{\text{R2}}^{\circ} - \Delta H_{\text{R1}}^{\circ} = 126,5 \pm 2,2$  кДж/моль. Основной вклад в эту величину вносит разность в энтальпиях образования солей, а не разность в энтальпиях реакций (11) и (10).

Энтальпии комплексообразования  $\text{CaCl}_2$  и  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  с (I) в этаноле при 298,15 К составляют  $-35,48 \pm 0,52$  и  $-21,44 \pm 0,23$  кДж/моль соответственно. Разность между этими величинами  $-14,0 \pm 0,6$  кДж/моль близка к разности  $-16,4 \pm 1,6$  кДж/моль в энтальпиях реакций (11) и (10), т. е. разность в энтальпиях растворения в этаноле комплекса  $\text{CaX}_2 \cdot (\text{I})$  и соли  $\text{CaX}_2$  ( $\text{X} = \text{Cl}^-, \text{NO}_3^-$ ) практически не зависит от природы аниона.

Энтальпия процесса (3) или (4) (см. таблицу) равна сумме

$$\Delta H_{\text{растворения}}^{\circ} = \Delta H^{\circ} + (n_{\text{к}}/n)\Delta H_{\text{R}}^{\circ} \quad (12)$$

где  $\Delta H$  — энтальпия растворения (I) в водном растворе  $\text{CaX}_2$  в отсутствие комплексообразования, приблизительно равная энтальпии растворения (I) в воде (7);  $\Delta H_{\text{R}}^{\circ}$  — энтальпия реакции (I) с  $\text{CaX}_2$  в воде;  $n$  — количество молей растворенного (I);  $n_{\text{к}}$  — количество молей комплекса, образующегося в соответствии с константой реакции. Согласно [6], для комплексообразования  $\text{CaCl}_2$  с (I) в воде логарифм константы реакции  $\lg K(\text{л/моль}) < 0,5$ . Учитывая соотношение (12), процессы (4) и (7), а также результаты [6] по калориметрическому изучению комплексообразования солей Ba и Sr с (I) в воде, указанная величина  $\lg K$  представляется заниженной, по крайней мере в случае образования комплекса  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot (\text{I})$ .

## ВЫВОДЫ

1. Калориметрически определены стандартные энтальпии комплексообразования  $\text{CaCl}_2$  и  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  с 18-краун-6 при 298,15 К.

2. Величины энтальпий растворения в воде нитрата и хлорида кальция, 18-краун-6 и его комплексов с указанными солями позволяют заключить, что в воде наблюдается заметное комплексообразование солей Ca с 18-краун-6.

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Ko H. C.* Inform. Circ. US. Bur. Mines. Albany Res. Cent., 1981, № IC, 8853, p. 166.
2. *Burkinshaw P. M., Mortimer C. T.* Coord. Chem. Rev., 1983, v. 48, p. 101.
3. *Карякин Ю. В., Ангелов И. И.* Чистые химические вещества. 4-е изд. М.: Химия, 1974, с. 148, 149.
4. *Kilday M. V.* J. Res. Nat. Bur. Stand., 1980, v. 85, p. 467.
5. Термические константы веществ. Справочник/ Под ред. Глушко В. П. М.: ВИНТИ, 1979, вып. 9, с. 92, 94, 108, 109.
6. *Izatt R. M., Terry R. E., Haymore B. L., Hansen L. D., Dalley N. K., Avondet A. G., Christensen J. J.* J. Amer. Chem. Soc., 1976, v. 98, p. 7620.

Институт физиологически активных веществ  
Академии наук СССР, Черноголовка  
Институт химии  
Академии наук МССР, Кишинев

Поступило  
21.V.1985