

А. Ф. КАНУСТИНСКИЙ и В. А. СОЛОХИН

ТЕРМОХИМИЯ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Сообщение IV

СИНТЕЗ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕПЛОТЫ ОБРАЗОВАНИЯ ДИАЦЕТОНАТА ХЛОРИСТОГО КОБАЛЬТА

Одним из наиболее типичных комплексообразователей, при исследовании соединений которого был установлен ряд закономерностей координационной теории, является кобальт. Это позволяет надеяться на плодотворность разработки теории комплексных соединений в свете учения об энергии с использованием широкого фактического термохимического материала, относящегося к комплексным соединениям этого иона. Несмотря на то, что большое число таких соединений изучено и критически обсуждено и систематизировано в монографии К. Б. Якимирского [1], пробелы в этой области весьма значительны, что и побудило одного из нас, совместно с Б. М. Якушевским, предпринять соответствующую работу [2].

Мы хотели изучить комплексообразование хлористого кобальта с большими органическими молекулами и, в первую очередь, с таким хорошо известным веществом как ацетон. Это представляет тем больший интерес, что эти комплексные соединения вообще изучены плохо, и само их существование нередко вызывает сомнения.

СИНТЕЗ ДИАЦЕТОНАТА ХЛОРИСТОГО КОБАЛЬТА

Хорошо известно, что хлористый кобальт в ацетоне при полном отсутствии влаги легко образует пересыщенный раствор, который можно упарить чуть ли не досуха без выделения твердой фазы [3].

Повторяя эти опыты при соблюдении условия медленного и постепенного удаления избыточного ацетона, мы наблюдали наступление момента, когда вся жидкая фаза сразу превращается в твердое состояние — синие игольчатые кристаллы. Предположив, что эти хорошо образованные кристаллы и являются по составу ацетонатами, мы поставили специальные опыты для выделения и изучения этих веществ. В результате оказалось возможным предложить следующий путь приготовления ацетоната. Безводный хлористый кобальт готовят по способу, предложенному В. Пытылицыным [4], а именно ч. д. а. $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ двукратно перекристаллизовывают и нагревают в течение 12 час. в сушильном шкафу при $140\text{--}150^\circ$ до постоянного веса. Полученный CoCl_2 совершенно сухой, но зато содержит небольшое количество нерастворимого остатка.

Для калориметрических опытов необходимо было иметь CoCl_2 , хорошо и без остатка растворяющийся и в воде и в ацетоне. Для получения такого исходного препарата приготовленный х. ч. сухой CoCl_2 растворяют

в тщательно осушенном ацетоне, раствор фильтруют через шоттовскую воронку в ампулу, присоединяемую затем к вакуумной установке. Откачку ацетона проводят при температуре более высокой, чем температура диссоциации диацетоната, а именно при 50—60°, и приблизительно через час после начала нагрева можно было определить полноту ухода ацетона. Полученный препарат хорошо и без остатка растворяется и в воде и в ацетоне. Его вес находят по разности в весе пустой ампулы и содержащей вещество. Ампулу запаивают и помещают в описываемом ниже приспособлении в калориметр.

Для опытов необходим свежеперегнанный ацетон, полностью обезвоженный. Присутствие ничтожных количеств влаги делает его непригодным ни для синтетических опытов, ни для последующих калориметрических определений. Приготовленный из такого ацетона насыщенный раствор безводного хлористого кобальта фильтруют в атмосфере сухого воздуха через шоттовскую воронку с стеклянным фильтром 4 в стеклянную, предварительно взвешенную ампулу, емкостью в 15—20 мл. Ацетонаты кобальта вообще неустойчивы и легко разлагаются при нагревании, что, по нашим наблюдениям и по наблюдениям других авторов [5], происходит уже при 19—20°. Поэтому следует принимать специальные меры предосторожности, чтобы получаемое вещество не нагревалось выше 18°. Через ряд осушительных склянок ампула соединялась с водоструйным насосом. Медленное испарение ацетона при постоянной откачке осуществлялось до того момента, когда наступала кристаллизация, после чего ампулу (без отключения от насоса) немедленно запаивают и взвешивают.

Для определения состава полученных синих игольчатых кристаллов ампулу вскрывают и помещают в сушильный шкаф. Сушку ведут при 100° до постоянного веса. По разности в весе рассчитывают количество ацетона в молях на 1 моль CoCl_2 . Приводим в качестве примера расчет данных анализа полученной твердой фазы.

Вес ампулы с ацетонатом	9,9046 г	Вес ампулы с CoCl_2	9,5486 г
Вес пустой ампулы	9,1372 г	Вес пустой ампулы	9,1372 г
Вес ацетоната	0,7674 г	Вес CoCl_2	0,4114 г

Число молей ацетона (n), связанных с молем CoCl_2 :

$$n = \frac{(0,7674 - 0,4114) \cdot 129,89}{0,4114 \cdot 58,05} = 1,93$$

где 129,89 и 58,05 — молекулярные веса хлористого кобальта и ацетона. Данные анализов для произведенных нами опытов представлены в табл. 1.

Таблица 1

Сводка анализов ацетонатов хлористого кобальта

№ опыта	Вес		Количество ацетона в ацетонате	n
	ацетоната	CoCl_2		
г				
1	0,7674	0,4114	0,3560	1,93
2	0,8128	0,4342	0,3786	1,95
3	1,0711	0,5765	0,4946	1,91
4	1,1137	0,5836	0,5301	2,02
5	0,6214	0,3304	0,2910	1,97
6	1,3400	0,7040	0,6360	2,02

Из последней графы этой таблицы видно, что колебания около цифры 2 невелики.

По составу синие игольчатые кристаллы отвечают диацетонату хлористого кобальта



Это вещество получено нами впервые.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕПЛОТЫ ОБРАЗОВАНИЯ ДИАЦЕТОНАТА ХЛОРИСТОГО КОБАЛЬТА

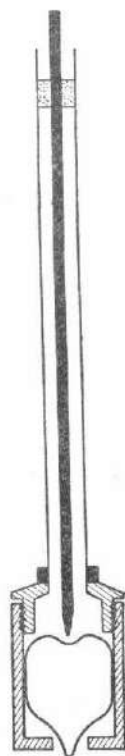
Определение теплоты образования полученного нами комплексного соединения производилось путем измерения теплот растворения в воде.

Калориметрическая методика была, в основных чертах, такой же, как и в работе [6]. Особенности же опытов будут нами указаны ниже.

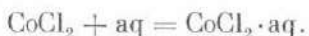
Чтобы не произошло разложения ацетоната, измерения проводили при температуре 18°. Для термостатирования служила оболочка Бозе. Температуру измеряли термометром Бекмана при помощи катетометра с точностью до $\pm 0,001^\circ$. Тепловое число устанавливали потенциометрически. Электроизмерительные приборы, секундомер и термометр паспортизованы ВИМС. Для поддержки и раздавливания ампулы с веществом применяли следующее приспособление (фиг. 1). Нижняя часть, погружаемая в калориметрическую жидкость, представляет собою латунный цилиндр с вырезами в стенках и в дне. В него вставляли ампулу. Верхняя часть — это навинчивающаяся на цилиндр латунная крышка с эбонитовой трубкой. Внутри трубки закрепляли на резине стеклянную палочку, доходившую до ампулы и служившую для раздавливания последней.

Главный период длился 4—5 мин.; подъем температуры составлял около 0,500°. Поправку на радиацию вводили по формуле Реньо—Пфаундлера—Усова. В калориметрический стакан помещали около 500 мл жидкости.

Для вычисления теплоты образования (см. ниже) необходимо знать теплоту растворения хлористого кобальта в воде. Эту величину определяли еще Томсен [7] и другие исследователи, и ее значение не возбуждает в литературе каких-либо дискуссий [8]. Однако, поскольку мы пользуемся расчетом по разности теплот растворения, необходимо было повторно определить и эту величину, чтобы сопоставления всех тепловых эффектов относились к одним и тем же условиям, а измерения производились одним и тем же методом и на одних и тех же препаратах. Этим повышалась точность работы, вообще говоря, невысокая из-за относительно малых подъемов температуры, наблюдающихся в этих случаях. Полученные нами данные по теплотам растворения хлористого кобальта в воде



Приспособление для поддержания и раздавливания ампулы с навеской



приведены в табл. 2.

Таблица 2

Результаты измерений теплоты растворения безводного хлористого кобальта в воде при 18°

№ опыта	Вес		Исправленный подъем температуры в опыте, Δt_1	Исправленный подъем температуры в определении водного числа, Δt_2	Водное число, кал	Теплота растворения CoCl_2 , ккал/моль
	CoCl_2	воды				
	г					
1	1,9267	500	0,544	0,515	503,2	18,5
2	2,2926	500	0,576	0,457	522,7	18,6
3	2,1054	500	0,568	0,564	517,6	18,3
						Среднее: 18,5 ± 0,2

Полученные нами теплоты растворения CoCl_2 в воде хорошо согласуются с опубликованными недавно данными 18,6 ± 0,3 ккал [9].

Результаты термохимического изучения диацетоната приведены в табл. 3.

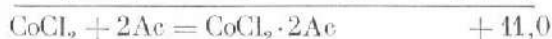
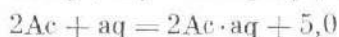
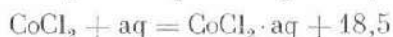
Таблица 3

Результаты измерений теплоты растворения диацетоната хлористого кобальта в воде при 18°

№ опыта	Вес		Исправленный подъем температуры в опыте Δt_1	Исправленный подъем температуры в определении водного числа Δt_2	Введено тепла в калориметр, кал	Тепловой эквивалент системы, кал	Теплота растворения, ккал/моль
	диацетоната	воды					
	г						
1	2,7902	500	0,315	0,575	302,0	524	14,6
2	4,4894	500	0,483	0,505	278,4	551	14,5
3	4,0624	500	0,439	0,460	250,5	544	14,4
4	2,5894	500	0,248	0,469	305,0	615	14,5
5	2,6063	500	0,289	0,556	301,4	542	14,8
6	3,1913	500	0,368	0,540	279,9	518	14,7
7	3,7143	500	0,403	0,413	223,2	540	14,4
						Среднее: 14,5 ± 0,5	

Для окончательных расчетов необходимо знать теплоты смешения ацетона (Ac) с водой (aq) и водного раствора хлористого кобальта с водным же раствором ацетона, разумеется, каждый раз тех же концентраций, которые были использованы в наших опытах. Обе эти величины малы. Первая из них (5 ккал) есть в литературе [10]. Вторая была определена нами путем, аналогичным описанному выше; она еще меньше и составляет лишь 2,0 ккал. Пользуясь этими величинами, можно рассчитать теплоту образования диацетоната хлористого кобальта в кило-

калориях на моль при 18°; практически ввиду малости температурного коэффициента эта же величина может быть принята равной ΔH_{298} .



или же $\Delta H_{298} = -11,0$ ккал/моль

Интересно было бы сравнить теплоту образования диацетоната хлористого кобальта с теплотой образования соединения того же хлорида с двумя молекулами, близкого по величине, молекулярному весу и по характеру органического вещества. Таким веществом является спирт, образующий диэтанолат хлористого кобальта. Еще в 1934 г. его исследовали Хибер и Вернер [11], нашедшие $\Delta H_{298} = -11,04$ ккал/моль— величину, весьма близкую к измеренной нами. Можно поэтому думать, что и строение и химическая природа синтезированного нами диацетоната хлористого кобальта и диэтанолата хлористого кобальта, изученного Хибером и Вернером, весьма близки между собой.

ВЫВОДЫ

1. Результаты наших измерений теплоты растворения CoCl_2 в воде (18,5) подтверждают данные, опубликованные Катциным и Ферраро (18,6 ккал).
2. Синтезирован кристаллический диацетонат хлористого кобальта $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{COCH}_3$.
3. Определена теплота образования этого комплексного соединения из ацетона и безводного хлористого кобальта при 18° $\Delta H = -11,0$ ккал/моль.

Поступило в редакцию
21 июля 1954.

Московский химико-технологический
институт им. Д. И. Менделеева

ЛИТЕРАТУРА

1. К. Б. Яцимирский. Термохимия комплексных соединений. М., Изд-во АН СССР, 1952.
2. А. Ф. Капустинский и Б. М. Якушевский. Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, 1952, вып. 27, 152.
3. S. Laszewski. Ber., 1894, 27, 2287.
4. В. Потылицын. ЖРФХО, 1884, 11, 1, 206.
5. W. Bell, C. Rowlands, J. Bamford, W. Thomas, W. Jones. J. Chem. Soc. (London), 1928, 1930.
6. А. Ф. Капустинский и В. Р. Клокман. Изв. АН СССР, ОХН, 1934, 4, 259.
7. J. Thomsen. Thermochemische Untersuchungen. Leipzig, 1883.
8. Э. В. Брицке, А. Ф. Капустинский, Л. М. Шамоцкий, Б. К. Веселовский, Л. Г. Ченцова и Б. И. Анваер. Термические константы неорганических веществ. М., Изд-во АН СССР, 1949.
9. L. Katzin, J. Ferraro. J. Am. Chem. Soc., 1953, 75, 3821.
10. Техническая энциклопедия. Справочник, физ. хим. и технолог. величины. М.—Л., ОГИЗ, 1931, т. 7, стр. 342.
11. W. Nieber, Woerner. Z. Elektrochem., 1934, 40, 257.