

Раевский О. А., Соловьев В. П., Говоркова Л. В., Внук Е. А.

КАЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ХЛОРИДА И НИТРАТА КАЛЬЦИЯ С 18-КРАУН-6 В ЭТАНОЛЕ ПРИ 298,15 К

При изучении колебательных спектров кристаллических комплексов макроциклических полиэфиров с солями Са обнаружено влияние природы аниона на структуру комплексов [1, 2]. Потенциометрическое изучение взаимодействия солей К с бис(4,4'(5')-трет.бутилбензо)-18-краун-6 в ряде растворителей показало, что анион соли оказывает влияние на константу комплексообразования [3], что может иметь значение для выводов о селективности связывания металлов.

Настоящая работа посвящена определению термодинамических характеристик комплексообразования хлорида и нитрата Са с 18-краун-6 в этаноле.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Теплоты реакций измерялись на калориметре ЛКВ-2107/112 по методике смешения растворов реагентов при 298,15 К. Тепловые эффекты разбавления реагентов определяли по разбавлению исходных растворов растворителем. При концентрациях $\ll 0,025$ моль/л величиной теплоты разбавления 18-краун-6 можно было пренебречь, так как она не превышала 0,2% теплового эффекта за счет комплексообразования.

Кристаллогидрат $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, ч.д.а. с содержанием основного вещества 98,5 мас. % сушили при 445 К 18—20 ч до постоянного веса [4]. Кристаллогидрат $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ марки о.с.ч. 14-1 обезвоживали 25—30 ч в потоке сухого Аг при 575 К. Найдено: Cl 64,02%. CaCl_2 . Вычислено: Cl 63,89%.

18-Краун-6 фирмы «Fluka» с содержанием основного вещества ≥ 98 мас. % хранили над P_2O_5 и использовали без дополнительной очистки. Измерения выполнены также с образцом 18-краун-6, полученным после отгонки CH_3CN в вакууме 10 Па из расплавленного при 315 К комплекса $18\text{K}6 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ с содержанием основного вещества 98,65 мас. %. Отсутствие CH_3CN и воды в 18-краун-6 проверяли по отсутствию в ИК-спектре твердого образца полос νCN 2250, 2293 cm^{-1} и $\nu\text{H}_2\text{O}$ 3470 cm^{-1} .

Этанол марки ректификат осушивали обезвоженным при 480 К CuSO_4 (ч.д.а.) и предварительно прокаленным 50 ч при 540 К молекулярными ситами 3 А и перегоняли.

ОБСУЖДЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты изучения взаимодействия нитрата и хлорида Са с 18-краун-6 в этаноле представлены в таблице, в которой $Q_{\text{эксп}}$ — тепловой эффект реакции в растворе объемом V , $C_{\text{CaX}_2}^0$ ($X = \text{NO}_3^-, \text{Cl}^-$) и $C_{18\text{K}6}^0$ — исходные концентрации реагентов в растворе.

Для определения схемы комплексообразования, энтальпий ΔH_j и констант K_j равновесий минимизировали функционал

$$\Phi = \min_{\Delta H_j, K_j} \sum_{i=1}^N \left(Q_{\text{эксп}, i} - V_i \sum_{j=1}^n \Delta H_j C_{ji} \right)^2 \quad (1)$$

$$j = 1, 2, \dots, n$$

с привлечением программ EQ [5] и FLEXI [6] на языке ФОРТРАН на ЭВМ «Nord-10». Рассматривали пять моделей равновесий с образованием как единственного комплекса с соотношением металл : лиганд, равным 1 : 1, 1 : 2 или 2 : 1, так и смеси двух комплексов 1 : 1 и 1 : 2 или 1 : 1 и 2 : 1. Здесь n — количество образующихся комплексов в растворе; N — число экспериментальных точек; C_{ji} — равновесная концентрация j -го комплекса в i -м растворе объемом V_i . В случае минимизации функционала (1) по программе FLEXI в системе уравнений материального баланса концентрации C_{ji} для каждой i -й экспериментальной точки выражались через равновесные концентрации исходных реагентов C_{bi} и константы K_j .

Ca(NO ₃) ₂ +18-краун-6				CaCl ₂ +18-краун-6			
C _{Ca} ⁰ (NO ₃) ₂	C _{18К6} ⁰	V, мл	-Q _{эксп.} Дж	C _{CaCl₂} ⁰	C _{18К6} ⁰	V, мл	-Q _{эксп.} Дж
моль/л				моль/л			
0,01992	0,03246	6,00	2,588	0,03074	0,01657	6,00	3,508
0,02988	0,02434	4,00	2,090	0,01537	0,03314	6,00	3,341
0,03112	0,01623	6,00	2,086	0,01537	0,07303	6,00	3,269
0,01556	0,02263	6,00	1,988	0,02306	0,02486	4,00	3,150
0,01505	0,01657	6,00	1,972	0,02010	0,02434	4,00	2,802
0,01539	0,01657	6,00	1,912	0,02010	0,01697	4,00	2,315
0,03112	0,01132	6,00	1,443	0,03074	0,00841	6,00	1,790
0,01992	0,04052	6,00	1,336	0,01329	0,01009	5,00	1,766
0,01539	0,00841	6,00	1,097	0,00738	0,00790	6,00	1,519
0,01454	0,01262	4,00	0,978	0,01107	0,01262	4,00	1,515
0,01454	0,02486	4,00	0,973	0,01107	0,02486	4,00	1,504
0,01429	0,02486	4,00	0,945	0,02010	0,00789	4,00	1,082
0,02334	0,00789	4,00	0,663	0,01107	0,05920	4,00	0,849
0,01429	0,00592	4,00	0,501				
0,00515	0,02004	3,00	0,343				
0,00386	0,03006	2,00	0,165				

Указанная система решалась известным методом по программе Нелдера и Мида [6] относительно неизвестных C_{bi} , затем C_{ji} в формуле (1) выражались через константы K_j и найденные величины C_{bi} .

Среди указанных моделей равновесий наилучшее согласие расчетных величин ΔH_j и K_j с экспериментальными данными $Q_{эксп,i}$ определяли по величине фактора Гамильтона [7] и методом анализа остатков [8], строя

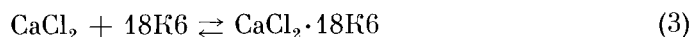
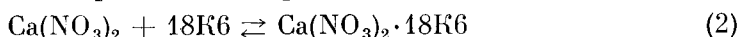
зависимость $(Q_{эксп,i} - Q_i)$ от Q_i , где $Q_i = V_i \sum_{j=1}^n \Delta H_j C_{ji}$.

Во всех случаях наилучшее согласие с экспериментом в пределах относительной погрешности измерения $Q_{эксп,i}$ (1,5%) давала модель взаимодействия с образованием в растворе комплексов 1 : 1.

Получены следующие термодинамические величины взаимодействия в этаноле 18-краун-6 с Ca(NO₃)₂ и CaCl₂ соответственно: $\Delta H = -21,44 \pm 0,23$ и $-35,48 \pm 0,52$ кДж/моль, $\lg K = 5,09 \pm 0,87$ и $4,13 \pm 0,20$, $\Delta S = 25,6 \pm 16,6$ и $-39,9 \pm 4,0$ Дж/моль·К в интервале исходных концентраций реагентов 0,005–0,03 моль/л.

Необходимо отметить, что замена аниона Cl⁻ на NO₃⁻ в соли Са привела к изменению всех термодинамических величин комплексообразования. Влияние аниона на параметры комплексообразования в разбавленных растворах свидетельствует об участии в комплексообразовании аниона соли. Следовательно, при образовании комплексов 1 : 1 в растворе могут находиться следующие молекулы и ионы: CaX₂·18К6, CaX·18К6⁺, Ca·18К6²⁺, CaX₂, CaX⁺, Ca²⁺, X⁻ и 18К6.

Для реакции в этаноле приведенные термодинамические величины можно связать с некоторым вкладом равновесий



Этот вывод согласуется с результатом изучения взаимодействия различных солей К с бис(4,4'(5')трет.бутилбензо)-18-краун-6 в растворах спиртов [3].

Несмотря на существенно меньшее значение $-\Delta H$ взаимодействия нитрата Са по сравнению с хлоридом при одинаковых их концентрациях в этаноле, в значительно больших количествах будет образовываться ком-

плекс $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$. Причиной этого является влияние на константы взаимодействия энтропийного фактора. Так, если в случае реакции с CaCl_2 как ΔH , так и ΔS имеют отрицательные значения (что является типичным для реакций комплексообразования), в случае реакции с $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ значение ΔS положительно. Можно полагать, что основной вклад в различие энтропий этих реакций вносит так называемый статистический фактор, отдающий предпочтение менее симметричным структурам.

ВЫВОДЫ

1. При взаимодействии нитрата и хлорида кальция с 18-краун-6-обнаружено влияние природы аниона на термодинамические характеристики комплексообразования.

2. Хотя значение энтальпии комплексообразования 18-краун-6- с хлоридом кальция в этаноле в полтора раза более отрицательно, чем с нитратом кальция, в последнем случае константа комплексообразования значительно больше вследствие энтропийного фактора.

ЛИТЕРАТУРА

1. Раевский О. А., Голубев Л. В., Зубарева В. Е. // Журн. общ. химии. 1984. Т. 54. С. 2764.
2. Зубарева В. Е., Трепалин С. В., Завельский В. О., Батыр Д. Г., Раевский О. А. В кн.: Тезисы II Всесоюз. конф. по химии макроциклов. Одесса: АН СССР, АН УССР, 1984. С. 79.
3. Chantooni M. K., Kolthoff I. M., Roland G. // Austral. J. Chem. 1983. V. 36. P. 1753.
4. Карякин Ю. В., Ангелов И. И. Чистые химические вещества. М.: Химия, 1974. С. 148, 149.
5. Новиков В. П., Раевский О. А. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1983. С. 1336.
6. Химмельблау Д. М. Прикладное нелинейное программирование / Пер. с англ. М.: Мир, 1975. С. 448.
7. Хартли Ф., Бергес К., Оллок Р. Равновесия в растворах / Пер. с англ. М.: Мир, 1983. С. 86, 87.
8. Себер Дж. Линейный регрессионный анализ / Пер. с англ. М.: Мир, 1980. С. 160—163.